

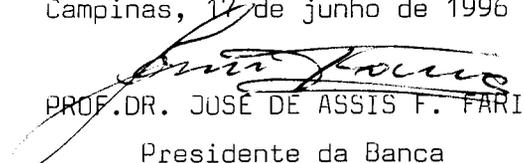
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DO POTENCIAL DE MIGRAÇÃO DE
COMPONENTES DE EMBALAGENS PLÁSTICAS
PARA PRODUTOS GORDUROSOS A ALTAS
TEMPERATURAS**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por ELOISA ELENA CORREA GARCIA e aprovada pela Comissão Julgadora em 17 de junho de 1996.

Campinas, 17 de junho de 1996


PROF.DR. JOSÉ DE ASSIS F. FÁRIA

Presidente da Banca

Eloísa Elena Corrêa Garcia
Engenheira de Alimentos

José de Assis Fonseca Faria, Ph.D.
Orientador

**Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de
Mestre em Tecnologia de Alimentos.**

**Campinas
1996**



UNIDADE	BC
INSTITUIÇÃO:	UNICAMP
V.	G165e
Ex.	
TOMEO BC/	28.026
PROC.	667/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$11,00
DATA	23/07/96
N.º CPD	

CM-00092351-4

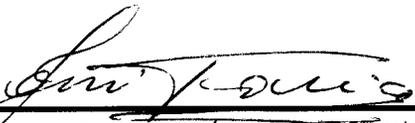
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

G165e Garcia, Eloísa Elena Corrêa
Estudo do potencial de migração de componentes de embalagens plásticas para produtos gordurosos a altas temperaturas/Eloísa Elena Corrêa Garcia. -- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: José de Assis Fonseca Faria
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Migração. 2.Alimentos-Embalagens. 3.Legislação. I.Faria, José de Assis Fonseca. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador



Prof.^a. Dr.^a. Délia Rodriguez Amaya
Membro



Prof.^a. Dr.^a. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Membro

Prof.^a. Dr.^a. Heloísa Máscia Cecchi
Membro

Campinas, junho de 1996

*Aos meus pais, Pedro e
Mariana,
com carinho*

*Ao Rafa, ao Gabo e
ao Dulcídio, de
todo o meu coração*

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE ANEXOS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	iv
RESUMO.....	vi
SUMMARY.....	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Migração - Aspectos Teóricos.....	4
2.2. A Migração Total e os Similantes	8
2.3. Migração e o Contato a Altas Temperaturas	16
2.3.1. Aquecimento em forno de microondas	19
2.3.2. Embalagens submetidas à pasteurização/cozimento/esterilização	26
2.4. Migração e a Legislação	29
2.4.1. Legislação brasileira.....	30
2.4.2. Mercosul.....	31
2.4.3. Comunidade Econômica Européia - CEE.....	34
2.4.4. Estados Unidos.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. Materiais.....	37
3.2. Equipamentos	39
3.3. Métodos	39
3.3.1. Identificação.....	40
3.3.2. Espessura total.....	40
3.3.3. Gramatura total.....	40
3.3.4. Peso	41
3.3.5. Migração total - heptano como simulante	41
3.3.6. Migração total - óleo de oliva como simulante	42
3.3.7. Fração extraível em n-hexano	46
3.3.8. Fração solúvel em xileno	46

3.3.9. Simulação de aquecimento em forno de microondas	48
3.3.10. Simulação de aquecimento em forno convencional	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Caracterização e Potencial de Migração Total das Amostras Analisadas	49
4.1.1. Filmes para descongelamento em forno de microondas	49
4.1.2. Potes plásticos para descongelamento em forno de microondas.....	52
4.1.3. Embalagens para uso em forno convencional	54
4.1.4. Filme para pasteurização de leite de cabra.....	57
4.1.5. Laminado para esterilização em autoclave.....	59
4.1.6. Embalagens para produtos com cozimento após o acondicionamento	60
4.2. Migração Total - Óleo de Oliva como Simulante.....	63
5. CONCLUSÃO	66
6. RECOMENDAÇÕES	67
ANEXOS	68
ANEXO A	
ANEXO B	
ANEXO C	
ANEXO D	
ANEXO E	
ANEXO F	
ANEXO G	
ANEXO H	
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Energia de ativação (Ea) para migração específica	8
TABELA 2. Composição do simulante HB - 307	11
TABELA 3. Migração total para iso-octano e óleo de oliva	13
TABELA 4. Condições de contato para o ensaio de migração total da Diretiva 93/8/EEC	17
TABELA 5. Condições de contato para o ensaio de migração total da Resolução Mercosul GMC 36/92	18
TABELA 6. Migração total de materiais para uso a altas temperaturas, usando óleo de oliva e iso-octano como simulantes	22
TABELA 7. Comparação da migração total para óleo de oliva usando aquecimento em microondas e em forno convencional com iso-octano em condições normais	25
TABELA 8. Migração total após contato 100°C/60min.....	29
TABELA 9. Características das amostras de filmes para descongelamento em forno de microondas	49
TABELA 10. Resultados dos ensaios de migração total relativos aos filmes para descongelamento em forno de microondas	50
TABELA 11. Resultados dos ensaios de extração segundo as normas da FDA, relativos aos filmes para descongelamento em forno de microondas	52
TABELA 12. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos aos potes plásticos para descongelamento de produtos em forno de microondas.....	53
TABELA 13. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos ao filme para assar produtos em forno de microondas e convencional	55
TABELA 14. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos à bandeja para descongelamento de produtos em forno de microondas e em forno convencional.....	56
TABELA 15. Resultados de caracterização física e dos ensaios de extração segundo as normas da FDA, relativos ao filme para pasteurização de leite de cabra.....	58
TABELA 16. Resultados dos ensaios de migração total relativos ao filme para pasteurização de leite de cabra.....	58
TABELA 17. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos ao laminado para esterilização de produtos em autoclave	59
TABELA 18. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos às amostras de tripas para mortadela	61
TABELA 19. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos às amostras de embalagem para presunto “cook in” e salsicha	62
TABELA 20. Caracterização química do óleo de oliva usado neste trabalho.....	63
TABELA 21. Caracterização do óleo de oliva quanto à composição em ácidos graxos (%).....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação esquemática do dispositivo utilizado para fixação do corpo-de-prova para contato com apenas a camada interna	42
FIGURA 2. Fluxograma do procedimento do método de migração total - óleo de oliva como simulante	47

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Espectros de transmissão no infravermelho das amostras A, B e C	69
ANEXO B: Espectros de transmissão no infravermelho das amostras K e L	70
ANEXO C: Espectros de transmissão no infravermelho das amostras E e M.....	71
ANEXO D: Espectro de transmissão no infravermelho da amostra D	72
ANEXO E: Espectro de transmissão no infravermelho da camada interna da amostra F	73
ANEXO F: Espectros de transmissão no infravermelho da camada interna das amostras G e H	74
ANEXO G: Espectros de transmissão no infravermelho da camada interna dos filmes tampa e fundo da amostra I.....	75
ANEXO H: Espectros de transmissão no infravermelho da camadainterna dos filmes tampa e fundo da amostra J	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABS = terpolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno
- AC = acrílico
- ASTM = American Society for Testing and Materials
- ATBC = citrato de acetil-tributila
- CEE = Comunidade Económica Européia
- CEN = Comitê Europeu para Normalização
- CNNPA = Comissão Nacional de Normas e Padrões de Alimentos
- CPET = polietileno tereftalato cristalizado
- DLDTP = di lauril di tiopropionato
- EAA = copolímero de etileno e ácido acrílico (10-15%)
- EMAA = copolímero de etileno e ácido metacrílico (10-15%)
- EVA = copolímero de etileno e acetato de vinila
- EVA 7,5% = EVA com 7,5% em peso de acetato de vinila
- EVA 18% = EVA com 18% em peso de acetato de vinila
- EVOH = copolímero de etileno e álcool vinílico
- FDA = Food and Drug Administration
- GC-MS = cromatografia a gás com detecção por espectrometria de massa
- GMC = Grupo Mercado Comum
- HPLC = cromatografia líquida de alta eficiência
- INMETRO = Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- LC-MS = cromatografia líquida com detecção por espectrometria de massa
- MERCOSUL = Mercado Comum do Sul
- PA = poliamida
- PA 6 = poliamida 6
- PA12 = poliamida 12
- PA 66 = poliamida 66
- PA-MX D6 = poliamida amorfa da Toyobo Co, Japão
- PB = polibutadieno
- PBT = polibutileno tereftalato
- PC = policarbonato

PEAD = polietileno de alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

PEBDL = polietileno de baixa densidade linear

PET = polietileno tereftalato

PETimp = PET impresso

PIRA = UK Research Association for the Paper and Board Printing and Packaging Industries

