

CONTAMINANTES VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS PLÁSTICAS: DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Maria Teresa de Alvarenga Freire*

Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, CP 23, 13635-900 Pirassununga – SP, Brasil

Carla Beatriz Grespan Bottoli

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas – SP, Brasil

Samanta Fabris e Felix Guillermo Reyes Reyes

Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, CP 6121, 13083-970 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 30/3/07; aceito em 20/9/07; publicado na web em 1/9/08

VOLATILE ORGANIC CONTAMINANTS FROM PLASTIC PACKAGING: DEVELOPMENT AND VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS. Plastic packaging materials intended for use in food packaging is an area of great interest from the scientific and economic point of view due to the irreversible internationalization and globalization process of food products. Nevertheless, a debate related to food safety aspects has emerged within the scientific community. Therefore, the development of analytical methods that allow identifying and quantifying chemical substances of toxicological potential in the packaging is considered essential. This article focuses on the main analytical methods, including validation parameters, as well as extraction and quantification techniques for determination of volatile organic compounds from food packaging materials.

Keywords: plastic packaging; volatiles; analytical methods.

INTRODUÇÃO

Um dos alvos mais importantes da indústria moderna de alimentos é satisfazer as demandas do consumidor pela oferta de produtos diversificados e de alta qualidade. Este alvo seria inatingível sem o uso de embalagens, tanto que a indústria de alimentos é a sua maior usuária final, contando com 35% da indústria global de embalagem, proporcionando ao mercado consumidor alimentos seguros, de alta funcionalidade e praticidade. Dentre os vários aspectos que demonstram a importância da embalagem, destaca-se a crescente internacionalização e globalização dos negócios que têm impulsionado muitas empresas a reconsiderar os fatores que contribuem para alcançar maior vantagem competitiva. Uma embalagem inovadora pode mudar a percepção e criar uma nova posição de marketing. Desta forma, verifica-se que a embalagem constitui-se de um negócio atrativo ao mundo industrializado e vem se tornando mais participativa em vários âmbitos, incluindo aqueles relacionados à logística. Este potencial de crescimento deve-se também a outros fatores, tais como os novos estilos de vida e de residências e consumidores ávidos por conveniência.¹

Com relação a seus aspectos técnicos, a embalagem deve conter, preservar e proteger o produto, além de comunicar-se com o consumidor proporcionando detalhes sobre o conteúdo, tais como preço, capacidade, ingredientes, valor nutricional, instruções de uso e data de validade. Neste contexto, ressalta-se o uso das embalagens plásticas que têm crescido continuamente devido ao seu baixo peso e excelentes propriedades de barreira, proporcionando maior vida útil e distribuição a longas distâncias. A possibilidade de combinação com outros materiais associada ao desenvolvimento de tecnologias de acondicionamento cria oportunidades de aplicações muito diversificadas, favorecendo a expansão do uso de plásticos para praticamente

todos os tipos de alimentos industrializados.^{2,3}

Apesar da tão bem aceita conveniência oferecida pelos sistemas de embalagem plástica, muitas discussões têm emergido devido às questões de segurança alimentar e a impactos ambientais crescentes causados por estes materiais. O consumidor atual, mais informado e consciente sobre questões de saúde impulsiona o interesse das comunidades científicas e legislativas sobre questões de migração de componentes de embalagens para os alimentos.

Com relação aos aspectos relacionados à redução de impactos ambientais causados pelas embalagens plásticas, medidas legais têm sido implementadas mundialmente, incluindo estudos que viabilizem a utilização de materiais reciclados para contato com alimentos. O objetivo da reciclagem é permitir que resíduos provenientes de materiais de embalagem entrem novamente na cadeia produtiva, desta forma reduzindo a quantidade de material pós-consumo destinado às diferentes formas de disposição, tais como encaminhamento aos aterros sanitários e à incineração. Além disso, devido à conscientização ambiental, há uma tendência no uso de embalagens ecologicamente corretas, redução na quantidade ou tamanho de embalagem, uso de materiais recicláveis e reutilizáveis.²

CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS POR EMBALAGENS PLÁSTICAS

Atualmente, há disponível no mercado mais de 30 diferentes tipos de plásticos, sendo que, diferentes tipos de aditivos são incorporados no processo de transformação destes plásticos, proporcionando melhor desempenho no processamento e nas características finais das embalagens. Alguns exemplos de aditivos incluem antioxidantes, estabilizantes, lubrificantes, agentes anti-estáticos e agentes anti-bloqueio. Compostos reativos como monômeros, substâncias de partida para a produção de polímeros e oligômeros de baixa massa molar também

*e-mail: freiremt@usp.br

estão presentes nos materiais de embalagem plástica, geralmente em concentrações baixas tidos como residuais.⁴⁻⁶ Alguns exemplos incluem estireno, cloreto de vinila, caprolactama. Além dos aditivos e monômeros residuais presentes nos materiais de embalagem, outros compostos químicos podem estar presentes, tais como produtos de degradação de polímeros e aditivos formados durante o processo de transformação, solventes residuais provenientes de tintas de impressão e outros resíduos químicos empregados no processamento do material de embalagem. Alguns produtos de decomposição de polímeros incluem benzeno e alquilbenzeno além de outros compostos voláteis, como cetonas e aldeídos. Assim torna-se bastante claro que embalagens plásticas não são inertes, já que todas estas substâncias se encontram dispersas na matriz polimérica que entrará em contato direto com os alimentos e podem se tornar contaminantes se transferidas aos produtos acondicionados por processos conhecidos por migração.⁵⁻⁷

O termo migração geralmente é descrito como um processo de difusão, que pode ser fortemente influenciado pelas interações entre componentes do alimento e o material de embalagem.⁸ Estas interações podem afetar não somente as propriedades sensoriais dos alimentos acondicionados, como também podem alterar substancialmente as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos alimentos e do material de embalagem. Os fatores que afetam a migração de contaminantes de embalagem incluem a difusão da substância na matriz polimérica, sua solvatação na interface polímero-alimento, sua dispersão na matriz alimentícia, tempo e temperatura de contato. Por outro lado, componentes dos alimentos, particularmente gorduras, podem ser transferidos aos plásticos, tais como PE (polietileno) ou PP (polipropileno), aumentando consideravelmente a mobilidade dos componentes dispersos na matriz polimérica, portanto, acentuando a migração de agentes químicos ao alimento contido na embalagem.⁷

A migração é considerada assunto de saúde pública. Por este motivo, muitos sistemas de legislação têm buscado políticas de harmonização, onde as regulamentações ocorrem principalmente por meio de listas positivas, ou seja, listas de substâncias autorizadas e suas restrições de uso.⁸

Apesar da existência de modelos matemáticos que buscam a avaliação e a predição da migração, é importante esclarecer que sua avaliação por meio de análises químicas é insubstituível, tanto para alimentos como para material de embalagem.⁷

