

# Migração de $\epsilon$ -caprolactama de embalagens contendo poliamida 6 para simulante ácido acético 3% e validação do método analítico

*$\epsilon$ -Caprolactam migration from polyamide 6 packaging into 3% acetic acid food simulant and validation of the analytical method*

Juliana Silva FÉLIX<sup>1</sup>, Marisa PADULA<sup>2</sup>, José Eduardo MANZOLI<sup>3</sup>, Magali MONTEIRO<sup>1\*</sup>

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e validar método analítico para determinar  $\epsilon$ -caprolactama no simulante de alimentos solução de ácido acético 3% e estudar sua migração de embalagens contendo poliamida 6 para o simulante em contato. Foi empregada a cromatografia gasosa usando  $\epsilon$ -caprolactama como padrão analítico e 2-azociclononano como padrão interno. A linearidade esteve entre 1,60 e 640,00  $\mu\text{g}$  de  $\epsilon$ -caprolactama. $\text{mL}^{-1}$  de simulante, com coeficiente de correlação 0,9999. Os limites de detecção e de quantificação do método foram 0,24 e 1,60 ng, respectivamente. A precisão do método revelou valores de coeficiente de variação menores que 4,3% e a avaliação da exatidão mostrou recuperação de 100 a 106%. O método demonstrou ser eficaz para quantificar  $\epsilon$ -caprolactama no simulante, apresentando ampla linearidade, boa precisão e exatidão. No ensaio de migração, embalagens contendo poliamida 6 foram colocadas em tubos de vidro com 10 mL do simulante, que foram hermeticamente fechados e acondicionados a  $40 \pm 1$  °C durante 10 dias. O ensaio de migração foi realizado por imersão total. A quantidade de  $\epsilon$ -caprolactama migrada variou de 7,8 a 10,5 e de 6,9 a 7,6  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  de simulante para as embalagens destinadas aos produtos cárneos e queijos, respectivamente. Todas as embalagens atenderam às exigências da Legislação Brasileira para migração de  $\epsilon$ -caprolactama.

**Palavras-chave:** migração;  $\epsilon$ -caprolactama; poliamida 6; simulante de alimento; validação de método analítico; cromatografia gasosa de alta resolução.

## Abstract

The aim of this work was to develop and validate an analytical method to determine  $\epsilon$ -caprolactam in 3% acetic acid solution and to study its migration from polyamide 6 into food simulant. Gas chromatography was used with  $\epsilon$ -caprolactam as an analytical standard and 2-azacyclononane as an internal standard. The linearity was obtained by the concentration range of 1.60 to 640.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , with a correlation coefficient of 0.9999. Detection and quantification limits of the method were 0.24 ng and 1.60 ng, respectively. Relative standard deviations obtained for method precision were less than 4.3%, while method accuracy showed recovery between 100 and 106%. The method was able to quantify  $\epsilon$ -caprolactam in the simulant, showing a wide linearity, good precision and accuracy. For the migration assay, polyamide 6 films were placed in glass vials containing 10 mL of simulant, which were hermetically capped and exposed at 40 °C for 10 days (total immersion). The amount of  $\epsilon$ -caprolactam that migrated from packaging into the simulant varied from 7.8 to 10.5 and 6.9 to 7.6  $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , for films used as meat products and cheese packaging, respectively.

**Keywords:** migration;  $\epsilon$ -caprolactam; polyamide 6; food simulant; validation of analytical method; gas chromatography.

## 1 Introdução

A  $\epsilon$ -caprolactama é o monômero utilizado na fabricação da poliamida 6 (PA-6)<sup>14,22,28</sup>. Durante o processo de polimerização, parte do monômero empregado pode permanecer na resina, já que a polimerização não é completa. Podem também estar presentes oligômeros de baixa massa molecular, aditivos, compostos de degradação, entre outros, que podem migrar para o alimento em contato<sup>2,3,17,19,21,28</sup>.

A PA-6 é muito usada como embalagem de alimentos. Sua maior aplicação é na forma de filmes e envoltórios, como componente único ou em estruturas de multicamadas<sup>10,26</sup>. Filmes de PA-6 têm sido muito empregados como embalagens a vácuo e com atmosfera modificada para carnes e aves frescas

e processadas, para queijos, e como embalagens tipo *cook in* para carnes e aves processadas. De maneira geral, a PA oferece boa barreira a gases, a aromas, a gorduras e ao vapor d'água e boa resistência mecânica, além de ser termoformável e termorresistente<sup>24,25</sup>.