PP = polipropileno

PPO = polióxido de fenileno

PS = poliestireno

PSAI = poliestireno de alto impacto

PSU = polisulfona

PU = poliuretano

PVC = policloreto de vinila

PVDC = copolímero de cloreto de vinila e cloreto de vinilideno

PVDC rev = revestimento de PVDC

SVS = Secretaria de Vigilância Sanitária

Tmax = Temperatura máxima

TPE = poliéster termofixo

TPX = polimetil penteno

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de migração total para produtos gordurosos em treze amostras comerciais de materiais de embalagem de fabricação nacional, cujo emprego para alimentos está associado ao contato a altas temperaturas, quando do processamento ou preparo para consumo. As amostras foram avaliadas quanto à migração total para produtos gordurosos, de acordo com o prescrito pela recém harmonizada legislação do Mercosul, usando como simulantes o n-heptano e o óleo de oliva. A título de complementação, as amostras de filmes flexíveis simples de polietileno também foram submetidas aos ensaios de extração, segundo as normas da FDA, para avaliação da adequação de resinas poliolefinicas para uso em altas temperaturas. As amostras cujo emprego proposto previa o aquecimento em forno de microondas e em forno convencional, também foram avaliadas quanto à migração total, após contato reproduzindo as condições reais de uso. Paralelamente, foi avaliada a possibilidade do uso de n-hexano como solvente de extração do óleo absorvido, no método que emprega óleo de oliva como simulante, com o objetivo de reduzir o custo do método e viabilizar uma alternativa ao solvente tradicional, (1,1,2 triclorotrifluoretano, que deverá ser banido até o ano 2000, devido ao seu efeito danoso sobre a camada de ozônio. Todos os treze materiais de embalagem avaliados cumpriram com os requisitos da nova legislação do Mercosul, e os materiais a base de PE atenderam às exigências da FDA. Os sistemas avaliados que revelaram maior potencial de migração total a altas temperaturas, foram os filmes de PEAD e um tipo de pote de PP para descongelamento de alimentos em forno de microondas e uma amostra de tripa para mortadela de PA monocamada. O potencial de migração total simulando o aquecimento em forno convencional foi superior ao determinado nas condições-padrão de ensaio para as duas amostras avaliadas e o potencial de migração simulando o aquecimento em forno de microondas foi inferior ao determinado nas condições-padrão de ensaio para as amostras de filmes simples, porém superior no caso das amostras rígidas. A potencialidade do n-hexano como solvente alternativo ao 1,1,2 triclorotrifluoretano foi confirmada, pelo menos para emprego na seleção de amostras com potencial de migração mais significativa e que deveriam ser então avaliadas pelo método com o solvente de extração tradicional. Entretanto, essa constatação ainda deve ser confirmada após situações de contato por longo tempo como, por exemplo 40°C/10dias.

SUMMARY

The purpose of this study was to evaluate thirteen commercial samples of packaging materials produced in Brazil as to total migration potential to fatty products, whose use in food is associated with contact at high temperatures during processing or preparation for consumption. The samples were evaluated as to total migration to fatty products, according to the Mercosur recently harmonized legislation, by using n-heptane and olive oil as simulants. In addition, the samples of polyethylene single films were also submitted to extraction tests as per FDA standards to evaluate the adequacy of olefin polymers resins for use at high temperatures. The samples whose use foresaw heating in both microwave and conventional ovens were also evaluated as to total migration, after contact simulating real use conditions. Simultaneously, the possibility of using n-hexane as extraction solvent of the absorbed oil in the method that uses olive oil as simulant, to reduce analysis cost and make viable an alternative to the conventional solvent, was evaluated. This conventional solvent (1, 1, 2 trichlorotrifluoroethane) should be banned by the year 2000 because of its harmful effects on the ozone layer. All the thirteen evaluated packaging systems met the requirements of the new Mercosur legislation and the materials made of PE satisfied FDA requirements. The systems that presented the highest potential of total migration at high temperatures were the films of HDPE and one sample of PP cup for food defrost in microwave oven and one sample of gut for sausage of PA monolayer. The potential of total migration simulating the heating in conventional oven was superior to the one determined in the test standard conditions stipulated in Resolution GMC 30/92, for the two samples evaluated. The migration potential simulating the heating in microwave oven was inferior to the one determined in the test standard conditions for samples of films, yet superior to rigid samples. The potentiality of n-hexane as an alternative solvent to 1, 1, 2 trichlorotrifluoroethane was confirmed, at least for use in the selection of samples with more significant migration potential, and should be then evaluated through the method with the traditional extraction solvent. Nevertheless, this conclusion still has to be confirmed after situations of contact for a long period of time (40°C for 10 days, for instance).

1 INTRODUÇÃO

Migração é o fenômeno de transferência de componentes da embalagem para o produto alimentício. As substâncias que são transferidas para o alimento, como resultado do contato ou interação entre este e o material de embalagem são os migrantes. Como não são nem previstos, muito menos desejáveis, os migrantes são considerados aditivos acidentais de alimentos e podem acarretar a contaminação toxicológica ou organoléptica dos produtos acondicionados.

Normalmente, os migrantes são substâncias de baixo peso molecular e com mobilidade suficiente na estrutura para que possam ser extraídos ou absorvidos pelo produto. Em materiais plásticos, os migrantes podem ser resíduos de polimerização (monômeros e oligômeros), aditivos (estabilizantes térmicos, antioxidantes, absorvedores de luz UV, lubrificantes, plastificantes, etc), cargas, pigmentos ou produtos de degradação térmica ou oxidativa de polímeros, etc.

A migração normalmente é abordada sob dois conceitos distintos: migração total e específica. **A migração total** é a soma de todos os componentes da embalagem que são transferidos para o alimento, em determinadas condições de acondicionamento e estocagem, sejam eles conhecidos ou não. **A migração específica** está relacionada apenas a compostos individuais e identificáveis, que apresentem interesse particular. Esse interesse pode ser devido às consequências toxicológicas, tal como ocorre com o monômero cloreto de vinila e com os metais pesados; ou por problemas de contaminação organoléptica, como no caso de solventes residuais, monômero de estireno e compostos de termodegradação, etc.

Ao contrário da migração específica, as considerações sobre migração total não envolvem, diretamente, aspectos toxicológicos ou de contaminação organoléptica, uma vez que esta inclui todos os componentes potencialmente migrantes da embalagem. A determinação da migração total é útil como um controle da transferência de substâncias químicas indesejáveis para alimentos, sejam elas de significância toxicológica ou não, e para evitar a necessidade de se avaliar separadamente cada um dos compostos presentes que, em muitos casos, são desconhecidos.

Há muitos anos, a migração vem sendo estudada para materiais poliméricos como os plásticos, os vernizes e os elastômeros. Mais recentemente, os materiais celulósicos (papel e cartão) e até mesmo o vidro passaram a merecer atenção sob o aspecto de contaminação acidental de alimentos.

A nível mundial, a sistemática de aprovação de materiais de embalagem para contato direto com alimentos se fundamenta no conhecimento da toxicidade dos materiais e aditivos componentes do material de embalagem, definindo os componentes permitidos e, quando necessário, estabelecendo restrições de composição. A aprovação também se baseia em análises de migração total e específica, que dimensionam o potencial de contaminação do alimento devido ao contato com o material de embalagem.

A permissão de emprego de um determinado componente na composição de materiais para contato com alimentos e a definição dos limites de composição são baseadas em estudos toxicológicos que determinam os riscos da ingestão do componente e sua taxa de ingestão diária. Esses estudos, desde que executados por laboratório idôneo, devido a sua complexidade e especificidade, são reconhecidos internacionalmente.

No Brasil, a Resolução 45/77 estabelece os critérios para aprovação de materiais poliméricos para emprego em contato com alimentos (BRASIL, 1978). Esta regulamentação foi revista e ampliada para outros materiais nos trabalhos de harmonização de normas para o MERCOSUL e, hoje já publicadas no Diário Oficial (SECRETARIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1996). Nos Estados Unidos, a legislação sobre o assunto consta das partes de 170 a 189 do *Code of Federal Regulations*, as quais são a base para os estudos e análises da *Food and Drug Administration* (FDA) para aprovação de materiais para contato com alimentos (CODE OF..., 1994). Na Europa a Comunidade Econômica Européia (CEE), através do trabalho de harmonização das legislações, já tem publicadas várias normas diretivas sobre o assunto (COMMISSION DIRECTIVE, 1990, 1993a, 1993b; COUNCIL DIRECTIVE, 1982, 1985).

Além do aspecto de regulamentação, muitos componentes, sem significado toxicológico, podem migrar para o alimento causando alteração significativa de suas características organolépticas, o que acarreta enormes perdas econômicas.

O potencial de migração de componentes da embalagem plástica para alimentos depende de muitos fatores como concentração do componente migrante no material de embalagem, tempo e temperatura de contato e propriedades físico-químicas dos componentes do sistema polímero/migrante/alimento (FIGGE, 1980).

Em princípio, a determinação da migração total em um material é muito simples, a saber: uma amostra do material, de área conhecida, é colocada em contato com um solvente simulante do alimento, sob condições específicas de tempo e temperatura. Ao final do período, o resíduo migrado para o simulante é quantificado por meio de técnica analítica apropriada.

Apesar da aparente simplicidade desta determinação, muitos fatores que interferem nos resultados devem ser considerados, tais como: solvente simulante, condições de extração, natureza do contato entre material de embalagem e solvente simulante e metodologia empregada para quantificação do resíduo migrado (FERNANDES et alii, 1987).

Mesmo que metodologias para determinação da migração total já sejam há muito tempo padronizadas por diversas legislações internacionais, muito se tem estudado nos últimos anos para definir as condições mais adequadas para este ensaio, considerando uma reprodução mais real do poder extrativo do produto e das condições de contato. Tais estudos foram intensificados recentemente pelos trabalhos de harmonização de legislações e normas técnicas da Comunidade Econômica Européia.

Ainda existe muita divergência quanto à definição do simulante mais adequado de produtos gordurosos, fato que se reflete no número de extratantes propostos e na diversidade das metodologias de análise. Há duas linhas de pensamento, a que utiliza solventes orgânicos simples como heptano, isooctano, solução a 95% de álcool etílico, etc, e a que preconiza o uso de óleos vegetais ou misturas de ácidos graxos. A primeira linha se baseia na rapidez, facilidade e precisão das metodologias de ensaio, enquanto a outra se justifica pela melhor aproximação com as propriedades físico-químicas de produtos gordurosos.