Com relação à utilização de embalagens recicladas, deve-se assegurar que o material recuperado tenha pureza suficiente para o contato com alimentos, e que atenda às mesmas especificações existentes para o material virgem. O principal problema para o aproveitamento de reciclados na fabricação de embalagens para contato com alimentos relaciona-se à capacidade do material polimérico em absorver compostos químicos.^{9,10} Estes compostos podem ser originados dos alimentos acondicionados, como por exemplo, componentes de sucos de frutas como laranja e maçã,⁹⁻¹² dos adesivos (polietileno e cola) usados como rótulo, das más condições de armazenagem da embalagem pós-consumo (contaminação por óleos, graxas, resíduos orgânicos e do próprio solo) e do mau uso da embalagem pelo consumidor antes do descarte (gasolina, defensivos agrícolas, inseticidas e raticidas, detergentes, desinfetantes e desodorizantes).¹³ Todos esses compostos têm sido relatados como contaminantes, especialmente em embalagens PET (politereftalato de etila) pós-consumo.¹³⁻¹⁵

Diversos métodos têm sido propostos para o tratamento de reciclados com enfoque nas preocupações relacionadas aos resíduos de contaminantes que podem estar presentes nos materiais pós-consumo. Alguns aspectos envolvem a obtenção de informação sobre a procedência do material pós-consumo, processos de seleção de materiais, tecnologias de descontaminação, obtenção de informação sobre os níveis de contaminação em plásticos pós-consumo antes e após os processos de descontaminação.^{2,16,17}

Devido a estas questões, há uma preferência no uso de reciclados pós-industriais, ou seja, materiais não aproveitados que permaneceram na indústria transformadora e que não tiveram contato com o produto a ser acondicionado, não foram expostos aos sistemas convencionais de disposição de resíduos e que, portanto, não apresentam as contaminações esperadas para materiais pós-consumo.

Alguns estudos têm buscado o desenvolvimento de tecnologias de descontaminação de reciclados pós-consumo a fim de obterem materiais de alta qualidade. A tecnologia de aplicação mais conhecida para reciclados pós-consumo destinados a contato com alimentos são as chamadas barreiras funcionais, atualmente aprovadas no Brasil somente para PET, constituídas de um sistema multicamada com o reciclado de PET presente na camada intermediária. Desta maneira, não há o contato direto do reciclado com o alimento, reduzindo a possibilidade de migração de contaminantes residuais do material pós-consumo para o produto alimentício.¹⁸

Com base nas argumentações apresentadas, verifica-se que o desenvolvimento de métodos analíticos se torna fundamental para a obtenção de dados confiáveis que permitirão a correta identificação e quantificação de contaminantes de embalagens. As informações alcançadas, por sua vez, são essenciais para dar suporte aos órgãos reguladores não somente para decisões de aprovação de uso de materiais virgens e reciclados, aprovação de novos aditivos, como também para o gerenciamento do risco à saúde do consumidor.

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS PLÁSTICAS

Conceitualmente, o desenvolvimento de odores e sabores estranhos em alimentos está associado a processos de permeação de substâncias provenientes do meio ambiente para o interior da embalagem, enquanto que a contaminação de produtos por componentes de potencial tóxico provenientes do material de embalagem é decorrente de processos de migração.^{19,20} Por outro lado, componentes de alimentos quando transferidos ao material de embalagem podem permanecer absorvidos. Este processo pode ocasionar depreciação de qualidade do produto, principalmente pela perda de aroma. Esta ocorrência específica também é de grande importância para situações de reciclagem quando há intenção de uso do material pós-consumo em aplicações para contato com alimentos, pois compostos absorvidos no primeiro uso passam a ser considerados contaminantes, podendo ser transferidos ao conteúdo da embalagem por migração.

Por conseguinte, os fatores que envolvem o desenvolvimento de métodos analíticos se baseiam nos fenômenos de transferência de massa envolvidos, tipos de alimentos acondicionados, condições de estocagem do produto e condições de uso da embalagem. Quando procedimentos de reciclagem são empregados, consideram-se também os aspectos de manejo da embalagem pós-consumo antes do descarte, procedimentos de disposição, procedimentos de descontaminação e processos específicos de transformação.

Na prática, devido às dificuldades analíticas encontradas em análises sistemáticas realizadas com alimentos, uma grande parte dos estudos realizados é efetuada com simulantes de alimentos, constituídos por soluções cujo comportamento é representativo para o alimento em estudo.^{6,8} Para isso, é usada a classificação de alimentos segundo a legislação brasileira, na qual os alimentos são divididos em categorias conforme apresentado na Tabela 1.

Validação de métodos analíticos

Para mensurar as interações entre embalagens plásticas e alimentos é preciso o desenvolvimento e a validação de métodos analíticos

Tabela 1. Classificação de alimentos segundo a legislação brasileira. Adaptada da ref. 21

Tipo	Classificação dos alimentos	Simulante
I	Aquosos não ácidos (pH > 5)	A. Água destilada
II	Aquosos ácidos (pH < 5)	B. Solução de ácido acético em água destilada, a 3% (m/v)
III	a) Alimentos aquosos não ácidos contendo óleo ou gordura b) Alimentos aquosos ácidos contendo óleo ou gordura	Água destilada, azeite de oliva refinado; alternativo: n-heptano Solução de ácido acético em água destilada, a 3% (m/v), azeite de oliva refinado; alternativo: n-heptano
IV	Oleosos ou gordurosos	D. Azeite de oliva refinado D. Alternativo: n-heptano
V	Alimentos alcoólicos (conteúdo em álcool superior a 5% (v/v))	C. Solução de etanol em água destilada a 15% ou na concentração mais próxima da real de uso
VI	Alimentos sólidos secos ou de ação extrativa pouco significativa	Nenhum, ou ocasionalmente simulante A, B, C ou D, dependendo do tipo de alimento

que expressem o valor real das medidas qualitativas e quantitativas obtidas.

A confiabilidade de resultados analíticos está associada ao trabalho criterioso envolvendo procedimentos de preparação da amostra, extração das substâncias de interesse, remoção de interferentes e a determinação final. Portanto, a avaliação da eficiência de um método requer que este seja validado. A validação deve ser considerada quando se desenvolvem ou efetuam adaptações em metodologias já validadas, inclusão de novas técnicas ou uso de diferentes equipamentos. O método analítico validado oferece às agências reguladoras evidências objetivas de que os métodos e sistemas são adequados para o uso proposto.

A maior parte dos estudos de migração são validados no laboratório, sendo este procedimento conhecido por validação *in house*. No Brasil, os procedimentos adotados baseiam-se em guias disponibilizadas por órgãos credenciadores nacionais, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade Industrial (INMETRO). Podem também ser baseados em guias internacionais como *International Standardization for Organization* (ISO), *International Conference on Harmonization* (ICH), ou ainda nas Diretivas da Comunidade Européia, e guias disponibilizadas pelo *United States – Food and Drug Administration* (US-FDA).

Os parâmetros de validação empregados para métodos analíticos incluem seletividade, linearidade e faixa de aplicação, exatidão, precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e robustez.²²⁻²⁴

A maior parte dos estudos que envolvem determinação de compostos voláteis provenientes de materiais de embalagem faz uso de técnicas instrumentais de separação por cromatografia em fase gasosa. Por esta razão, os aspectos de validação comentados a seguir terão enfoque para esta técnica.

Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, conhecidos como

interferentes, é chamado seletivo. Assim, a seletividade garante que o pico cromatográfico de resposta seja exclusivamente do composto em estudo. Na prática, a seletividade pode ser obtida pela comparação analítica entre uma matriz isenta da substância de interesse e uma matriz adicionada de substâncias padrão, sendo que nenhum interferente deve eluir no mesmo tempo de retenção da substância em estudo. Como substâncias diferentes podem apresentar respostas similares em dadas condições pode-se proceder a técnicas comprobatórias posteriores, tais como a espectrometria de massas. Neste caso, comparam-se os espectros obtidos para as substâncias de interesse com espectros de um padrão, o resultado positivo sendo indicativo da presença do composto puro na amostra.^{22,24,25}

A linearidade refere-se à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância de interesse, dentro de uma faixa de aplicação. A relação matemática que descreve esta proporcionalidade geralmente é expressa pela curva analítica. A qualidade desta curva é avaliada por parâmetros estatísticos, tais como o coeficiente de correlação linear (*r*), obtido a partir do método matemático de regressão linear. Para a quantificação são utilizados métodos como a padronização externa, padronização interna, superposição de matriz e adição de padrão. No método de padronização externa relacionam-se as áreas dos picos cromatográficos obtidos para o composto a ser quantificado com as respectivas áreas obtidas de soluções padrão de concentrações conhecidas. Este método é sensível a erros de preparo de amostra e a erros de injeção. A padronização interna consiste do preparo de soluções padrão em concentrações conhecidas da substância de interesse, adicionadas de uma quantidade fixa e conhecida de um composto chamado de padrão interno. A amostra é também adicionada da mesma quantidade do padrão interno aplicado às soluções padrão. A quantificação é efetuada pela medida da razão entre as áreas obtidas para a substância de interesse e o padrão interno. Este método independe de pequenas mudanças em variáveis experimentais, tais como temperatura de coluna e tamanho de amostra. A superposição de matriz consiste na adição do padrão da substância de interesse em diversas concentrações em uma matriz similar à da amostra, isenta da substância, e construção da curva analítica relacionando as áreas obtidas com as concentrações dos padrões. Pode ser utilizada tanto com padronização externa como com padronização interna. Este método compensa efeitos de matriz, mas não elimina a intensidade de um efeito. Além disso, deve-se considerar que a concentração de interferentes pode variar de uma matriz ou de uma amostra para outra. O método de adição de padrão consiste na adição de quantidades conhecidas da substância de interesse que está sendo analisada a quantidades conhecidas de amostra, antes de seu preparo. Este método é recomendado quando interações com a matriz são significativas e quando há dificuldade de encontrar um padrão interno adequado ou uma matriz isenta da substância de interesse.^{22,24,25}

A precisão de um método representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas. Para um número pequeno de determinações, costuma-se calcular a precisão pela estimativa do desvio padrão absoluto (*s*). Para processos de validação, a precisão é considerada em três níveis distintos: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A repetibilidade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, quais sejam, mesmo local, procedimento, analista e instrumento usado sob as mesmas condições, repetições efetuadas em curto intervalo de tempo. A avaliação do efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias, ou diferentes analistas, ou diferentes equipamentos, ou uma combinação destes fatores é medida pela chamada precisão intermediária. Tanto a repetibilidade como a

precisão intermediária são expressas por meio da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), e o número de repetições recomendado para o cálculo do RSD varia de 7 a 9, de acordo com as recomendações das agências credenciadoras. A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas em diferentes laboratórios, portanto sob condições variadas, tais como diferentes operadores, local, equipamentos, entre outros. Refere-se, conseqüentemente, a estudos colaborativos, que podem também contribuir para testar a exatidão do método.^{22,24,25}

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Qualquer que seja o método empregado, a expressão de exatidão está sempre associada a um nível de confiança (valores de precisão), sendo os resultados constituídos pela média, desvio padrão ou coeficiente de variação. Para tanto, recomenda-se a repetição de ensaios em números que variam de acordo com as recomendações de agências credenciadoras. Os processos mais utilizados para este fim envolvem o uso de materiais de referência certificados (CRM), comparação de métodos, ensaios de recuperação e adição de padrão. Os CRM são materiais de referência acompanhados de um certificado que possui o valor de concentração de uma dada substância, ou outra grandeza para cada parâmetro e uma incerteza associada. O procedimento de comparação de métodos compara resultados obtidos de um método em desenvolvimento com aqueles obtidos de um método de referência. A recuperação é avaliada por meio do chamado fator de recuperação (R), que é definido como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é passível de ser extraída e quantificada. Para tanto, pode-se utilizar um CRM ou composto substituto. Compostos substitutos podem ser de vários tipos, como padrão da substância adicionado à matriz (fortificação ou *spiking*), versão da substância modificada isotopicamente ou um composto quimicamente diferente da substância de interesse, mas representativo de seu comportamento. A limitação do procedimento de recuperação é a de que a substância adicionada não está, necessariamente, na mesma forma que a presente na amostra. Como conseqüência, resultados superestimados da recuperação podem ser obtidos. O método da adição de padrão é usado quando é difícil ou impossível preparar um branco da matriz sem a substância de interesse. Neste método, quantidades conhecidas da substância são adicionadas em diferentes níveis numa matriz da amostra que contenha quantidades desconhecidas do composto, antes do seu procedimento de preparo.^{22,24,25}

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração do composto de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, por meio de um procedimento experimental. O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em estudo que pode ser medida por meio de um procedimento experimental, com registro das determinações de exatidão e precisão. Tanto LD como LQ podem ser calculados pela relação sinal-ruído ou a partir dos parâmetros da curva analítica. Para análises cromatográficas, a medição do ruído não é simples, picos maiores tendem a aumentar a relação sinal-ruído, resultando em LD e LQ mais baixos. O emprego de parâmetros da curva analítica, estatisticamente mais confiáveis, podem substituir a técnica sinal-ruído.^{22,24,25}

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Um método diz-se robusto se for praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando está sendo executado. Para determinar a robustez de um método de ensaio, pode-se recorrer ao teste de *Youden*. Trata-se de um teste que permite não só avaliar a robustez do método, como também ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência de cada uma dessas variações. Quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança

desse relacionamento à sua precisão.²⁴

Técnicas para preparo de amostra e procedimentos de extração

A eficiência da extração dos analitos de interesse de uma matriz varia de acordo com o tratamento dado à amostra. Matrizes sólidas, especialmente materiais de embalagem podem ser, em muitos casos, largamente insolúveis, dificultando sua análise direta. Em alguns casos, é apropriado digerir a amostra em ácidos fortes, entretanto, em algumas situações, isto poderia destruir os analitos.