A literatura disponível sobre migração da  $\epsilon$ -caprolactama de embalagens de PA para alimentos e simulantes é ainda restrita. Particularmente, no caso de embalagens contendo PA-6 produzidas e amplamente empregadas no Brasil, não foram encontrados trabalhos descritos na literatura.

Os compostos presentes em embalagens plásticas podem representar um risco à saúde humana, principalmente durante a exposição crônica, através do consumo de alimentos<sup>6,18,20</sup>. A  $\epsilon$ -caprolactama foi descrita como hepatotóxica<sup>9,29</sup>, neurotóxica<sup>29</sup> e genotóxica<sup>15</sup>, além de ter sido considerada mutagênica para células somáticas e germinativas de *Drosophila melanogaster*<sup>11</sup> e capaz de provocar danos cromossômicos e aneuploidia em linfócitos humanos<sup>27</sup>. A  $\epsilon$ -caprolactama está inserida no grupo 4, de acordo com a classificação da *International Agency for Research on Cancer* (IARC), sendo considerada como provavelmente não carcinogênica para humanos<sup>11</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista – UNESP, CEP 14801-902, Araraquara - SP, Brasil, E-mail: monteiro@fcar.unesp.br

<sup>2</sup> Centro de Tecnologia de Embalagem, Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, CP 139, CEP 13070-178, Campinas - SP, Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Centro de Tecnologia das Radiações – CTR, Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, CP 11049, CEP 05508-000, São Paulo - SP, Brasil e Universidade São Judas Tadeus, CEP 03166-000, São Paulo - SP, Brasil

\*A quem a correspondência deve ser enviada

Uma variedade de métodos cromatográficos tem sido utilizada na determinação de  $\epsilon$ -caprolactama e seus oligômeros no próprio polímero, em simulantes de alimentos e em alimentos: cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/DIC)<sup>8,13,22</sup>, cromatografia líquida de alta eficiência usando detector de ultravioleta (CLAE/UV)<sup>2,4,7,15,28</sup>, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM)<sup>13,30</sup> e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (CLAE/EM)<sup>2,28</sup>. A CG/DIC é amplamente utilizada em ensaios de migração por detectar a  $\epsilon$ -caprolactama em níveis de traços, enquanto a CLAE/UV tem sido muito empregada quando o objetivo é a análise da  $\epsilon$ -caprolactama e seus oligômeros. Já a CG/EM e a CLAE/EM vêm sendo usadas para identificar e quantificar os compostos presentes nas diferentes matrizes dependendo de sua massa molecular, polaridade e volatilidade.

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e validar método analítico para determinar  $\epsilon$ -caprolactama no simulante solução de ácido acético 3% e estudar sua migração de filmes contendo PA-6 para o simulante em contato.

## 2 Material e métodos

Foram utilizados filmes contendo PA-6, correspondentes a 13 marcas comerciais de embalagens empregadas no Brasil para o acondicionamento de produtos cárneos, denominadas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8, e de queijos, denominadas 1, 2, 3, 4 e 5, fornecidos pelas empresas produtoras.

A  $\epsilon$ -caprolactama (pureza > 99%, Sigma-Aldrich) foi utilizada como padrão analítico e a 2-azociclononona (pureza > 98%, Sigma-Aldrich) como padrão interno. Foi utilizado o cromatógrafo gasoso (CG) Shimadzu 17-A (Shimadzu, Kyoto, Japão), com detector de ionização de chama (DIC) e colunas capilares DB-1701 e DB-5 (J&W Scientific) de 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu$ m de espessura do filme interno e 60 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu$ m de espessura do filme interno, respectivamente.

Metanol (MeOH) e n-heptano foram adquiridos da Mallinckrodt Chemicals (Phillipsburg, USA), etanol (EtOH), da J. T. Baker, todos de grau cromatográfico e ácido acético 100% PA foi adquirido da Merck (Darmstadt, Germany). Água destilada também foi utilizada.

As soluções estoque de  $\epsilon$ -caprolactama e de 2-azociclononona foram preparadas em MeOH na concentração de 10.000 e 350  $\mu$ g.mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Posteriormente, por diluições sucessivas das soluções estoque, foram obtidas as soluções padrão de  $\epsilon$ -caprolactama e 2-azociclononona de diferentes concentrações, que foram diluídas em simulante solução de ácido acético 3% e então injetadas no CG/DIC.