Os solventes orgânicos simples geralmente apresentam poder extrativo muito acentuado, implicando em uma migração muito rápida e irreal (CROSBY, 1981; FIGGE, 1980) devido à estrutura química totalmente diferente dos triglicerídios. Apesar disso, o n-heptano é hoje empregado pela FDA, pela Legislação Brasileira e também foi adotado pelo MERCOSUL, para a maioria dos ensaios com materiais plásticos (CODE OF..., 1994; BRASIL, 1978; BRASIL, 1992a). Os trabalhos atuais procuram levantar dados

para estabelecer uma forma de correlação entre o poder extrativo do solvente orgânico e o de óleos vegetais, a fim de indicar fatores de correção para a interpretação dos resultados (DE KRUIJF & RIJK, 1988; BANER et alii, 1992).

Na outra categoria de simulantes gordurosos, os mais aceitos atualmente são o óleo de oliva, o óleo de girassol e uma mistura sintética de triglicerídios, conhecida como HB307, os quais são indicados na Diretiva 85/572 da CEE (COUNCIL DIRECTIVE, 1985), sendo que o óleo de oliva também foi adotado como simulante gorduroso pelo MERCOSUL, para ensaios de migração total nos casos em que exista incompatibilidade do material plástico com o n-heptano. As maiores críticas aos métodos que empregam os óleos comestíveis residem na dificuldade analítica para determinar o resíduo migrado, na baixa precisão do método, além do alto custo e tempo necessário à execução do ensaio. O método que usa a mistura HB307 é de alta precisão, porém de custo inviável para a maioria dos laboratórios.

Outra questão em debate é a definição das condições de contato no ensaio de migração total de forma a refletir o emprego real, principalmente quando a aplicação envolve situações de contato a altas temperaturas. As metodologias para determinação de migração total normalmente apresentam tabelas que relacionam as condições de emprego real com a condição padronizada a ser utilizada no ensaio. Entretanto, os desenvolvimentos em aplicações de materiais de embalagem e em tecnologias de acondicionamento de alimentos vêm criando novas situações de contato, a exemplo do uso de embalagens para descongelamento e/ou cozimento em fornos de microondas, de embalagens para uso em forno convencional, de tecnologias que associam o cozimento e/ou pasteurização dos produtos após o acondicionamento ("sous vide", embalagens flexíveis esterilizáveis, etc), entre outras.

Nesse contexto, esta pesquisa foi delineada de forma a contribuir para o levantamento de dados para a correlação de resultados de ensaios de migração total com o potencial real de migração, trazendo essa discussão para a realidade brasileira em termos de avaliação de desempenho de materiais de embalagem nacionais e aplicando a recém harmonizada legislação do MERCOSUL.

O objetivo do trabalho foi, portanto, avaliar quanto ao potencial de migração para produtos gordurosos, uma série de materiais de embalagem nacionais, cujo emprego para alimentos está associado com contato a temperaturas relativamente altas, quando do processamento ou preparo para consumo. Para tanto, as amostras foram submetidas ao ensaio de migração total com os simulantes óleo de oliva e n-heptano, segundo as condições estabelecidas pelas Resoluções do MERCOSUL e com óleo de oliva, após contato em condições próximas ao seu emprego real.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Migração - Aspectos Teóricos

A migração de componentes do material de embalagem para alimentos é um fenômeno de transferência de massa resultante do contato e/ou interação entre o material de embalagem e o produto. O principal mecanismo de controle dessa transferência de massa é a difusão.

A difusão é resultante de movimentos moleculares naturais e espontâneos que ocorrem sem a ajuda de forças externas. É uma homogeneização ou aproximação do equilíbrio, provocada pelo movimento atômico ou molecular aleatório, sendo uma tendência natural a substância se difundir de alta concentração para áreas de baixa concentração, ou melhor, de áreas de alto potencial químico para áreas de baixo potencial químico até que, no equilíbrio, seja estabelecido um potencial constante. A relação de concentração nas duas faces é definida pelo coeficiente de partição de Nernst (CROSBY, 1981).

Os processos de migração de componentes da embalagem plástica, assim como os processos gerais de transferência de massa, são divididos em duas classes básicas: quando a difusão pode ou não ser modelada pela Lei de Difusão de Fick.

A primeira lei de Fick relaciona o coeficiente de difusão e o gradiente de concentração entre as duas fases como segue:

$$N = -D(c) \cdot \frac{c}{x}$$

onde: N = fluxo do migrante (moles/cm².s)

c = concentração do migrante (moles/cm³)

x = dimensão da coordenada em cuja direção ocorre o transporte (cm)

D(c) = coeficiente de difusão (cm²/s)

Neste caso, D, em geral, é uma função da concentração do migrante.

Normalmente os processos de migração que podem ser expressos pela primeira Lei de Fick envolvem pouca ou nenhuma interação entre o alimento (ou seu simulante) e o material de embalagem. Esta situação, por exemplo, foi obtida por LICKLY et alii (1991), no modelamento da migração de aditivos de ABS para água como simulante, cujos dados práticos confirmaram as premissas básicas de um modelo de transferência de massa tipo "fickniano", a saber:

- que não há resistência à transferência de massa entre a substância que migra e o simulante;
- que não ocorre penetração do alimento ou simulante no material de embalagem;
- que o migrante se distribue de forma homogênea no material polimérico;
- que o alimento ou simulante está bem homogeneizado.

A perda do monômero de cloreto de vinila de resinas de PVC e a migração deste monômero residual de garrafas de PVC para alimentos foram também modeladas pela Lei de Fick por KOROS & HOPFENBERG (1979).

Em muitos casos, entretanto, a difusão não pode ser modelada pelas Leis de Fick, a exemplo das situações muito comuns em que o extratante (alimento ou simulante) penetra no polímero. Nessa situação cria-se na região de contato polímero/produto uma “camada -limite”, que na realidade é o polímero “entumescido”, onde o coeficiente de difusão é maior que o do polímero puro. Como decorrência dessa interação do polímero com o simulante ou alimento, o coeficiente de difusão varia com o tempo, o que torna mais complexa a modelagem desses processos de difusão (CROSBY, 1981).

Outros autores procuraram expressar o transporte de migrantes considerando que a difusão também depende da interação entre o migrante e os sítios ativos do polímero. GILBERT et alii (1980) propuseram um modelo cinético através de um processo de sorção/desorção para migrantes de baixo peso molecular capazes de se difundirem através do polímero, mas considerando a possibilidade dos migrantes se ligarem aos sítios ativos e ficarem presos na matriz polimérica.

Modelos posteriores compararam a forma e o tamanho da substância que difunde e o espaço livre na matriz polimérica. MAURITZ et alii (1990a; 1990b) e COUGHLIN et alii (1990) desenvolveram a teoria do volume livre, incluindo até moléculas grandes como os plastificantes.

O tratamento considerou apenas polímeros acima da temperatura de transição vítrea (T_g). O movimento da substância que difunde através do polímero foi calculado assumindo que esta é capaz de adotar uma conformação de menor energia. O movimento térmico da cadeia do polímero permite o movimento da substância que difunde através da matriz do polímero, até quando o tamanho dessa substância seja comparável ao dos segmentos do polímero. A conformação da cadeia do polímero e da molécula que difunde também pode afetar a difusão. Em um refinamento do modelo geral os autores consideravam ainda a variação da energia superficial causada pelo movimento da cadeia de polímero, ocasionado pela difusão de grandes moléculas. Esta visão alternativa da difusão foi comprovada pelos autores com dados experimentais, principalmente a baixas temperaturas.

Além dos trabalhos que geraram os modelos para migração, poucos dados práticos foram publicados para avaliação desses modelos, sendo estes concentrados em substâncias que migram de forma independente, aproximando-se dos modelos “Ficknianos”, como a migração de monômeros para simulantes aquosos, a exemplo do trabalho de TILL et alii (1992) enfocando o monômero de estireno. Quando há alguma interação entre a embalagem e o alimento, o desenvolvimento de modelos não têm tido muito êxito (PUGH, 1995).

O desenvolvimento de modelos matemáticos para migração tem muitas vantagens, porém, ainda não puderam substituir os ensaios de migração na avaliação do potencial de contaminação do alimento por substâncias químicas procedentes da embalagem.

Fatores que influenciam a migração

Dentre os fatores que interferem no potencial de migração de componentes da embalagem plástica para alimentos estão as propriedades físicas e químicas do polímero, a concentração do migrante no material, o tempo de contato, a temperatura e as propriedades físico-químicas do sistema polímero/migrante/alimento (FIGGE, 1980).

A concentração do migrante é importante, uma vez que abaixo de certos limites, esta passa a controlar o coeficiente de difusão do sistema. Associado a isso, a espessura do material é fator relevante, por estar relacionada tanto com o coeficiente de difusão como com a massa total de migrante disponível. A avaliação de migração em embalagens de parede espessa oferece maior dificuldade analítica, quando se emprega simulantes em contato por curto período de tempo (FERNANDES et alii, 1987; KOROS & KOPFENBERG, 1979).

Dentre as propriedades físicas e químicas do polímero, são importantes a densidade, a distribuição de peso molecular, a presença de sítios ativos, a conformação das cadeias e a presença de ligações cruzadas entre as moléculas.