Compostos voláteis de materiais sólidos podem ser determinados por extração sólido-líquido com solventes, empregando, por exemplo, um sistema Soxhlet, no qual o solvente é continuamente reciclado através da amostra por algumas horas. Entretanto, o analito deve ser estável à temperatura de ebulição do solvente para não causar a perda de analitos por evaporação quando estes possuem alta volatilidade.⁶ Técnicas como ultra-som, extração assistida por microondas, extração acelerada por solvente e ainda extração com fluido supercrítico também têm sido relatadas na literatura científica^{6,26,27} como técnicas alternativas, a fim de reduzir a quantidade de solvente e amostra, reduzir o tempo requerido de análise e aumentar a seletividade de extração. Os dois primeiros objetivos têm, freqüentemente, sido alcançados, mas o último é mais difícil, pois em um processo de extração deve-se balancear entre a seletividade e a extração completa.

Técnicas para a extração de compostos voláteis absorvidos por materiais de embalagem podem ser realizadas com emprego de solventes, concentração do extrato e posterior determinação por cromatografia em fase gasosa.^{6,28-33} Alguns autores sugerem que o aumento da concentração de analitos pode ser obtido por destilação ou evaporação a vácuo.^{20,28,34,35}

Para materiais de embalagem, o uso de técnicas de extração de voláteis está associado a avaliações qualitativas e quantitativas dos processos de permeação, sorção e migração, envolvendo medidas de coeficientes de partição, constantes de difusão e determinação de curvas de sorção para substâncias permeantes.^{7,36}

Técnicas mais recentes para extração de voláteis de materiais de embalagem empregam um sistema fechado aquecido, onde uma alíquota do vapor presente no sistema é removida e introduzida em um cromatógrafo a gás. Esta técnica é conhecida por análise do *headspace*.^{15,29,37,38} As variações mais conhecidas desta técnica incluem o método do *headspace* estático e o método do *headspace* dinâmico (*purge-and-trap*).^{33,39} No modo estático, a amostra é armazenada e selada em um frasco hermético e os analitos voláteis são coletados no *headspace* do frasco após equilíbrio de volatilização. No modo dinâmico, um fluxo de gás inerte é borbulhado na amostra e os analitos voláteis são transferidos para um *trap* (armadilha) de coleta. O *trap* é aquecido e os voláteis são dessorvidos ou liberados e, posteriormente, transferidos para o cromatógrafo a gás. Tanto técnicas de *headspace* estático como *headspace* dinâmico têm sido usadas para transferência de componentes voláteis de matrizes para a fase gasosa. Para estas técnicas, a recuperação dos compostos voláteis depende de fatores tais como a temperatura de dessorção dos analitos e da temperatura de amostragem.

Embora seja bastante simples e não requeira instrumentos sofisticados, a técnica de *headspace* estático apresenta limitações, tais como necessidade de grandes volumes de injeção e detectabilidade limitada para baixas concentrações de voláteis presentes na amostra. O ponto crucial do modo estático de extração é o estabelecimento de um equilíbrio entre a amostra sólida e a fase gasosa no recipiente da amostra, que pode não ser alcançado completamente devido a efeitos da matriz, tais como forças de adsorção. Para que esta limitação seja contornada, sugere-se que matriz e analitos sejam dissolvidos em solventes adequados. Esta solução pode não ser aplicada para materiais

de embalagem. Desta forma, alguns autores têm proposto o emprego de substâncias que venham a competir com o analito pelos sítios de adsorção da matriz da embalagem. Um exemplo é o emprego da água para deslocamento de aldeídos de matrizes celulósicas.

A maior vantagem do *headspace* dinâmico é a altíssima detectabilidade, uma vez que o equilíbrio termodinâmico entre a amostra, o analito e o *headspace* não é obrigatoriamente necessário e a detectabilidade do método é aumentada pelo enriquecimento do *trap* com os analitos de interesse. No entanto, assim como para o modo estático, a extração completa nem sempre é alcançada para matrizes sólidas como materiais de embalagem.^{6,40-42} Outro aspecto a ser considerado no *headspace* dinâmico refere-se ao emprego de temperaturas elevadas para extração de compostos semi-voláteis. Nesta situação pode ocorrer degradação química do material polimérico adsorvente. Portanto, compostos de degradação gerados pelo método analítico devem ser diferenciados dos componentes originais da amostra. Além disso, a vazão do gás, tempo de purga e a natureza do material adsorvente devem ser otimizadas. Os cartuchos ou discos usados para a captura dos compostos voláteis podem ser feitos de diferentes materiais adsorventes, sendo caracterizados pela sua afinidade a compostos orgânicos. Comercialmente são encontrados vários tipos, sendo que para extração de compostos voláteis, tais como aromas, destacam-se o carbono ativado e polímeros. Polímeros são os de uso mais freqüente, sendo constituídos de poliestireno, ésteres poliacrílicos ou resinas fenólicas. Alguns polímeros, como polidimetilsiloxano e poliacrilato, apresentam-se líquidos na temperatura de extração, comportando-se, portanto, como solventes. Polímeros com estrutura composta de 2,6-paradifenileno, comercialmente conhecidos por Tenax, bem como seus derivados e polímeros com estrutura composta de etilvinilbenzeno/divinilbenzeno, comercialmente conhecidos por Porapak, também têm sido utilizados.⁴²

A extração de voláteis por técnicas de *headspace* tem sido continuamente estudada e desenvolvida, com o objetivo de simplificar os processos preliminares de preparo de amostra e facilitar a automação. Avanços alcançados nestas técnicas incluem sistemas automáticos que permitem o acoplamento do amostrador do *headspace* ao injetor de um cromatógrafo a gás, conhecido por sistema de injeção *purge and trap*. Este sistema é constituído de um amostrador com uma interface que permite sua conexão a um sistema injetor do tipo *split/splitless* de um cromatógrafo em fase gasosa. O amostrador é constituído de um recipiente para a amostra, que pode ou não conter adsorventes para captura das substâncias voláteis e é aquecido para que as substâncias voláteis sejam transferidas ao *headspace*. O amostrador automático pode ser operado em um sistema de múltiplos estágios. A dessorção dos analitos concentrados no *trap* é feita pelo aquecimento do injetor a temperaturas e tempos que variam de acordo com as características químicas das substâncias de interesse.^{32,40}

Uma modificação introduzida para extração de voláteis de matrizes como materiais de embalagem é a técnica de micro-extração em fase sólida (SPME).⁴³ Esta técnica consiste no emprego de uma fibra de sílica fundida recoberta com líquido orgânico polimérico, que é exposta ao *headspace* ou diretamente na amostra. Os analitos orgânicos volatilizados são extraídos e concentrados na fibra. Após a extração, a fibra é transferida ao injetor de um cromatógrafo em fase gasosa para dessorção dos analitos. Esta técnica apresenta como uma de suas principais vantagens a extração de compostos sem o uso de solventes para a dessorção dos analitos.⁴⁴⁻⁴⁶

Vários parâmetros que afetam a cinética de extração e a capacidade de extração do sorvente devem ser otimizados quando se desenvolve um método de extração por esta técnica. Estes parâmetros são divididos em três grupos: características físico-químicas do sorvente, tais como porosidade e natureza do recobrimento; características físico-químicas dos compostos voláteis (entre elas o coeficiente de

partição entre amostra e sorvente, que determina a afinidade pelo sorvente, a volatilidade e a hidrofobicidade da amostra) e, os parâmetros extrínsecos, que dependem das condições de amostragem, como pH, temperatura, força iônica, volume de solvente, tempo de extração e composição da amostra.⁴²

O adsorvente mais utilizado para captura de voláteis por esta técnica é o polidimetilsiloxano (PDMS). Materiais alternativos, como poliacrilatos, de natureza polar, também têm sido utilizados para análise de compostos mais polares que possuem pouca afinidade pelo PDMS.⁴⁷ Fibras mistas contendo mais que um tipo de polímero, tais como PDMS/DVB (polidimetilsiloxano/divinilbenzeno) e Carboxen/PDMS também são encontradas comercialmente.