Para o ensaio de migração, os filmes foram cortados em seções de 6 cm<sup>2</sup> de área. Cada seção foi colocada em tubo de vidro de 20 mL contendo 10 mL de simulante solução de ácido acético 3%. Os tubos foram hermeticamente fechados e acondicionados em estufa a 40  $\pm$  1 °C durante 10 dias<sup>1</sup>. O ensaio de migração foi realizado sob imersão total, em triplicata. Um tubo branco, usado como referência, contendo apenas o simulante foi exposto e analisado sob as mesmas condições.

Após o período de contato, cada seção da embalagem foi retirada do tubo e descartada, sendo, a seguir, adicionado o padrão interno. As soluções de simulante assim obtidas foram injetadas no CG/DIC em duplicata, empregando o método previamente desenvolvido e validado, que foi então utilizado para quantificar a  $\epsilon$ -caprolactama no simulante solução de ácido acético 3%.

O tratamento estatístico dos dados da validação do método analítico envolveu a determinação da média, do desvio padrão e do coeficiente de variação, enquanto o tratamento estatístico dos dados da curva de calibração envolveu a determinação da equação da reta de regressão linear e do coeficiente de correlação. Os resultados do ensaio de migração foram submetidos à Anova e teste de Tukey (Origin 7.0, 2000).

## 3 Resultados e discussão

### 3.1 Condições cromatográficas

Foram realizados estudos preliminares para estabelecer as condições de operação do equipamento (diferentes fases estacionárias, diferentes programações de temperatura, etc.) utilizando soluções padrão de  $\epsilon$ -caprolactama e 2-azociclononona, com base no método de determinação de  $\epsilon$ -caprolactama em simulantes de alimentos<sup>13</sup>. A melhor resolução foi obtida quando a temperatura da coluna foi mantida a 130 °C por 1 minuto, programada a 10 °C/min até 170 °C e mantida por 1 minuto, novamente aquecida a 10 °C/min até 200 °C, permanecendo por 2 minutos. O gás de arraste utilizado foi hidrogênio com vazão de 1 mL/min. As injeções (1  $\mu$ L) foram feitas a 240 °C no modo *split* e razão 1:20. A temperatura de detecção foi de 250 °C (Tabela 1).

**Tabela 1.** Parâmetros analíticos otimizados para determinação de  $\epsilon$ -caprolactama em simulante solução de ácido acético 3% usando CG/DIC.

Parâmetros analíticos	Valores otimizados
Temperatura do injetor	240 °C
Coluna DB-1701	30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m
Temperatura da coluna	
Temperatura do detector	250 °C
Gás de arraste	Hidrogênio
Vazão do gás de arraste	1 mL/min
Volume de injeção	1 $\mu$ L
Tempo de análise	11 minutos

### 3.2 Validação do método analítico

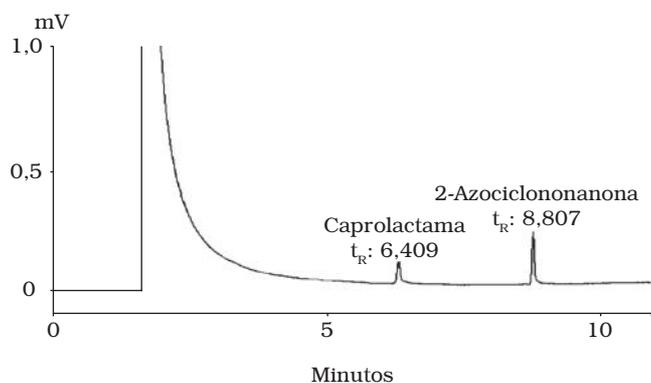
A validação foi estudada de acordo com os protocolos relatados na literatura<sup>5,12,16,23</sup>. A seletividade, calibração, linearidade, limite de detecção e limite de quantificação, precisão e exatidão foram avaliados.

### Seletividade

A seletividade do analito no sistema cromatográfico foi avaliada utilizando as colunas capilares DB-1701 e DB-5, com diferentes fases estacionárias. A  $\epsilon$ -caprolactama e a 2-azociclononona estavam livres de compostos interferentes ou que se sobreponham aos seus sinais.

### Curva de calibração e linearidade

Foram realizadas 10 injeções de cada concentração empregada (1,60; 16,01; 64,00; 160,11; e 640,00  $\mu\text{g}$  de  $\epsilon$ -caprolactama. $\text{mL}^{-1}$  de simulante e 14,00  $\mu\text{g}$  de 2-azociclononona. $\text{mL}^{-1}$  de simulante), e determinadas as médias, os desvios padrão e os coeficientes de variação, que foram menores que 5,0 e 5,3%, para a  $\epsilon$ -caprolactama e 2-azociclononona, respectivamente, para todas concentrações avaliadas. O cromatograma típico da curva de calibração está apresentado na Figura 1. Os tempos de retenção obtidos para a  $\epsilon$ -caprolactama e a 2-azociclononona foram 6,4 e 8,8 minutos, respectivamente.