Além desses fatores, o próprio processo de transformação de embalagens plásticas acarreta diferenças morfológicas e estruturais na matriz polimérica, devido a fatores físicos como velocidade de resfriamento, direção do fluxo da extrusão, tensão de orientação na formação de embalagens, etc.

A natureza da fase de contato polímero/alimento ou simulante influencia tanto o coeficiente de difusão como o coeficiente de partição. Nesse aspecto, o potencial de migração foi classificado por BRISTON & KATAN (1974) em três tipos básicos:

a) **não ocorre a migração:** neste caso o coeficiente de difusão é próximo de zero e somente os componentes da monocamada de migrante da superfície interna do plástico podem ser dissolvidos e, conseqüentemente, transferidos para o alimento. São exemplos: alimentos secos e duros (sal, açúcar) e outros produtos congelados a temperaturas muito baixas (menor que -18°C).

b) **migração independente:** não controlada pelo alimento. O coeficiente de difusão é constante e independente do tempo e do tipo de alimento em contato. Um exemplo é a migração do monômero cloreto de vinila.

c) **migração controlada pelo alimento:** neste caso o alimento penetra no polímero e, conseqüentemente, provoca alterações na sua estrutura física, variando as propriedades da camada-limite entre o alimento e o plástico. Isso provoca o intumescimento do plástico, que irá aumentar progressivamente, à medida que a penetração prossegue. O coeficiente de difusão aumenta com o tempo. A camada intumescida forma um sistema multifásico não homogêneo no qual não se aplicam as leis de difusão de Fick.

Segundo BANER et alii (1992), a quantidade de substâncias de plásticos que migra para alimentos com alto conteúdo de gordura é normalmente maior que para alimentos aquosos numa mesma situação de contato. Na maioria dos casos, isso se deve à maior solubilidade dos compostos orgânicos migrantes em gordura, em comparação com a água, e não devido a um aumento do coeficiente de difusão provocado pela interação da gordura com o polímero, como normalmente é assumido. Além do teor de

gordura em si, também interferem no potencial de migração, a quantidade de gordura por massa seca do alimento e o tipo de emulsão, sendo maior no tipo água em óleo do que óleo em água.

De maneira geral, a temperatura afeta mais o coeficiente de difusão que o de partição. A termodinâmica da migração segue a relação de Arrhenius:

$$K = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \log K = \log A + \left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

onde:

K = constante de velocidade da reação

A = função pré-exponencial

E_a = energia de ativação

R = constante universal dos gases

T = temperatura (K)

Na representação gráfica de log K versus 1/T, obtém-se uma reta com coeficiente angular igual a $(-E_a/R)$, o que permite a determinação da energia de ativação da migração. Através dessa relação, a energia de ativação da migração específica de alguns aditivos em filmes de polipropileno foi calculada por JENKE (1992) que observou um aumento da E_a com a espessura do filme e com o tamanho molecular dos aditivos. MURPHY et alii (1992) calcularam a E_a da migração do monômero de estireno em PS, a partir de dados de literatura, como sendo aproximadamente 41kJ/mol.

Para alguns plásticos a alta temperatura pode afetar também a identidade das substâncias que migram, devido à decomposição térmica de componentes do plástico, antes da migração, e do alimento/simulante após a migração (CASTLE, 1995).

Alguns dados de E_a obtidos a partir da relação de Arrhenius para migração específica de plásticos normalmente utilizados em aplicações a altas temperaturas são apresentados na Tabela 1 (CASTLE, 1995).

Alguns sistemas polímero/migrante não se ajustam a um modelo linear de Arrhenius, a exemplo da migração dos trímeros cíclicos de PET em CPET e em PEBDL nucleado com PET, estudados por BEGLEY & HOLLIFIELD (1990) (Tabela 1), o que foi atribuído à influência da cristalinidade dos polímeros. Segundo CASTLE (1995), em geral o modelo de Arrhenius não é linear acima da temperatura de transição vítrea desse polímero e os processos de difusão devem ser inversamente proporcionais à porcentagem de cristalinidade. Esse mesmo autor ressalta que a temperatura de transição vítrea é um fator que deve ser considerado quando da proposição de ensaios de curta duração a temperatura elevada, na tentativa de substituir longo tempo de contato a baixa temperatura.

TABELA 1. Energia de ativação (Ea) para migração específica.

Polímero	Substância	Simulante	Faixa de temperatura (°C)	Energia de ativação (kJ/mol)
PP	Irganox 1076 (antioxidante)	óleo de oliva	40 - 121	96
		óleo de milho	49 - 135	71
		água	49 - 135	91
	Irganox 1010 (antioxidante)	óleo de milho	49 - 135	100
		água	49 - 135	98
PVDC/PVC	ATBC (plastificante)	óleo de oliva	40 - 121	88
TPX	DLDT (antioxidante)	óleo de oliva	70 - 121	71
TPE	Benzeno Etilbenzeno Estireno (contaminantes)	óleo de oliva	40 - 175	113
		óleo de oliva	40 - 175	113
		óleo de oliva	40 - 175	não linear
CPET (oligômero)	Trímero	óleo de milho	115 - 176	não linear*

* BEGLEY & HOLLIFIELD (1990)

Há uma enorme falta de informação na literatura sobre a influência da temperatura na migração total. Os estudos disponíveis se concentram em migração específica. Uma exceção é o estudo realizado por ASHBY (1988) onde a migração total para óleo de oliva a temperaturas abaixo de 121°C foi inferior ao limite de detecção do método, o que impede qualquer generalização. Entretanto, considerando que a migração total é igual à soma das migrações específicas (exceto substâncias voláteis) os dados encontrados para migração específica são um indicador da influência que se pode esperar da temperatura sobre a migração total.

2.2. A Migração Total e os Simulantes

A migração total é a soma de todos os componentes da embalagem que podem ser transferidos para o alimento, em condições específicas de acondicionamento e estocagem.

Em princípio, a determinação da migração total em um material é muito simples: uma amostra de material, de área conhecida, é colocada em contato com um simulante do alimento sob condições específicas de tempo e temperatura. Ao final do período, o resíduo migrado para o simulante é quantificado por meio de técnica analítica apropriada. O resultado é expresso em termos de mg de resíduo/dm² de material em contato com o simulante ou em termos de mg de resíduo/kg de produto que a embalagem/utensílio irá conter.

A situação ideal seria avaliar a potencialidade de migração com o próprio produto alimentício a ser acondicionado no material de embalagem. Esse procedimento, porém, seria responsável por um aumento dos erros analíticos envolvidos nesta determinação, dada a complexidade da composição química

dos alimentos, agravada por variações de processamento e afetada pela estabilidade dos produtos. Além disso, a possibilidade de utilização de um mesmo material de embalagem para diversos tipos de produtos alimentícios acarretaria a necessidade de realização de um elevado número de testes, inviabilizando qualquer avaliação objetiva do problema abordado.

Entretanto, a utilização de substâncias simples que simulam o poder extrativo do produto alimentício (solventes simulantes de alimentos) é a solução para racionalizar a análise em questão.

Um simulante verdadeiro deve satisfazer duas condições básicas: apresentar mesmo poder extrativo que o alimento simulado e permitir análise adequada da migração. SHEPHERD (1982) aponta que as principais variáveis que devem ser consideradas em relação às propriedades do extratante são estado físico, natureza química e habilidade em penetrar no polímero.

Para facilitar a escolha do simulante, os alimentos são classificados nos seguintes grupos: sólidos secos, líquidos neutros, ácidos, alcoólicos e substâncias gordurosas. Normalmente, o primeiro grupo não é analisado quanto ao poder extrativo, apesar de já ter sido demonstrada a ocorrência de migração em produtos desidratados como misturas para sopas, amido, ovo em pó, etc. (CROSBY, 1981).

Os solventes simulantes são, em geral, divididos em quatro classes:

A - água destilada

B - soluções ácidas diluídas

C - misturas de etanol e água

D - simulantes de produtos gordurosos

A água destilada é empregada para simular o poder extrativo de alimentos com pH superior a 5. Produtos ácidos (pH 5) como vinagre, picles, sucos de frutas são geralmente representados por soluções diluídas de ácido acético. A concentração recomendada varia de 2 a 5%, dependendo da especificação. Ácido cítrico ou láctico também têm sido sugeridos (CROSBY, 1981). A concentração de etanol varia conforme o produto, como, por exemplo: 5% (v/v) para cerveja e cidra, 15% (v/v) para vinhos e até 50% (v/v) para bebidas com alto teor alcoólico (CROSBY, 1981).

A maior dificuldade é ainda a definição do simulante mais adequado para produtos gordurosos, fato que se reflete no número de extratantes propostos e na diversidade das metodologias de análise. Há duas linhas de propostas: a que utiliza solventes orgânicos simples como o heptano, iso-octano, solução a 95% de álcool etílico, etc, e a que preconiza o uso de óleos vegetais ou misturas de ácidos graxos. A primeira linha se baseia na rapidez, facilidade e precisão das metodologias de ensaio, enquanto a outra se justifica pela melhor aproximação com as propriedades físico-químicas de produtos gordurosos.

O heptano foi, por muito tempo, o solvente mais utilizado como simulante gorduroso, tendo sido adotado desde a década de setenta pela legislação italiana e pela brasileira, entre outras. (BRASIL, 1978; ROMA, 1973). Ainda hoje, esse solvente é empregado pela FDA, pela legislação brasileira e também pelo MERCOSUL, para a maioria dos ensaios com materiais plásticos (CODE OF..., 1994; BRASIL, 1978; BRASIL, 1992a).