Cuidados adicionais citados na literatura referem-se a aspectos de quantificação, pois para obtenção de curvas analíticas faz-se uso de analitos dissolvidos e diluídos em solventes com posterior extração por SPME, uma vez que a inclinação da reta obtida para o analito pode variar porque as constantes de distribuição fibra/solvente e fibra/matriz de amostra são diferentes.^{46,48} Uma variação desta técnica é a extração em múltiplos estágios, com o objetivo de eliminar a influência da matriz sólida (amostra) na análise quantitativa de componentes voláteis, uma vez que, teoricamente, sucessivas extrações ocasionam um declínio exponencial de extração, promovendo uma melhor recuperação dos analitos de interesse.⁴⁶

Identificação e quantificação de compostos voláteis

Os principais objetivos em estudos de migração de componentes de embalagens para alimentos incluem a identificação e a determinação dos níveis residuais de substâncias migrantes potenciais, tais como monômeros, aditivos e outros contaminantes nos materiais de embalagem, além da identificação de fatores que afetam o processo de migração e a estimativa da dose diária máxima tolerável de contaminantes resultantes do uso da embalagem.

Dentre as técnicas empregadas para identificar e quantificar contaminantes voláteis, a cromatografia em fase gasosa (CG) é a mais utilizada, seguida da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Técnicas como a ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no infravermelho (IV), especialmente com transformada de Fourier também são empregadas para a caracterização de contaminantes de embalagens.^{6,7}

A identificação e quantificação de um composto estão associadas ao uso de detectores, dentre os quais destaca-se o de ionização em chama (DIC). A identificação de substâncias pode ser obtida pela comparação entre o tempo de retenção do analito e um padrão, por meio de co-cromatografia que consiste da adição de padrão à amostra e verificação do aumento do tamanho do pico cromatográfico ou aparecimento de um pico adicional, ou ainda pelo uso de índices de retenção (ex. índice de Kovatz), entre outras.^{23,49} No entanto, a separação de misturas complexas pode ser bastante desafiante, e o auxílio de outras técnicas instrumentais pode ser necessária.

Acoplamentos entre técnicas para confirmar a identidade de compostos químicos têm sido relatados na literatura, tais como a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)^{5-7,27,31,41,48,50-54} e a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectroscopia no infravermelho (CG-IV).^{55,56} Feigenbaum *et al.*⁵¹ citam o emprego de CG-FTIR-EM com colunas longas e a injeção direta de extratos no cromatógrafo. Informações da literatura apontam também para a cromatografia multi-dimensional, que envolve o uso de duas ou mais colunas, associada à espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier e/ou à detecção por espectrometria de massas para a confirmação da identidade de compostos químicos.⁵⁵

Arvanitoyannis e Bosnea⁷ comentaram alguns aspectos sobre RMN e CG. A técnica de RMN pode ser empregada para a determinação de

substâncias não voláteis e semi-voláteis, permitindo a obtenção da “impressão digital” de substâncias migrantes, a identificação de seus grupos funcionais (exceção para hidrocarbonetos saturados) e a identificação de substâncias específicas com auxílio de um banco de dados. A CG, por sua vez, permite a análise de substâncias semi-voláteis, com identificação de grupos funcionais e identificação específica dos compostos químicos pelo acoplamento com a espectrometria de massas e auxílio de uma biblioteca e índices de retenção.

É bem aceito pela comunidade científica que a combinação da técnica CG com métodos espectrais de detecção como EM e IV constitui uma poderosa ferramenta para a análise de misturas complexas. Em especial, sistemas analíticos multi-espectrais são ainda mais poderosos que aqueles que empregam um único detector espectrométrico.^{55,56} Para sistemas que aplicam uma única técnica espectrométrica destaca-se a comparação entre CG-EM e CG-IV, com preferência à primeira devido à sua alta detectabilidade e seletividade e, principalmente, devido à disponibilidade de um maior número de protocolos padrão para CG-EM. Por outro lado, as informações relativas a grupos funcionais geradas pela espectroscopia no infravermelho reduzem a necessidade de bibliotecas extensas, uma vez que as equivalências alcançadas pela espectroscopia no infravermelho podem ser utilizadas de forma a simplificar a análise por EM eliminando muitas das comparações com bibliotecas da EM. Assim como ocorreu para a espectrometria de massas, avanços tecnológicos permitiram o desenvolvimento de interfaces para o acoplamento entre a cromatografia e a espectroscopia no infravermelho, aumentando a versatilidade da técnica e permitindo, por exemplo, a aquisição de espectros em fase gasosa. Algumas das limitações encontradas para CG-IV estão relacionadas aos volumes das células, que devem ser tais que contenham os analitos em quantidades suficientes para gerar limites de detecção razoáveis, mas pequenos o suficiente para minimizar alargamentos de banda. A introdução de métodos com armadilhas criogênicas para sistemas de infravermelho, que oferecem um melhor limite de detecção, tem favorecido a utilização de CG-IV. É importante

mencionar que o uso de CG-EM não exclui o uso de CG-IV, pois são técnicas complementares. Além disso, embora espectros de massa e de infravermelho sejam complementares, nem sempre é necessário que ambos sejam obtidos simultaneamente.^{55,56} Entretanto, quando o detector de massas é combinado com IV (CG-IV-EM), a habilidade de analisar completamente uma amostra complexa aumenta. Espectros de massas de isômeros estruturais são muito semelhantes, assim como espectros IV de homólogos são também semelhantes, dificultando a identificação livre de ambigüidades quando apenas uma das técnicas é empregada. No entanto, o espectro de massas de homólogos e os espectros IV de isômeros exibem diferenças visíveis, evidenciando a natureza complementar das duas técnicas e, portanto, as vantagens da utilização de ambos os tipos de detecção. Outro fator a ser considerado para CG-IV-EM, refere-se a um menor risco de ambigüidade de identificação, uma vez que os espectros obtidos por ambas as técnicas serão provenientes do mesmo pico cromatográfico. A grande desvantagem deste sistema é seu alto custo.^{55,56}

As principais aplicações para CG-IV-EM ocorrem nas áreas da Química Orgânica, em sistemas biológicos, poluentes ambientais, polímeros e produtos do petróleo. Quase não se encontram informações sobre a aplicação desta técnica na determinação de contaminantes voláteis provenientes de materiais de embalagens. Para esta área há uma indiscutível predominância do emprego da CG-EM.^{55,56}