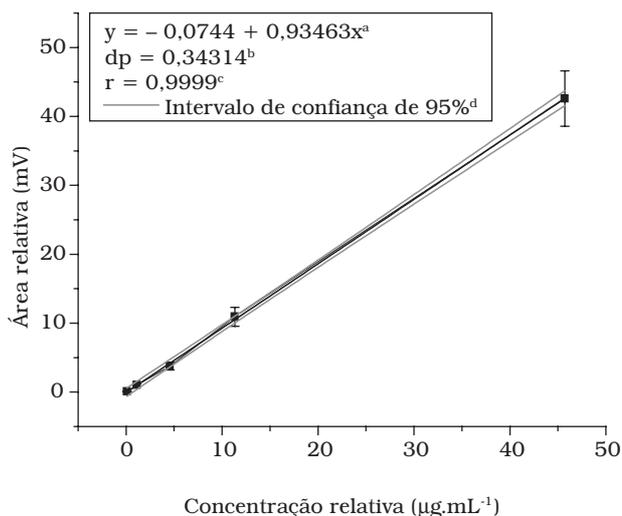
**Figura 1.** Cromatograma típico da curva de calibração da  $\epsilon$ -caprolactama e 2-azociclononona em solução de ácido acético 3%, obtido por CG/DIC (concentração da  $\epsilon$ -caprolactama e do padrão interno: 8,00 e 14,00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectivamente). Condições cromatográficas de acordo com a Tabela 1.

A linearidade do método foi determinada a partir dos dados referentes à curva de calibração. O cálculo da regressão linear, usando o método dos mínimos quadrados, forneceu a equação da reta ( $y = a + bx$ ), sendo  $x$  a concentração do analito na matriz e  $y$ , a área do pico.

A curva de calibração obtida apresentou linearidade no intervalo de concentração de 1,60 a 640,00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (Figura 2).

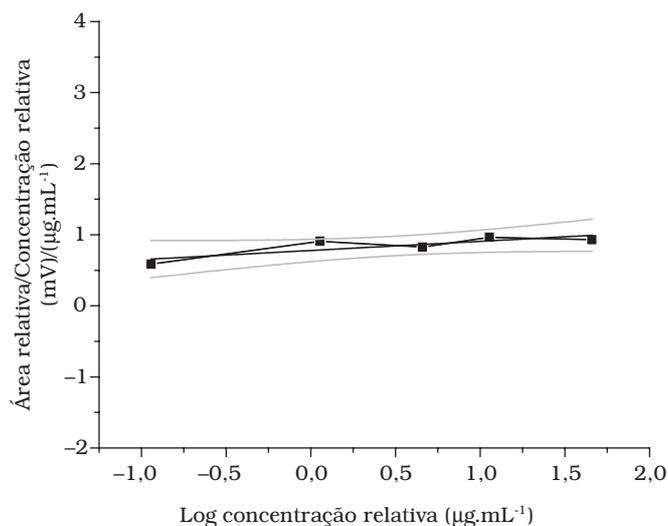
A equação de regressão foi  $y = -0,0744 + 0,93463x$ , sendo  $y$  a razão da área do pico da  $\epsilon$ -caprolactama pela área do pico do padrão interno e  $x$ , a razão da concentração da  $\epsilon$ -caprolactama pela concentração do padrão interno. O coeficiente de correlação ( $r$ ) foi 0,9999.

A linearidade também foi estudada utilizando a curva da razão área relativa/concentração relativa versus log da concentração relativa das soluções padrão empregadas<sup>23</sup>. Verificou-se que todas as concentrações das soluções padrão utilizadas na curva de calibração estavam perfeitamente dentro do intervalo



**Figura 2.** Curva de calibração de  $\epsilon$ -caprolactama/2-azociclononona em solução de ácido acético 3% (concentração: 1,6 a 640  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). <sup>a</sup>Equação da reta; <sup>b</sup>Desvio padrão; <sup>c</sup>Coefficiente de correlação; <sup>d</sup>Intervalo de confiança de 95%.

de confiança de 95% (Figura 3). Além disso, considerou-se o intervalo obtido suficientemente amplo, uma vez que para o sistema estudado não há necessidade de quantificar amostras com concentrações de  $\epsilon$ -caprolactama muito elevadas.