Entretanto, inúmeros trabalhos foram realizados nas décadas de 70 e 80, comparando o poder extrativo desse solvente e o de óleos vegetais e misturas de ácidos graxos. Os estudos de simulantes gordurosos foram intensificados ao final da década de 70 pelos testes interlaboratoriais promovidos pela

Comunidade Econômica Européia, para orientar a harmonização de normas e padrões do Mercado Comum Europeu (ROSSI, 1981).

Quando o simulante pode ser evaporado, como a água destilada, as soluções de ácido acético e de etanol e os solventes orgânicos propostos para simular produtos gordurosos, o resíduo migrado é determinado gravimetricamente após a evaporação do solvente e secagem desse resíduo (normalmente em estufa a 105°C). Esse procedimento não permite a quantificação de compostos voláteis como solventes de impressão ou monômero de cloreto de vinila. Segundo CROSBY (1981) este método pode ser reproduzido com uma precisão de $\pm 1 \text{mg/dm}^2$.

No caso de simulantes a base de óleos vegetais e de misturas sintéticas de triglicerídios, a técnica de evaporação, obviamente, não pode ser empregada. Nesses casos, a amostra de área conhecida do material de embalagem é pesada antes e após o contato com o óleo sob condições padronizadas e o resíduo é determinado por essa diferença de peso, após correção quanto à quantidade de simulante que penetrou ou que foi absorvida pelo material devido ao contato promovido. O teor de óleo absorvido pelo polímero é determinado por método físico ou químico. Esses procedimentos contêm dois erros significativos implícitos: o primeiro ocorre quando as pesagens do polímero não são feitas sob condição-padrão, o que é particularmente importante para polímeros polares que perdem e ganham água com facilidade. O segundo deve-se à quantidade de óleo absorvida que, quando não exatamente medida, pode causar erros que serão maiores quanto maior for a massa de migrantes (BANER at alii, 1992).

Muitas metodologias foram propostas para determinação de migração total com base em óleos vegetais, as quais diferiam quanto ao tipo de simulante e ao método analítico empregado para quantificação do fator de correção relativo ao simulante absorvido. A seguir são descritas, brevemente, as características básicas de algumas dessas metodologias:

- **Método de PALLIÈRE (1972).** Utiliza óleo de girassol como simulante e o óleo absorvido é determinado iodometricamente, após extração,
- **Método de VAN BATTUM & RIJK (1972).** Utiliza como simulante a mistura sintética de triglicerídios HB307. O óleo extraído é determinado por cromatografia gás-líquida usando o ácido hidrocínâmico como padrão interno e quantificação de metil-laurato, principal ácido graxo (C_{12}) existente na HB307. A mistura HB307 apresenta composição de ácidos graxos similar ao óleo de coco. A composição da mistura encontra-se na Tabela 2. Esta contém 50% de ácido láurico (C_{12}) e cerca de 20 e 30% de ácidos graxos com menor e maior número de carbono, respectivamente. Este produto sintético possui muitas características úteis analiticamente como, por exemplo, baixo índice de saponificação, baixo conteúdo de mono e diglicerídios, alta saturação conferindo boa estabilidade (baixo índice de iodo) e boa transmissão na região de ultravioleta. O ponto de fusão da mistura é de $28 \pm 2^\circ\text{C}$.
- **Método de KOCH & KRÖHN (1975).** Também usa a mistura HB307 e cromatografia gás-líquido para quantificação do triglicerídio C_{36} com o triglicerídio do ácido undecanóico como padrão interno. Alternativamente, o óleo absorvido pode ser estimado por medida enzimática do glicerol presente.
- **Método de FIGGE (1973, 1980).** Utiliza a mistura HB307 com carbono marcado com radioatividade. O ^{14}C se distribui entre os ácidos graxos e o glicerol. Os triglicerídios

absorvidos são extraídos do material de embalagem e quantificados por técnica de contagem de cintilação no líquido.

- **Método de ROSSI *et alii* (1972).** Óleo de oliva é usado como simulante gorduroso e o óleo absorvido é determinado por cromatografia gás-líquido por meio de quantificação do ácido linoléico (C_{18:2}).

TABELA 2. Composição do simulante HB-307.

Distribuição de ácidos graxos	Número de átomos de C	6	8	10	12	14	16	18								
	Área CGL (%)	0,5	7,5	10,3	50,4	13,9	7,8	8,6								
Distribuição de glicerídios	Número de átomos de C	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
	Área CGL (%)	0,1	0,3	1,0	2,3	4,9	10,9	13,9	21,1	16,1	11,7	9,8	4,4	2,2	1,1	0,2

CGL = cromatografia gás-líquido

índice de iodo (wijs) $\leq 0,5$

Acidez = 0,02 (%ácido oleico)

Ponto de fusão = 28,5°C

Fonte: CROSBY, 1981

Em testes interlaboratoriais da Comunidade Econômica Européia na década de 70, primeiramente foram analisados os materiais PEBD, PP, PS, PVC e ABS, envolvendo os métodos de PALLIÈRE, de VAN BATTUM e de ROSSI. O primeiro foi rejeitado pois era sujeito a interferências por substâncias insaturadas extraídas do plástico, apesar de ser mais rápido e simples que os métodos baseados em cromatografia gás-líquido. Como resultado desse teste interlaboratorial, foi padronizado um novo procedimento conhecido com "Método da Comunidade" (ROSSI, 1977, 1981) que utilizava óleo de oliva como simulante e cromatografia gás-líquido com quantificação de metil oleato, usando ácido margárico como padrão interno. Este método foi avaliado num segundo teste interlaboratorial, quando se mostrou satisfatório para muitos polímeros, exceto ABS.

Numa terceira série de testes, o método de FIGGE também foi incluído e foram otimizadas as condições de extração e verificada a composição de ácidos graxos do óleo antes e após o contato com o plástico. O método mais confiável foi o de FIGGE que, entretanto, requer equipamentos mais sofisticados e pessoal especializado.

O método de VAN BATTUM foi menos reprodutível que o da Comunidade e forneceu resultados um pouco maiores para a mesma amostra de plástico analisada. Os limites de confiança determinados para o Método da Comunidade para uma migração limite de 10mg/dm² foram de 4,9; 3,5 ou 2,8 mg/dm², dependendo se o ensaio fosse aplicado a uma, duas ou três replicatas, respectivamente (CROSBY, 1981).

Atualmente, a Comunidade Econômica Européia adota como simulantes gordurosos o óleo de oliva, o óleo de girassol e a mistura sintética de triglicerídios HB 307, que foram definidos nas normas Diretivas 82/711/EEC e 85/572 EEC (COUNCIL DIRECTIVE, 1982; 1985).

A norma Diretiva 85/572/EEC reconhece, entretanto, que a migração de materiais plásticos para esses simulantes, com frequência, é superior à migração real em alimentos gordurosos. Por esse motivo, nessa diretiva, são apresentados fatores de redução que devem ser aplicados para diversas classes de alimentos aos resultados de migração total, antes de concluir se cumprem com os limites de migração especificados, a exemplo de produtos cárneos gordurosos, para os quais deve ser aplicado um fator de redução de 4 (COUNCIL DIRECTIVE, 1985).

No MERCOSUL através da Resolução GMC 30/92 (BRASIL, 1992a), o óleo de oliva também foi adotado como simulante gorduroso para ensaios de migração total nos casos em que exista incompatibilidade do material plástico com o n-heptano, ou seja, quando a extração com o n-heptano exceder o limite, é possível confirmar o potencial de migração por meio do método do óleo de oliva.

Nos últimos anos, entretanto, devido à baixa precisão do método do óleo de oliva e semelhantes, aliada ao alto custo e tempo necessário à execução do ensaio, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de viabilizar opções que empreguem solventes orgânicos e metodologia mais simples. Alguns desses trabalhos estão sendo promovidos pela própria CEE, que vislumbra uma reavaliação das diretivas hoje em vigor (ROSSI, 1991).

VAN BATTUM & RIJK (1972) compararam os métodos de migração total com heptano e com a mistura sintética HB 307, aplicando-os para avaliação do potencial de migração de vinte e cinco amostras de materiais plásticos e de papel, considerando as situações de contato de 10 dias a 40°C e de 30min a 50°C para a mistura sintética e o heptano, respectivamente. Na maior parte dos casos, os valores determinados para o heptano foram maiores ou de mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos com a mistura de triglicerídios, a exceção do celofane, ABS, papel parafinado e vernizes de revestimento metálico. Os autores concluíram que o método com a HB 307 era mais satisfatório, entretanto, devido à complexidade e tempo requeridos, a extração com heptano podia ser usada como "ensaio preliminar" para avaliar a aceitabilidade de materiais para contato com alimentos gordurosos. O emprego do ensaio mais trabalhoso poderia ficar restrito aos casos mais relevantes.

No trabalho de ASHBY (1983) o potencial de migração foi avaliado usando iso-octano e óleo de oliva frente a algumas amostras que conhecidamente apresentavam dificuldades analíticas com o método do óleo de oliva, a exemplo da estrutura PET/papel, que requer o condicionamento da amostra antes e após contato com o simulante, a fim de igualar o seu teor de umidade. Outras amostras apresentavam componentes no polímero que causavam interferências na determinação cromatográfica, o que é particularmente severo em materiais que contêm monoestearato ou monooleato de glicerol, que diretamente interferem no pico do metil oleato. Essa interferência não ocorre quando esses materiais são testados com óleo de girassol. Neste trabalho, todos os ensaios envolveram o contato por 2 horas a 40°C. Os resultados obtidos, resumidos na Tabela 3, mostraram correlação satisfatória entre os resultados obtidos com o óleo vegetal e o iso-octano para as amostras analisadas.