A Tabela 2 apresenta uma compilação das técnicas de extração, identificação e quantificação de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas destinadas ao primeiro uso e de embalagens plásticas pós-consumo recuperadas para avaliação de sua adequação à aplicação para contato com alimentos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A grande variedade de materiais empregados como materiais de embalagem para contato com alimentos proporciona à indústria e ao mercado consumidor produtos de alta qualidade e maior vida-de-prateleira,

Tabela 2. Métodos analíticos utilizados para a análise de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/ Detecção	Tipo de Interação	Ref.
PEBD	Sistema limoneno/ PEBD virgem em solução de acidez média	Compostos de aroma: Limoneno, etil butirato, γ -terpineno, octanal, nonanal, linalol, citral, α -terpineol, perilaldeido, disulfido de dimetila, hexanal, butanol, heptanona e nonanona.	Análise da concentração de aroma por extração com éter dietílico.	CG-DIC Injetor <i>purge and trap</i>	Sorção	32
			Análise da concentração de aromas em extratos de solução aquosa por extração com éter dietílico.		Migração	
PET	Flakes de PET após lavagem comercial, pellets reciclados reprocessados, pellets após super-lavagem Garrafas virgens de PET	Acetaldeído e limoneno Substâncias modelo: tolueno, clorobenzeno, fenil ciclohexano, benzofenona, metil estearato.	Análise do <i>headspace</i> à elevada temperatura	CG-DIC	Migração	15
			Extração por solvente: 1,1,1,3,3,3 – hexafluoro-iso-propanol e iso-propanol		Absorção	

Tabela 2. continuação

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/ Detecção	Tipo de Interação	Ref.
PP	Solução modelo acidificada Filmes de PP virgem	Compostos de aroma cítrico: pinenos, mirceno, limoneno, octanal, decanal, 2-metilbutirato de etila, 2-nonanona, α -terpineol e citral	Comparação entre extração por solvente (com pentano) – na solução e filme; e por análise múltipla do <i>headspace</i> com sistema de injeção <i>purge and trap</i> – na solução aquosa e filme.	CG-DIC CG-EM (para verificar a formação de produtos de degradação)	Absorção	30
PEAD	Regrânulos de garrafas de PEAD reciclado	Compostos de aroma e conservantes, limoneno, dietilhexilftalato, éster isopropílico de ácidos mirístico e palmítico	Extração por Soxhlet Solvente: diclorometano	CG-DIC e CG-EM	Migração	54
PEBD, I, filmes de PET (virgens)	Alimento: suco de laranja concentrado	Componentes do sabor de laranja: butirato de etila, mirceno e limoneno	Análise do <i>headspace</i> com uso de vácuo	CG-DIC e CG-EM (para identificar picos mais relevantes no suco de laranja)	Sorção	28
PEBD, PC, PET	Alimento: Suco de laranja Soluções modelo	Compostos de aroma do suco de laranja: limoneno, mirceno e decanal. Compostos de aroma: octanal, decanal, 2-nonanona, linalol, valenceno, etil butirato e acetato de hexila	Análise estática do <i>headspace</i> com uso de solvente hexano (suco de laranja e solução modelo)	CG-DIC IGV-CG (compostos de aroma em tiras dos plásticos)	Absorção	38
PET	Flakes de PET reciclado	Compostos semi-voláteis: ácido dodecanóico, 2-butoxietanol, limoneno, benzofenona, metil salicilato, 2-metil-naftaleno	Extração por Soxhlet Solvente: diclorometano	CG-EM	Migração	57
PSAI	Flakes de PSAI reciclado	Substâncias voláteis e semi-voláteis: 1,1,1-tricloroetano, metilbenzeno, clorobenzeno e fenilciclohexano PSAI virgem (para referência) PSAI virgem	Amostra dissolvida em dimetilsulfoxido seguida de extração por análise em injetor <i>purge and trap</i> ou co-evaporação (processo de análise do <i>headspace</i> estático modificado) com hexano. Amostra dissolvida em dimetilacetamida seguida de extração por co-evaporação com hexano Extração por dissolução total com dimetilacetamida, n-pentano e dimetilformamida	CG-EM	Migração	58
Embalagem flexível multicamada (celulose/ polietileno/ alumínio/ polietileno)	Embalagem flexível multicamada virgem	Compostos voláteis orgânicos: aldeídos, cetonas, tolueno, ciclohexano (em hexadecano) Compostos voláteis orgânicos: aldeídos, cetonas, tolueno (feitos em metanol e diluídos em água)	HS-SPME em múltiplos estágios	CG-EM	Migração	46

Tabela 2. continuação

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/Detecção	Tipo de Interação	Ref.
Embalagem flexível multicamada (celulose/poliétileno/alumínio/poliétileno)	Embalagem flexível multicamada virgem	Compostos voláteis orgânicos: aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos formados pela degradação termooxidativa do poliétileno (em hexadecano)	HS-SPME	CG-EM	Migração	59
PEAD azul	Amostras de água que entraram em contato com pellets virgens de PEAD contendo diferentes quantidades de Abscentos (zeólito combinado)	Compostos causadores de Off-flavor: aldeídos e cetonas	Análise por injeção <i>purge and trap</i>	CG-EM-O	Migração	44
PEAD	Água potável Grânulos virgens de PEAD usados para fabricação de galões de água	Compostos causadores de Off-flavor: aldeídos, cetonas e ésteres	Análise por injeção <i>purge and trap</i> , com uso de Tenax, utilizando água como solvente	CG-EM e CG-EM-O CG-IV-O (confirmação de grupos funcionais do polímero)	Migração	50
PET	Garrafas, filmes multicamadas, laminados, sacos para assar (ambos sem contaminação)	Tolueno, acetofenona, clorobenzeno, p-xileno, ciclohexilbenzeno, benzofenona, fenildecano	Método de concentração através de <i>trap</i> de Tenax, utilizando éter dietílico como solvente.	CG-EM Infravermelho (filmes e garrafas)	Migração	31
PP	Polipropileno virgem	Compostos voláteis desprendidos pelo polímero	Correlação cromatográfica (CC) e <i>purge and trap</i> com a utilização de reator termocromatográfico; Análise do <i>headspace</i> com concentração dos voláteis em Tenax e carvão ativado	CG-DIC	Migração	29
Embalagem flexível multicamada (celulose/poliétileno/alumínio/poliétileno)	Embalagem flexível multicamada virgem	Compostos da degradação termooxidativa de polímeros durante a manufatura: compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos (em hexadecano)	HS-SPME em múltiplos estágios	CG-EM	Migração	48
Nylon	Embalagem para microondas e saco para assar virgens	Compostos voláteis: ciclopentano, 2-ciclofenil ciclopentano, hexadecano, heptadecano, octadecano e e-caprolactam	<i>Headspace</i> dinâmico com emprego de Tenax	CG-EM	Migração	39
	Óleo de oliva	Não voláteis: Monômeros cíclicos e oligômeros	Extração por Soxhlet Solvente: metanol/água	CLAE-EM		
PEE	PEE virgem em pedaços	Compostos orgânicos voláteis: monômeros de estireno (suas impurezas e produtos de oxidação), pentano residual	HS-SPME	CG-EM	Migração	60