**Figura 3.** Curva da razão área relativa/concentração relativa da  $\epsilon$ -caprolactama e 2-azociclononona versus log da concentração relativa da  $\epsilon$ -caprolactama e 2-azociclononona, com intervalo de confiança de 95%.

### Limite de detecção do método

O limite de detecção do método (LD) foi determinado experimentalmente utilizando sucessivas diluições a partir da solução padrão de  $\epsilon$ -caprolactama de concentração 0,05  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , que foram injetadas ( $n = 6$ ) no CG/DIC. O LD foi expresso como a quantidade de  $\epsilon$ -caprolactama correspondente a 3 vezes a área do ruído de fundo ( $S/R = 3$ ) no tempo de retenção do pico do analito<sup>12,16,23</sup>. O valor obtido para LD foi 0,24 ng. Os coeficientes de variação referentes às áreas dos picos da  $\epsilon$ -caprolactama e

2-azociclononana foram 5,0 e 3,1%, respectivamente, indicando boa precisão.

#### Precisão e exatidão do método

A precisão é um critério utilizado para avaliar o desempenho de um método analítico e expressa concordância entre os dados experimentais obtidos, ou seja, quanto mais próximos entre si maior será a precisão<sup>5,12</sup>. A precisão do método foi avaliada mediante ensaio de repetibilidade e de precisão intermediária. A repetibilidade foi avaliada realizando medidas intra-dias. Para tanto, três concentrações da solução padrão (8,00; 80,00 e 400,00  $\mu\text{g}$  de  $\epsilon$ -caprolactama. $\text{mL}^{-1}$  de simulante solução de ácido acético 3%) foram injetadas no CG/DIC em triplicata num mesmo dia. A precisão intermediária foi avaliada realizando medidas inter-dias e as mesmas concentrações empregadas no ensaio de repetibilidade foram usadas. As soluções padrão foram injetadas no CG/DIC em dias consecutivos, totalizando 10 injeções. Durante os ensaios intra e inter-dias foram obtidos coeficientes de variação menores que 3,9 e 4,3%, respectivamente, indicando uma boa precisão (Tabela 2).

A exatidão do método foi determinada durante avaliação da precisão e foi expressa como a razão percentual entre a concentração de  $\epsilon$ -caprolactama obtida e a concentração adicionada<sup>5,12,16,23</sup>. Para tanto, soluções padrão contendo 8,00; 80,00 e 400,00  $\mu\text{g}$ . $\text{mL}^{-1}$  de  $\epsilon$ -caprolactama em simulante solução ácido acético 3% foram injetadas 10 vezes no CG/DIC. Verifica-se, pela Tabela 2, que foram obtidos valores de recuperação entre 100,5 e 106,0%, indicando boa exatidão do método. A porcentagem de recuperação foi elevada para todas as concentrações de  $\epsilon$ -caprolactama adicionadas.

#### Limite de quantificação do método

O limite de quantificação do método (LQ), expresso como a menor quantidade de  $\epsilon$ -caprolactama quantificada na matriz simulante solução de ácido acético 3% no tempo de retenção

do pico do analito, determinado com nível de precisão aceitável, correspondeu a 7 vezes o LD<sup>12,16,23</sup>. O valor obtido para LQ foi 1,60 ng. Os coeficientes de variação referentes às áreas dos picos da  $\epsilon$ -caprolactama e 2-azociclononana obtidos quando a solução foi injetada dez vezes no CG/DIC foram 4,2 e 4,5%, respectivamente, indicando que a precisão obtida foi muito boa.

### 3.3 Migração

De acordo com a Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que realiza o controle e regulamentação de materiais plásticos empregados na elaboração de embalagens e equipamentos destinados ao contato com alimentos e bebidas, o limite de migração específica (LME) estabelecido para  $\epsilon$ -caprolactama em resinas e embalagens de PA é de 15  $\text{mg.kg}^{-1}$  de alimento ou de simulante de alimento<sup>1</sup>.

Na Figura 4 estão apresentados os cromatogramas obtidos pela injeção do simulante solução de ácido acético 3% contendo  $\epsilon$ -caprolactama migrada de filmes contendo PA-6, correspondentes a duas marcas comerciais.