TABELA 3. Migração total para iso-octano, óleo de oliva e óleo de girassol.

Amostra	Migração total (mg/dm ²) ^(1,2)	
	Iso-octano	óleo de oliva
PET/papel	2,3	1,0
PP/PVDC rev	0,22	0,2
EVA (7,5% VA)	5,0	6,6
EVA (18% VA)	9,5	13,4
PP com 0,9% de monoestearato de glicerol	3,6	34,1
		5,7*

(1) contato a 2h/40°C

(2) valor médio referente a duas determinações

* ensaio com óleo de girassol

Fonte: ASHBY, 1983

Em um programa de pesquisa fomentado pela CEE para desenvolver um solvente volátil que pudesse vir a substituir o óleo de oliva, DE KRUIJF et alii (1983a) compararam inicialmente os solventes iso-octano, n-heptano, mistura acetato de etila-isopropanol (30/70v/v), acetato de etila e triclorotrifluoretano frente à extração de PEBD, PVC, PS/PB e ABS, nas condições de 2h a 40°C e 5 dias a 23°C e, posteriormente, apenas o iso-octano a 40°C por período de 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48 e 240 horas de contato. Os resultados demonstraram boa correlação entre os ensaios com iso-octano por 5 dias a 23°C e por 2h a 40°C com o ensaio utilizando óleo de oliva a 10 dias a 40°C. O estudo foi complementado com a avaliação de cerca de 33 amostras comerciais de materiais de embalagem, comparando o iso-octano a 2h/40°C com o óleo de oliva 10 dias/40°C. Os autores concluíram que havia uma correlação aceitável entre os resultados obtidos com o iso-octano e o óleo de oliva nas condições empregadas. A reprodutibilidade dos resultados foi bem maior com o iso-octano que com o óleo de oliva, entretanto, os autores sugeriram que maior exatidão e melhor reprodutibilidade dos resultados seriam possíveis com a redução da temperatura, associada ao aumento do tempo de contato.

Em decorrência dessas conclusões, DE KRUIJF et alii (1983b) testaram quanto a migração total uma série de embalagens de alimentos comerciais comparando óleo de oliva 10 dias/40°C com iso-octano 2 dias/20°C. Para a maioria das amostras, os resíduos de migração determinados para os dois simulantes foi inferior a 13mg/dm², limite estipulado pela legislação holandesa na época. Mais uma vez, os autores encontraram uma correlação aceitável entre os métodos, tanto para resultados abaixo desse limite, quanto para as amostras que ultrapassaram esse valor. Os autores, simultaneamente, avaliaram o potencial do iso-octano como simulante gorduroso em ensaios para determinação de migração específica de plastificantes, a partir de filmes de PVC.

O mesmo não foi obtido no trabalho realizado por GRAMICCIONI et alii (1986), que também compararam os dois simulantes na análise de vários polímeros. Os autores encontraram, para a maioria das amostras, valores inferiores de resíduo quando da utilização de iso-octano 2h/40°C, em comparação com os obtidos com óleo de oliva a 10 dias/40°C, com exceção da borracha de silicone, para a qual o resíduo extraído pelo iso-octano foi maior, mesmo reduzindo-se o contato para 30min. A conclusão desses autores não pôde, entretanto, ser generalizada uma vez que as amostras avaliadas neste estudo eram os casos mais críticos do uso do iso-octano, ou seja, PVC plastificado, poliuretano, entre outros.

Um estudo mais completo foi conduzido por DE KRUIJF & RIJK (1988), para estabelecer definitivamente o potencial e as limitações do iso-octano como simulante gorduroso, quando foi avaliado um total de 130 amostras comerciais de materiais para contato com alimentos, comparando iso-octano 2 dias/20°C e óleo de oliva 10 dias/40°C. As amostras incluíam filmes plásticos simples, laminados, cartões revestidos com PEBD e utensílios domésticos. Para cerca de 80% das amostras, não foi observada diferença significativa entre a migração total determinada por meio dos dois métodos, considerando a variação de $\pm 3 \text{ mg/dm}^2$, já conhecida para o método da CEE, e entre seus três simulantes (óleo de oliva, HB 307 e óleo de girassol). Nesse estudo, os autores concluíram também que, para a maioria das amostras em que os resultados dos dois simulantes não eram exatamente comparáveis, a aceitabilidade ou não da amostra era a mesma, pois concordavam quanto à ordem de grandeza (acima ou abaixo do limite de $13=10+3 \text{ mg/dm}^2$ estabelecido pela Diretiva 90/128 EEC). Não foi detectada nenhuma ocorrência em que o resíduo determinado pelo iso-octano condenasse uma amostra que havia sido aprovada pelo método oficial.

Apenas em seis amostras, a migração total em iso-octano ficou bem abaixo do limite, enquanto foi reprovada pelo método do óleo de oliva, três das quais eram a base de cartão que apresentam normalmente dificuldades analíticas quanto ao teor de umidade e absorção excessiva de óleo e três filmes de PVC plastificado. Os autores concluíram que os resultados do estudo confirmaram que o ensaio com iso-octano por 2 dias/20°C poderia ser usado como meio rápido, simples e barato para avaliar o potencial de migração para produtos gordurosos, além de ser mais reprodutível e não apresentar as dificuldades analíticas conhecidas do método do óleo de oliva, quais sejam, problemas com amostras sensíveis a umidade e as que têm componentes que interferem na análise cromatográfica.

Com base nesse estudo, muitos trabalhos foram desenvolvidos usando iso-octano como meio simulante em ensaios de migração específica, a exemplo do trabalho de FREIRE (1992) que confirmou o potencial desse solvente na extração de plastificantes em filmes de PVC do mercado brasileiro.

TICE & DUNN (1989), através de um projeto do PIRA, avaliaram o potencial do isopropanol e do álcool t-butílico como simulantes gordurosos usando o contato a 2h/70°C e 10 dias/40°C, em comparação com o óleo de oliva (10 dias/40°C) para amostras de filmes de PEBD e potes de PP, PSAl e de ABS. De maneira geral, a migração total determinada para o álcool t-butílico foi superior à do isopropanol. Apesar de haver concordância com a ordem de grandeza dos resultados obtidos pelo álcool t-butílico e pelo óleo de oliva, os resultados em si não foram diretamente comparáveis, principalmente para as amostras de PSAl e de ABS.

Em outro projeto do PIRA, COOPER (1995) determinou a migração total em filmes de PVC plastificado usando isopropanol, iso-octano e uma mistura de 37,5% de isopropanol em álcool t-butílico como simulantes gordurosos, tendo como referência o método da CEE com óleo de girassol como simulante. Os testes com óleo de girassol foram realizados por 5 e 10 dias a 40°C e aqueles com os simulantes alternativos por 2 horas a temperaturas variando de 40 a 70°C. Segundo o autor, os resultados demonstraram a viabilidade do uso de iso-octano como simulante, desde que selecionada a temperatura mais adequada, a fim de substituir o ensaio da CEE para filmes de PVC. O autor ainda sugere ser possível melhorar a correlação entre os resultados obtidos com isopropanol e os do método oficial com a adição de água ao simulante.

Num estudo mais recente, realizado por DE KRUIJF et alii (1993), com o objetivo particular de verificar as recomendações do *Practical Guide of the Commission* da CEE (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1993b) quanto ao simulante de produto gorduroso alternativo aos já adotados, foram avaliados quanto a migração total cerca de 30 amostras comerciais de materiais de embalagem para alimentos usando várias condições de contato e os simulantes iso-octano, isopropanol e soluções a 50 e a 95% de etanol em água. As conclusões deste trabalho foram:

- ambos iso-octano e isopropanol provaram ser adequados ao ensaio de migração total;
- misturas etanol e água também provaram ser simulantes adequados, porém com desempenho inferior aos anteriores;
- uma mistura água-etanol não poderia ser usada como simulante de aplicação universal. A concentração de etanol deveria ser sempre ajustada de acordo com a polaridade do polímero, o que ainda deveria ser melhor estudado. Por esse motivo, as concentrações de 50 e 95% etanol mencionadas no *Practical Guide* não seriam adequadas para todos os casos;
- para a mistura etanol/água, o tempo de contato deveria ser 10 dias/40°C, o que não refletiria em economia de tempo em relação à condição adotada pelo método do óleo de oliva.

A comparação dos simulantes etanol e iso-octano também foi feita por BANER et alii (1994), em uma série de amostras comerciais de materiais para contato com alimentos. Os autores concluíram que estes simulantes poderiam substituir o óleo nos ensaios de migração total, sugerindo etanol (10 dias a 40°C) para uso com materiais não polares, a exemplo das poliolefinas, e iso-octano (24h/40°C) para polímeros polares como as poliamidas, poliésteres, etc.

BANER et alii (1992) apresentaram algumas estimativas a cerca do potencial dos solventes orgânicos para uso como simulante de produto gorduroso, a partir do conhecimento dos coeficientes de difusão e de partição desses compostos. Segundo esses autores, o uso de substâncias com baixo peso molecular, no lugar de óleos vegetais, reduziria significativamente o trabalho analítico nos ensaios de migração total, além de aumentar a sensibilidade e a precisão do método. Para solventes que têm muita interação com o polímero, o que acarreta maior migração, as determinações deverão ainda ser comparadas com resultados do método do óleo de oliva, a fim de criar uma base para o estabelecimento do tempo e temperatura de contato para o simulante alternativo.