Tabela 2. continuação

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/ Detecção	Tipo de Interação	Ref.
Poliamida 6,6, PEBD e Borracha	Poliamida 6,6 termo-oxidada e Poliamida 6,6 (para reciclagem) Borracha nitrílica PEBD	Aditivos (plastificantes não voláteis) e produtos de degradação voláteis.	Análise do <i>headspace</i> e HS-SPME	CG-EM	Migração	37
PET	Água mineral e Refrigerantes Garrafas de PET reciclado	Compostos de aroma e produtos de degradação do alimento Compostos Off-flavor: 2-metoxinaftaleno, dimetil dissulfido, anethole, produtos do petróleo, etanol, com álcool isoamílico, éteres, tricloroanisole	<i>Headspace</i> dinâmico (com uso de Tenax)	CG-DIC-EM com sistema automático de dessorção térmica e CG-DIC	Absorção Migração	33
PET	Embalagem de PET virgem Garrafas contaminadas e <i>flakes</i> reciclados	Substancias modelo: Tolueno, clorobenzeno, tricloroetano, fenil ciclohexano, benzofenona, metil estearato Simulantes: 95% (v/v) etanol, 10% (v/v) etanol e ácido acético (para substancias modelo não voláteis)	Extração com solvente 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-iso-propanol e iso-propanol Extração com solvente n-hexano	CG-DIC e CG-DCE (para 1,1,1-tricloroetano)	Absorção Migração	61
PET	<i>Flakes</i> de PET reciclado (após super-lavagem)	olueno, clorobenzeno, ciclohexilbenzeno, benzofenona e metil estearato Compostos de aroma: aldeídos aromáticos, éteres, ácidos alifáticos, compostos aromáticos, alcanos de alta massa molar, plastificantes, cetonas álcoois, éteres	<i>Headspace</i> estático a alta temperatura Extração líquida com diclorometano ou etanol Extração com fluido supercrítico (CO ₂)	CG-EM PAI-EM (para testes de migração – substâncias inorgânicas)	Migração	27
PEAD	Embalagem de PEAD virgem Chips de Milho	Compostos Off-flavor de plástico: 8-nonenal	Destilação/ Extração Solventes: água e diclorometano	CG-O (para localizar compostos desagradáveis) CG-EM e 2-D CG-EM (identificar o maior contribuidor de odor)	Migração	62
Embalagem flexível multicamada (celulose/ polietileno/ alumínio/ polietileno)	Embalagem flexível multicamada virgem Matéria prima usada na manufatura de embalagem flexível multicamada: celulose, alumínio, polietileno.	Compostos voláteis causadores de odor: compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos (em hexadecano)	HS-SPME em múltiplos estágios	CG-EM	Migração	52
PET	Garrafas de PET reciclado	Mistura de contaminantes: Ésteres e cetonas, hidrocarbonetos, clorocarbonetos, álcoois	Extração com solvente Solvente: diclorometano	CG-EM	Migração	63

Tabela 2. continuação

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/ Detecção	Tipo de Interação	Ref.
Embalagem flexível multicamada (celulose/ polietileno/ alumínio/ polietileno)	Embalagens flexíveis multicamadas virgens manufaturadas sob diferentes condições	Compostos voláteis orgânicos: ácido pentanóico, pentanal, 2,4-pentanodiona, hexanal, heptanal, octanal, tolueno, ácido acético, ácido hexanóico, decanal, 3-heptanona (em hexadecano)	HS-SPME em múltiplos estágios	CG-EM	Migração	64
PET	Garrafas de PET virgem Água	Solução ácida aquosa contendo limoneno, linalol e acetato de linalila	Extração por fluido supercrítico (CO ₂) Extração líquido-líquido com diclorometano	CG-EM	Absorção Migração	26
PET	PET reciclado (barreira funcional)	Clorofórmio, tolueno, benzofenona, lindano Simulantes: água, 10% etanol, 3% ácido acético e isoctano	SPME	CG-EM	Migração	65

PEBD= polietileno de baixa densidade; CG= cromatografia gasosa; DIC= detector por ionização em chama; PET= polietileno tereftalato; PP= polipropileno; EM= espectrometria de massas; I= Ionomero; PC= policarbonato; IGV= injeção de grande volume (*large volume injection*); PSAI= poliestireno de alto impacto; HS-SPME= *headspace – solid phase microextraction* (análise do *headspace* com microextração em fase sólida); PEAD= polietileno de alta densidade; CLAE= cromatografia líquida de alta eficiência; PEE= poliestireno expandido; DCE= detector por captura de elétrons; PAI= plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma*); O= detector olfatométrico.

com grande alcance de distribuição. No entanto, por apresentarem em sua constituição substâncias químicas de potencial tóxico, sua utilização é controlada por órgãos regulamentadores. Apesar do desenvolvimento de tecnologias que permitem sua aplicação, preocupações adicionais emergem quanto à segurança de uso de materiais pós-consumo recuperados, especialmente devido a contaminações residuais que podem ser transmitidas aos alimentos. É preciso ressaltar que o estabelecimento de limiares seguros de exposição a agentes químicos de potencial tóxico é dependente da efetiva determinação dos contaminantes tanto nos materiais de embalagem como nos alimentos. Portanto, investimentos em equipamentos e na formação de recursos humanos para o desenvolvimento e validação de métodos analíticos de alta sensibilidade e especificidade são cruciais no estabelecimento da segurança alimentar. Técnicas como, por exemplo, CG-EM de alta especificidade e detectabilidade têm sido aplicadas com sucesso. Técnicas pouco exploradas até o momento, como CG-IV e CG-IV-EM, também vêm de encontro a estas expectativas. Estudos científicos que permitam verificar a aplicação destas técnicas na determinação de compostos voláteis provenientes de embalagens plásticas poderão ser de grande valia à comunidade científica, órgãos regulamentadores e indústria.