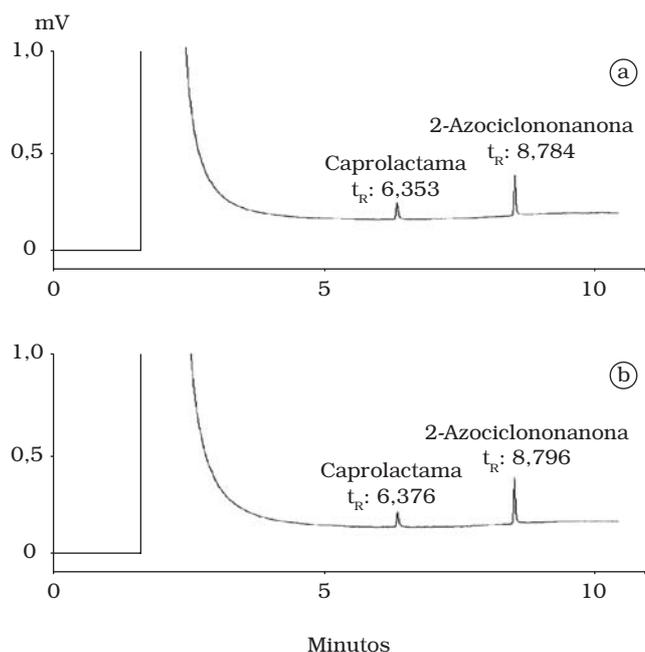
Os valores obtidos no ensaio de migração da  $\epsilon$ -caprolactama de embalagens contendo PA-6, destinadas ao acondicionamento de produtos cárneos e queijos para o simulante solução de ácido acético 3%, estão apresentados na Tabela 3.

Os resultados obtidos da migração de filmes contendo PA-6 usados para o acondicionamento de produtos cárneos demonstraram que a marca 4 apresentou o nível mais elevado de  $\epsilon$ -caprolactama (10,46  $\text{mg.kg}^{-1}$  simulante), não diferindo significativamente ( $p \geq 0,05$ ) apenas da marca 6. Os níveis mais baixos de  $\epsilon$ -caprolactama migrada foram apresentados pela marca 8 (7,75  $\text{mg.kg}^{-1}$  simulante), que não diferiu ( $p \geq 0,05$ ) das marcas 2 e 7 (Tabela 3).

**Tabela 2.** Avaliação da precisão intra e inter-ensaios e da exatidão do método para determinação da  $\epsilon$ -caprolactama em simulante solução de ácido acético 3% utilizando CG/DIC.

Injeções	Repetibilidade (intra-ensaio)			Precisão intermediária (inter-ensaio)		
	n = 3	n = 3	n = 3	n = 10	n = 10	n = 10
Concentração real ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	<b>8,00</b>	<b>80,00</b>	<b>400,00</b>	<b>8,00</b>	<b>80,00</b>	<b>400,00</b>
Concentração obtida ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	8,10 7,58 8,12	82,12 85,43 84,21	414,03 394,23 393,40	8,16 8,10 7,58 8,12 8,15 8,43 8,31 7,73 7,43 8,38	87,34 87,28 84,23 82,12 85,43 86,47 84,21 87,90 82,94 80,40	412,29 414,54 441,78 426,04 414,03 394,23 437,64 393,40 425,32 437,97
Média ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	<b>7,90</b>	<b>83,90</b>	<b>400,60</b>	<b>8,00</b>	<b>84,80</b>	<b>419,70</b>
DP	0,30	1,70	11,70	0,30	2,50	17,20
CV (%)	3,90	2,00	2,90	4,30	2,90	4,10
Exatidão (%)				100,50	106,00	104,90

DP: Desvio padrão; e CV Coeficiente de variação.



**Figura 4.** Cromatogramas típicos da quantificação da  $\epsilon$ -caprolactama migrada de filmes contendo PA-6 para simulante solução de ácido acético 3%, obtidos por CG/DIC: a) marca 1 - produtos cárneos e b) marca 1 - queijos. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela 1.

**Tabela 3.** Nível de  $\epsilon$ -caprolactama ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) migrada de filmes contendo PA-6, usados como embalagens de produtos cárneos (marcas 1-8) e de queijos (marcas 1-5) para o simulante solução de ácido acético 3% durante 10 dias a 40 °C.