Etanol e suas misturas com água em geral não apresentam interação com a maioria dos polímeros. As poliolefinas são os polímeros para os quais o etanol vem se mostrando bom simulante de produtos gorduroso. A interação com polímeros levemente polares, como o PVC, pode ser evitada adicionando mais água à mistura. Metanol, provavelmente, seria melhor simulante gorduroso para PS devido à sua maior polaridade e conseqüente menor absorção pelo polímero. Para polímeros polares, como as poliamidas e poliésteres, os hidrocarbonetos como n-heptano, iso-octano ou os ácidos graxos são melhores simulantes que as misturas etanol/água. O fator tempo não é muito crítico para simulantes que não interagem com o polímero e pode ser adotada a mesma condição de contato usada para o óleo. Um

dos problemas do uso das misturas etanol/água é que quando o conteúdo de etanol é inferior a 50%, o coeficiente de partição passa a interferir mais no potencial de migração (BANER et alii, 1992).

Segundo SCHAWARTZ (1987, 1994), a FDA também vem conduzindo estudos para viabilizar a substituição do n-heptano como simulante de produto gorduroso. Nessa linha, a proposição é utilizar soluções de etanol em água com concentração dependente da natureza do polímero, como por exemplo 95% etanol para poliolefinas e EVA e 50% etanol para PVC, PSAl e PET, as quais têm demonstrado boa correlação com a migração observada quando o simulante é óleo de milho.

2.3. Migração e o Contato a Altas Temperaturas

Para os ensaios de migração total as condições de tempo e temperatura de exposição do plástico ao simulante devem ser estipuladas de forma a refletir o efeito das condições reais de uso do material. Condições de contato a altas temperaturas são comuns no processamento e acondicionamento de alimentos, como nos processos de enchimento a quente, cozimento e/ou pasteurização do produto após o acondicionamento na embalagem, nas embalagens flexíveis e semi rígidas esterilizáveis, etc. Mais recentemente, as embalagens para uso em fornos de microondas e em fornos convencionais, e as embalagens retornáveis, entre outros desenvolvimentos tecnológicos, passaram a exigir melhor desempenho de materiais e de embalagens a altas temperaturas, assim como tornaram mais complexa a avaliação da adequação desses materiais para contato com alimentos, sob o ponto de vista do potencial de migração. Tal complexidade está associada à escolha das condições mais adequadas para simular o contato real, e os casos mais extremos, na seleção de simulantes que sejam estáveis nas condições do ensaio.

Hoje a indústria de alimentos já tem disponível embalagens plásticas resistentes ao calor e de alta barreira, que permitem o tratamento térmico de alimentos após acondicionamento e maior vida útil ao produto. Dentre os materiais mais utilizados nesse segmento, em estruturas simples ou em multicamadas, estão o PET em filme, o CPET para bandejas e potes, o PP, as poliamidas e o PVDC e o EVOH como camadas barreira.

No caso das embalagens para fornos de microondas, o uso de *heat susceptors* e o interesse em que resistam também ao uso em forno convencional (dual ovenable) são as situações mais críticas avaliadas nas pesquisas de migração.

Até recentemente, a Diretiva EC 82/711 EEC (COUNCIL DIRECTIVE..., 1982) estipulava as condições de tempo e temperatura para a maioria das situações, dependendo da temperatura de uso e do tempo de contato com o alimento, porém, para períodos superiores a 2 horas e temperaturas acima de 121°C, indicava que deveriam ser seguidas as condições de ensaio de acordo com as leis nacionais. Como grande parte das novas tecnologias caía nessa exceção, a Diretiva se tornava vaga demais para seus objetivos. Isso foi remediado em 1993, com a alteração dessa Diretiva pela Diretiva 93/8/EEC (COMMISSION DIRECTIVE...,1993a), com a introdução de condições mais drásticas de tempo e temperatura, que consideram até 30 min a 175°C, conforme apresentado na Tabela 4 (CASTLE, 1995).

Essa Diretiva, além de introduzir condições de ensaio acima de 121°C, também lista, separadamente, os parâmetros de tempo e temperatura, o que permite selecioná-los de forma independente, dando maior flexibilidade aos ensaios. Além disso, é previsto o uso de outras condições

mais realistas de tempo e temperatura, assim como simulantes alternativos nos casos especiais em que se demonstre que os simulantes estabelecidos não são apropriados ou adequados. Ainda segundo essa Diretiva, os materiais destinados ao uso em fornos de microondas devem ser submetidos ao ensaio de migração total em forno convencional, em condições de tempo e temperatura selecionadas a partir da Tabela 4.

TABELA 4. Condições de contato para o ensaio de migração total da Diretiva 93/8/EEC.

Condições de uso real	Condições do ensaio de migração total
Tempo	Tempo
$t \leq 0,5h$	0,5 h
$0,5h < t \leq 1 h$	1 h
$1h < t \leq 2 h$	2 h
$2h < t \leq 24 h$	24 h
$t > 24 h$	10 dias
Temperatura de contato no uso real	Temperatura
$T \leq 5^{\circ}C$	5°C
$5^{\circ}C < T \leq 20^{\circ}C$	20°C
$20^{\circ}C < T \leq 40^{\circ}C$	40°C
$40^{\circ}C < T \leq 70^{\circ}C$	70°C
$70^{\circ}C < T \leq 100^{\circ}C$	100°C ou a temperatura de refluxo
$100^{\circ}C < T \leq 121^{\circ}C$	121°C ou a temperatura de refluxo
$121^{\circ}C < T \leq 130^{\circ}C$	130°C ou a temperatura de refluxo
$130^{\circ}C < T \leq 150^{\circ}C$	150°C ou a temperatura de refluxo
$T > 150^{\circ}C$	175°C ou a temperatura de refluxo

Fonte: COMMISSION DIRECTIVE, 1993a

As normas aprovadas pelo MERCOSUL tomaram como referência os trabalhos da CEE, porém, como os ensaios de migração total foram harmonizados em 1992, as condições de contato adotadas também tornaram genéricas as aplicações acima de 100°C. As condições padronizadas pelo MERCOSUL são apresentadas na Tabela 5.

A Resolução 36/92, entretanto, observa que as amostras deverão ser testadas em condições mais próximas a do emprego real, o que abre a possibilidade de avaliação do potencial de migração real de novas situações de contato.

Nos Estados Unidos, a FDA adota condições de ensaio até 149°C, o que está sendo revisto pela necessidade de se adotar temperaturas adequadas ao estudo de "heat susceptors" em microondas (SCHWARTZ, 1994; CASTLE, 1995).

TABELA 5. Condições de contato para o ensaio de migração total da Resolução Mercosul GMC 36/92.

Condições de contato no uso real	Simulante A Água destilada	Simulante B Ácido acético 3%	Simulante C Etanol a 15%	Simulante D	
				n-Heptano**	Óleo de oliva*
A. Conservação (Contato prolongado) $t > 24\text{hs}$ $T \leq 5^\circ\text{C}$ $5^\circ\text{C} < T \leq 40^\circ\text{C}$	5°C - 10 dias 40°C - 10 dias	5°C - 10 dias 40°C - 10 dias	5°C - 10 dias 40°C - 10 dias	5°C - 30 min 20°C - 30 min	5°C - 10 dias 40°C - 10 dias
B. Contato breve ($2\text{h} < t \leq 24\text{h}$) T ambiente	40°C - 24h	40°C - 24h	40°C - 24h	20°C - 15 min	40°C - 24h
C. Contato momentâneo ($t \leq 2\text{h}$) T ambiente	40°C - 2h	40°C - 2h	40°C - 2h	20°C - 15min	40°C - 2h
D. Elaboração $40^\circ\text{C} < T \leq 80^\circ\text{C}$ $80^\circ\text{C} < T \leq 100^\circ\text{C}$ $T > 100^\circ\text{C}$	80°C - 2h 100°C - 30min 120°C - 30min	80°C - 2h 100°C - 30min 120°C - 30min	80°C - 2h — —	40°C - 15min 50°C - 15min 60°C - 15min	80°C - 2h 100°C - 30min 120°C - 30min

*Os resultados obtidos com óleo de oliva devem ser divididos pelos fatores de redução especificados no anexo 1 da Resolução GMC 36/92

**Os resultados obtidos com n-heptano devem ser divididos por 5

t = tempo T = temperatura

Fonte: BRASIL, 1992b

Como já discutido no item 2.1., a temperatura tem forte influência na quantidade de substâncias que migram para o alimento ou simulante. Para alguns plásticos, as temperaturas elevadas podem afetar também a identidade das espécies que migram, devido à sua decomposição térmica. As considerações qualitativas não estão restritas à temperatura durante o uso real do material, mas também às condições de transformação do material plástico, fato que se torna mais importante a medida que aumentam as pressões para a reciclagem de termoplásticos para uso como embalagem para contato direto ou indireto com alimentos. A formação, e subsequente migração dos produtos de decomposição, será o principal fator para determinar a atoxidade e a aceitabilidade organoléptica de plásticos reciclados (CASTLE, 1995; EUROPEAN UNION, 1994; LOX & BOONE, 1992).

O efeito quantitativo da temperatura sobre a migração é bastante considerável. Os ensaios de migração devem ser realizados a temperatura igual ou superior à real ou às condições previsíveis de uso. Porém, no caso de se utilizar simulantes mais agressivos é necessário estabelecer a correlação adequada das condições, para igualar o potencial de migração.