REFERÊNCIAS

- Rundh, B.; *Br. Food J.* **2005**, *107*, 670.
- Arvanitoyannis, I.; Bosnea, L.; *Food Rev. Int.* **2001**, *17*, 291.
- Ahmed, A.; Ahmed, N.; Salman, A.; *Br. Food J.* **2005**, *107*, 760.
- Hernandez, R. J.; Selke, S. E. M.; Culter, J. D.; *Plastics packaging – properties, processing, applications and regulations*, Hanser: Munich, 2000.
- García, R. S.; Silva, A. S.; Cooper, I.; Franz, R.; Losada, P. P.; *Trends Food Sci. Technol.* **2006**, *17*, 354.
- Silva, A. S.; García, R. S.; Cooper, I.; Franz, R.; Losada, P. P.; *Trends Food Sci. Technol.* **2006**, *17*, 535.
- Arvanitoyannis, I.; Bosnea, L.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2004**, *44*, 63.
- Padula, M.; Cuervo, M.; *Polim. Ci. Tecn.* **2004**, *14*, E8.
- Mannheim, C. H.; Miltz, J.; Letzter, A.; *J. Food Sci.* **1987**, *52*, 737.
- Imai, T.; Harte, B. R.; Giacini, J. R. *J. Food Sci.* **1990**, *52*, 158.
- Arora, D. K.; Hansen, A. P.; Armagost, M. S.; *J. Food Sci.* **1991**, *56*, 1421.
- Konczal, J. B.; Harte, B. R.; Hoojjat, P.; Giacini, J. R.; *J. Food Sci.* **1992**, *57*, 967.
- Bayer, F. L.; *Food Addit. Contam.* **2002**, *19*, Suppl. 1, 111.
- Franz, R.; Welle, F.; *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* **1999**, *95*, 94.
- Franz, R.; Mauer, A.; Welle, F.; *Food Addit. Contam.* **2004**, *21*, 265.
- Welle, F.; *Food Addit. Contam.* **2005**, *22*, 999.
- Widén, H.; Leufvén, A.; Nielsen, T.; *Food Addit. Contam.* **2004**, *21*, 993.
- Feigenbaum, A.; Dole, P.; Aucejo, S.; Dainelli, D.; Garcia, C. C.; Hankemeier, T.; N'Gono, Y.; Papaspyrides, C. D.; Paseiro, P.; Pastorelli, S.; Pavlidou, S.; Pennarun, P.Y.; Saillard, P.; Vidal, L.; Vitrac, O.; Voulzatis, Y.; *Food Addit. Contam.* **2005**, *22*, 956.
- Gnanasekharan, V.; Floros, J. D.; *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1997**, *37*, 519.
- Mottram, D. S.; *Int. J. Food Sci. Technol.* **1998**, *33*, 1998.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária); *Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos e seus anexos*, Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999. Diário Oficial (da República Federal do Brasil), p. 21-34, Brasília: 20 de maio de 1999.
- Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 771.
- Soares, L. M. V.; *Rev. Inst. Adolfo Lutz* **2001**, *60*, 79.
- INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.; *Orientações sobre validação de métodos e ensaios químicos*, DOQ-CGCRE-008, 2003.
- Brito, N. M.; Junior, O. P. A.; Polese, L.; Ribeiro, M. L.; *Pest. Rev. Ecotoxicol. Meio Amb.* **2003**, *13*, 129.

26. Safa, H. L.; Bourelle, F.; *Packag. Technol. Sci.* **1999**, *12*, 37.
27. Nerín, C.; Albiñana, J.; Philo, M. R.; Castle, L.; Raffael, B.; Simoneau, C.; *Food Addit. Contam.* **2003**, *20*, 668.
28. Paik, J. S.; *J. Agric. Food Chem.* **1992**, *40*, 1822.
29. Kaljurand, M.; Smit, H. C.; *Chromatographia* **1994**, *39*, 210.
30. Lebossé, R.; Ducruet, V.; Feigenbaum, A.; *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 2836.
31. Freire, M. T. de A.; Castle, L.; Reyes, F. G. R.; Damant, A. P.; *Food Addit. Contam.* **1998**, *15*, 473.
32. Reynier, A.; Dole, P.; Fricoteaux, F.; Saillard, P.; Feigenbaum, A.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 5653.
33. Widén, H.; Leufvén, A.; Nielsen, T.; *Food Addit. Contam.* **2005**, *22*, 681.
34. Kwapong, O. Y.; Hotchkiss, J. H.; *J. Food Sci.* **1987**, *52*, 761.
35. Landy, P.; Nicklaus, S.; Seamon, E.; Mielle, P.; Guichard, E.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 2326.
36. Tehrani, E. A.; Desobry, S.; *Food Addit. Contam.* **2004**, *21*, 1186.
37. Hakkarainen, M.; Groning, M.; Albertsson, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 867.
38. van Willige, R. W. G.; Linssen, J. P. H.; Legger-huysman, A.; Voragen, A. G. J.; *Food Addit. Contam.* **2003**, *20*, 84.
39. Soto-Valdez, H.; Gramshaw, J. W.; Vandengurg, H. J.; *Food Addit. Contam.* **1997**, *14*, 309.
40. Wezl, T.; Lankmayr, E. P.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *372*, 649.
41. Garrigós, M. C.; Marin, M. L.; Canto, A.; Sánchez, A.; *J. Chromatogr. A* **2004**, *1061*, 211.
42. Nongonierma, A.; Cayot, P.; Quéré, J.-L.; Springett, M.; Voilley, M.; *Food Rev. Int.* **2006**, *22*, 51.
43. Zhang, Z.; Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1843.
44. Villberg, K.; Veijanen, A.; Gustafsson, I.; *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 922.
45. Pawliszyn, J.; *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VHC: New York, 1997.
46. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *999*, 155.
47. Baltussen, E.; Cramers, C. A.; Sandra, P. J. F.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *373*, 3.
48. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1020*, 189.
49. Lanças, F. M.; *Cromatografia em Fase Gasosa*, Acta Eventos: São Carlos, 1993.
50. Villberg, K.; Veijanen, A.; Gustafsson, I.; Wickstrom, K.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *791*, 213.
51. Feigenbaum, A.; Scholler, D.; Bouquant, J.; Brigot, G.; Ferrier, D.; Franz, R.; Lillemark, L.; Riquet, A. M.; Petersen, J. H.; Van Lierop, B.; Yagoubi, N.; *Food Addit. Contam.* **2002**, *19*, 184.
52. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *963*, 381.
53. Grob, K.; *Food Addit. Contam.* **2002**, *19*, 185.
54. Huber, M.; Franz, R.; *J. High Resol. Chromatogr.* **1997**, *20*, 427.
55. Tomlinson, M. J.; Sasaki, T. A.; Wilkins, C. L.; *Mass Spectrom. Rev.* **1996**, *15*, 1.
56. Sasaki, T. A.; Wilkins, C. L.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *842*, 341.
57. Konkol, L. M.; Cross, R. F.; Harding, I. H.; Kosior, E.; *Food Addit. Contam.* **2003**, *20*, 859.
58. Salafranca, J.; Cacho, J.; Nerin, C.; *J. Chromatogr. A* **2000**, *51*, 615.
59. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *985*, 247.
60. Kusch, P.; Knupp, G.; *J. Polym. Environ.* **2004**, *12*, 83.
61. Franz, R.; Welle, F.; *Food Addit. Contam.* **2002**, *19*, 502.
62. Sanders, R. A.; Zyzak, D. V.; Morsch, T. R.; Zimmerman, S. P.; Searles, P. M.; Strothers, M. A.; Eberhart, B. L.; Woo, A. K.; *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 1713.
63. Nielsen, T.; Damant, A. P.; Castle, L.; *Food Addit. Contam.* **1997**, *14*, 685.
64. Ezquerro, O.; Pons, B.; Tena, M. T.; *J. Chromatogr. A* **2003**, *1008*, 123.
65. Cruz, S. A.; Zanin, M.; Nerin, C.; Moraes, M. A. B.; *Food Addit. Contam.* **2006**, *23*, 100.