Embalagem	Migração de $\epsilon$ -caprolactama ( $\text{mg.kg}^{-1}$ )	
	Produtos cárneos	Queijos
1	9,49 (3,5) <sup>bc</sup>	6,92 (6,5) <sup>b</sup>
2	7,93 (3,3) <sup>e</sup>	7,59 (4,3) <sup>a</sup>
3	9,65 (4,1) <sup>b</sup>	7,01 (4,2) <sup>ab</sup>
4	10,46 (6,2) <sup>a</sup>	<LQ
5	8,88 (6,4) <sup>cd</sup>	ND
6	9,90 (5,0) <sup>ab</sup>	
7	8,57 (3,0) <sup>de</sup>	
8	7,75 (6,9) <sup>e</sup>	

Coefficiente de variação (%) entre parênteses. n = 6; médias seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente entre si no teste de Tukey ( $p \geq 0,05$ ); LQ: limite de quantificação (1,6 ng); e ND: não detectada.

Entre os filmes contendo PA-6 usados para o acondicionamento de queijos, verificou-se que a marca 2 apresentou o maior conteúdo de  $\epsilon$ -caprolactama migrada para o simulante solução de ácido acético 3% (7,59  $\text{mg.kg}^{-1}$  de simulante), embora não tenha havido diferença significativa em relação à marca 3 ( $p \geq 0,05$ ). Em uma das marcas de embalagem de queijo a  $\epsilon$ -caprolactama não foi detectada e em outra, seu nível esteve abaixo do limite de quantificação do método (Tabela 3).

A literatura disponível sobre a migração de  $\epsilon$ -caprolactama de filmes de PA para alimentos e simulantes é ainda restrita. Particularmente, em relação a embalagens de PA produzidas no país, não foram encontrados trabalhos descritos na literatura. No caso da solução de ácido acético 3%, Pogorzelska e Mielniczuk<sup>22</sup> descreveram valores de  $\epsilon$ -caprolactama migrada de filmes de PA para o simulante variando de 6,0 a 16,3  $\text{mg.kg}^{-1}$ , que compreende a faixa obtida em nosso estudo para filmes

contendo PA-6, usados no acondicionamento de produtos cárneos e queijos.

Foi possível verificar que, em todas as amostras estudadas, o nível de  $\epsilon$ -caprolactama migrada esteve abaixo do limite de migração específica estabelecido pela Legislação Brasileira para este monômero, que é de 15  $\text{mg.kg}^{-1}$  de simulante<sup>1</sup>.

## 4 Conclusões

O método desenvolvido e validado apresentou alta sensibilidade, boa precisão e exatidão, além de tempo máximo de análise de 11 minutos.

O método desenvolvido e validado foi eficaz para quantificar a  $\epsilon$ -caprolactama migrada de filmes contendo PA-6 para simulante solução de ácido acético 3%.

Todas as embalagens estudadas atenderam às exigências da Legislação Brasileira para migração de  $\epsilon$ -caprolactama.

## Agradecimentos

À CAPES e ao PADC/FCF/UNESP pelo suporte financeiro.

## Referências bibliográficas

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regulamentos técnicos: disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos e seus anexos**. Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=19772&word=>>>. Acesso em: 30 ago. 2006.
2. BARKBY, C. T.; LAWSON, G. Analysis of migrants from nylon 6 packaging films into boiling water. **Food Addit. Contam.**, v. 10, n. 5, p. 541-553, 1993.
3. BEGLEY, T. H.; GAY, M. L.; HOLLIFIELD, H. C. Determination of migrants in and migration from nylon food packaging. **Food Addit. Contam.**, v. 12, n. 5, p. 671-676, 1995.
4. BONIFACI, L.; FREZZOTTI, D.; CAVALCA, G.; MALAGUTI, E.; RAVANETTI, G. P. Analysis of  $\epsilon$ -caprolactam and its oligomers by high-performance liquid chromatography. **J. Chromat.**, v. 585, n. 2, p. 333-336, 1991.
5. CASS, Q. B.; DEGANI, A. L. G. **Desenvolvimento de métodos por HPLC: fundamentos, estratégias e validação**. São Carlos: EdUFSCar, 2001.
6. DE FUSCO, R.; MONARCA, S.; BISCARDI, D.; PASQUINI, R.; FATIGONI, C. Leaching of mutagens into mineral water from polyethyleneterephthalate bottles. **Sci. Total Environ.**, v. 90, p. 241-248, 1990.
7. GRAMSHAW, J. W.; SOTO-VALDEZ, H. Migration from polyamide 'microwave and roasting bags' into roast chicken. **Food Addit. Contam.**, v. 15, n. 3, p.329-335, 1998.
8. GROMAN, A.; GUBERSKA, J. Gas chromatographic determination of  $\epsilon$ -caprolactam migrating from plastic materials. **Polimery**, v. 44, n. 9, p. 618-622, 1999. In: Chemical Abstracts, 1997-2001. Abstract 132:22239. CD ROM.
9. GROSS, P. Biologic activity of epsilon-caprolactam. **Crit. Rev. Toxicol.** v. 13, n. 3, p. 205-216, 1984.
10. HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. **Plastics packaging: properties, processing, applications and regulations**. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2000.

11. INTERNACIONAL Agency for Research on Cancer (Iarc) – **Summaries & evaluations: caprolactam (group 4)**, 1999. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/iarc/vol71/010-caprolactam.html>>. Acesso em: 30 jul. 2006.
12. INTERNATIONAL Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). **Harmonised guidelines for the in-house validation of methods of analysis (Technical Report)**. Disponível em: <<http://www.iupac.org/divisions/V/501/draftoct19.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2006.
13. JOINT Research Centre. **European Commission. Determination of caprolactam in food simulants**. Disponível em: <<http://cpf.jrc.it/smt/monomers/downloads/pm14200.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2006.
14. JOINT Research Centre. **European Commission. Index of substances: caprolactam**. Disponível em: <<http://cpf.jrc.it/smt/monomers/pm14200.htm>>. Acesso em: 30 ago. 2006.
15. Kulkarni, R.; Kanekar, P. simultaneous determination of epsilon-caprolactam and epsilon-aminocaproic acid by high-performance liquid chromatography. **Process Control Qual.**, v. 9, n. 1/3, p. 31-37, 1997.
16. LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. Rima: São Carlos, 2004.
17. MONTEIRO, M.; NERÍN, C.; REYES, F. G. R. Determination of UV stabilizers in PET bottles by high performance-size exclusion chromatography. **Food Addit. Contam.**, v. 13, n. 5, p. 575-586, 1996.
18. MONTEIRO, M. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais: metodologia analítica e estudo de migração**. Campinas, 1997, 123 f. Tese (Doutora em Ciência de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
19. MONTEIRO, M.; NERÍN, C.; REYES, F. G. R. Migration of Tinuvin P a stabilizer, from PET bottles into fatty-food simulants. **Pack. Tech. Sci.**, v. 12, p. 241-248, 1999.
20. NASSER, A. L. M. **Identificação de oligômeros presentes em garrafas PET destinadas ao acondicionamento de água mineral e de suco de fruta: desenvolvimento e validação do método analítico**. Araraquara, 2003, 118 f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Alimentos), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista (UNESP).
21. NERÍN, C. Alimentos preparados para cocinar en la bolsa. In: NERÍN, C.; CACHO, J.; REYES, F. G. R.; FARIA, J. A.; ANJOS, C. A. R.; PADULA, M. **Materiais plásticos em contato com alimentos**. Campinas: CETEA/ITAL, 1995. Cap. 5, p. 1-21. (apostila).
22. POGORZELSKA, Z.; MIELNICZUK, Z. Determination of  $\epsilon$ -caprolactam migration from polyamide plastics: A new approach. **Packag. Technol. Sci.**, v. 14, n.1, p. 31-35, 2001.
23. RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
24. SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. Carnes, aves, pescados e derivados. In: SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, 2001. p.151-171.
25. SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. Queijos. In: SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; CANAVESI, E. **Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, 2001. p. 175-182.
26. SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, M. L.; COLTRO, L.; VERCELINO, A. R. M.; CORRÊA, G. E. E. Principais materiais plásticos para embalagens flexíveis. In: SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, M. L.; COLTRO, L.; VERCELINO, A. R. M.; CORRÊA, G. E. E. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. p.1-43.
27. SHELDON, T. Chromosomal damage induced by caprolactam in human lymphocytes. **Mutat. Res.**, v. 224, n. 3, p. 325-327, 1989.
28. SOTO-VALDEZ, H.; GRAMSHAW, J. W.; VANDERBURG, H. J. Determination of potential migrants present in Nylon 'microwave and roasting bags' and migration into olive oil. **Food Addit. Contam.**, v. 14, n. 3, p. 309-318, 1997.
29. YAGOUBI, N.; BAILLET, A.; PELLERIN, F.; FERRIER, D. Physico-chemical behaviour of  $\beta$  irradiated plastic materials currently used as packaging and medical products. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B**, v. 105, n.1-4, p. 340-344, 1995.
30. ZHAO, Y.; JING, Z.; LI, H.; ZHANG, H. The determination of impurities in caprolactam by capillary gas chromatography-mass spectrometry. **Microchem. J.**, v. 69, n. 3, p. 213-217, 2001.