A fim de se selecionar as condições de contato, há que se conhecer exatamente as condições reais ou previsíveis de uso com alimentos. Isto é particularmente difícil para materiais para uso em fornos de microondas ou convencional. O melhor método de medir a temperatura em todas as interfaces

importantes alimento/plástico num forno convencional, durante a esterilização por vapor ou com outra forma convencional de aquecimento, é por meio de termopares. Nos fornos de microondas devem ser utilizados seus equivalentes funcionais não metálicos, como as sondas de fibra óptica (ROZZEL, 1974). Ambos termômetros são precisos, entretanto, têm a desvantagem de medir ponto a ponto, o que é limitado para indicar a variação de temperaturas quando o aquecimento não é uniforme. A dificuldade está na detecção da localização dos pontos quentes, que normalmente são problema no aquecimento por microondas. O uso de sondas múltiplas é uma evolução, mas os problemas ainda são muitos nos estudos com fornos de microondas com prato giratório (BEREK, 1988; CASTLE, 1995).

Segundo CASTLE (1995), atualmente existem fornos especiais para pesquisa contendo uma plataforma com rotação no sentido contrário ao do prato giratório do forno e sincronizada com este, para manter a sonda em posição estacionária em relação ao alimento. O autor ainda cita a dificuldade da medida da temperatura ao longo da parede da embalagem/utensílio quando do aquecimento em fornos convencionais, sendo que a medida apenas da temperatura do alimento pode subestimar o potencial de migração. Aliado a esse, há o problema dos *heat susceptors*, nos quais o calor é gerado dentro da estrutura da embalagem.

Acrescenta-se ainda o fato que no aquecimento convencional as áreas do plástico que não estão em contato direto com o alimento podem exceder significativamente a temperatura medida no produto.

Muita dúvida ainda existe sobre em que registro de temperatura deverá se basear as condições do ensaio, se deve ser adotada a temperatura dos "pontos quentes" ou a temperatura média. Os estudos da termodinâmica das migrações específicas sugerem que os pontos quentes, mesmo pequenos em área, podem dominar a migração.

2.3.1. Aquecimento em fornos de microondas

Quando se avalia o potencial de migração de embalagens e utensílios para uso em fornos de microondas, duas situações distintas se apresentam: quando há ou não a presença de *heat susceptors*.

Em embalagens e utensílios sem *heat susceptors* é necessário conhecer o perfil de aquecimento do produto no interior da amostra, uma vez que este não é uniforme e depende da potência do forno, do tamanho e formato da embalagem/utensílio, do tipo de material e, mais ainda, da composição do alimento.

As microondas são ondas eletromagnéticas que podem ser refletidas, transmitidas ou absorvidas, dependendo do material sobre o qual incidem. A água, o óleo e alguns solventes orgânicos são capazes de absorver a energia das microondas, as quais provocam uma vibração das moléculas, aumentando o atrito entre elas, resultando em calor. Como a água e o óleo são componentes presentes em alimentos, no aquecimento de produtos alimentícios por microondas, o calor é gerado no interior do próprio alimento. Entretanto, as microondas são capazes de penetrar no alimento a uma profundidade máxima de 2-3cm, a partir de então, o aquecimento se dá por condução e/ou convecção (PADULA & OLIVEIRA, 1988).

AHVENAINEN et alii (1989), após trabalho extenso em que determinaram o perfil de aquecimento, em vários pontos da embalagem/utensílio, de vários tipos de produtos alimentícios, por meio de um termômetro com fibra óptica com sondas múltiplas, chegaram às seguintes conclusões:

- a temperatura máxima ficou perto da temperatura de ebulição da água, nos produtos com teor de umidade superior a 40% e de gordura inferior a 20%;
- a temperatura máxima foi superior a 100°C, porém, não ultrapassou 123°C, nos casos em que o teor de gordura era maior que 10% e o de umidade inferior a 30%;
- a potência do forno não afetou a temperatura máxima medida, mas sim o tempo necessário para o aquecimento desejado.

RIJK & DE KRUIJF (1993) aconselham que para estudos de migração de materiais/utensílios para forno de microondas, deve ser estabelecida a temperatura mais crítica atingida pelo produto. No caso do uso do microondas para descongelamento de produtos, deve-se determinar a temperatura máxima atingida durante o tempo necessário para o ponto frio passar de 0°C a 70°C. Se o ensaio de migração for feito em forno convencional, deve-se selecionar a condição de contato com essa temperatura máxima. Caso o estudo for feito em microondas, os autores recomendam usar o tempo necessário para a temperatura do ponto frio passar de 0 a 70°C mais dois minutos, desde que mantida a potência efetiva do forno.

Tanto a legislação europeia como referências da literatura técnica internacional (CASTLE, 1995; RIJK & DE KRUIJF, 1993) hoje recomendam que os estudos de migração de embalagens e utensílios para uso em fornos de microondas devem ser realizados em fornos convencionais ou estufas. Isso se deve, em parte, à enorme diferença dos fornos de microondas domésticos, quanto ao desenho e potência. Porém, antes que se defina as condições de ensaio, deve ser estabelecido que o potencial de migração seja equivalente ao aquecimento em microondas.

A dúvida básica que existia era se a migração observada no aquecimento em microondas ocorria apenas devido ao processo de aquecimento ou seria intensificada ou inibida pela energia de microondas.

Atualmente a conclusão aceita é de que para os níveis de potência em microondas, característicos do aquecimento e cozimento de alimentos a nível doméstico, não há outro efeito da radiação de microondas que não seja a produção de calor (JICKELLS et alii, 1992; CASTLE, 1995; LOX, 1993).

JICKELLS et alii (1992) submetem ao aquecimento em microondas amostras de cinco plásticos de uso comum nessa aplicação e determinaram a migração de componentes específicos. Foram utilizados como simulantes o óleo de oliva, que se aquece sob radiação de microondas, e o iso-octano, que é transparente à radiação de microondas. Não foi observada diferença entre os níveis de migração entre os plásticos submetidos ao microondas e aqueles que receberam tratamento térmico equivalente em aquecimento convencional.

Uma dificuldade dos ensaios que empregam contato a altas temperaturas e curto tempo é garantir que a temperatura seja mantida em todo o tempo de contato. Para tanto, o pré-aquecimento do

simulante antes do contato é fundamental. Em alguns casos é necessário aquecer o simulante a 10-20°C acima da temperatura de interesse, a fim de compensar a perda de calor no momento de colocar a amostra em contato. Esse fato é mais crítico nos métodos que utilizam células para contato com uma só das faces do corpo-de-prova e menos significativo nos ensaios com imersão de corpos-de-prova de parede fina (ROSSI, 1992; CASTLE, 1995).

Os *heat susceptors* foram desenvolvidos para promover a cor e a textura de tostado aos alimentos preparados em fornos de microondas. Esses materiais são dimensionados para absorver parte da energia das microondas e convertê-las em calor, gerando temperaturas muito mais altas em pontos localizados. Existem dois tipos básicos de *heat susceptors*. O mais comum é usado para tostar pizzas e para batatas fritas o qual é constituído de PET metalizado laminado a papel ou cartão, sendo que o filme de PET entra em contato com o produto. O segundo tipo, de estrutura papel/PET metalizado/papel, é mais usado em sacos de pipoca (JICKELLS & CASTLE, 1993).

Os *heat susceptors* se aquecem rapidamente sob radiação de microondas devido ao alumínio da metalização, e transfere esse calor ao alimento por condução. As temperaturas na superfície de contato com o alimento chegam a alcançar 200°C em um minuto e a temperatura no interior do *susceptor* é ainda maior (WOODS, 1991).

Dentre os métodos hoje propostos para avaliar o potencial de migração de *heat susceptors* estão: o uso de óleo de oliva como simulante e uma célula de migração fabricada em teflon que é transparente a radiação microondas, a técnica de análise total dos voláteis desprendidos (ROSE, 1991), o uso de Tenax como absorvente de migrantes e a extração com um dissolvente e posterior quantificação gravimétrica (migração total) ou por GC ou HPLC (migração específica) (PIRINGER et alii, 1993) e, ainda, a cromatografia com fluidos supercríticos para estimar os valores de migração total ou específica (BUCHERL et alii, 1993).

Quanto aos ensaios à temperatura de 175°C ou em estudos sobre *heat susceptors*, o simulante óleo de oliva apresenta dificuldades analíticas, uma vez que este óleo não tem estabilidade térmica acima de 175°C. Nesse sentido, algumas alternativas estão sendo estudadas, como triglicerídios completamente saturados (natural ou sintético) ou óleo de silicone (sintético), a exemplo do trabalho de RISCH et alii (1988) que usaram uma emulsão de goma arábica e silicone em água para quantificar migrantes voláteis em bandejas de CPET, quando do descongelamento em um forno a 190°C por 45min.

Outra alternativa aos ensaios com óleo de oliva a alta temperatura seria o uso de temperaturas mais baixas por períodos prolongados ou o de simulantes mais agressivos a temperaturas mais baixas. Um exemplo é a proposição do uso de iso-octano por 3 horas a 70°C, que para alguns plásticos apresentou boa correlação com óleo de oliva a 2 horas a 175°C em trabalho realizado por DE KRUIJF et alii (1993) e também é apontado no Guia Prático para usuários das Diretivas da CEE (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1993b).

Dentre as opções que utilizam solventes com maior poder de extração para substituir o ensaio com óleo de oliva a altas temperaturas, o iso-octano foi testado por RIJK et alii (1992) na extração de doze amostras comerciais de embalagens e utensílios. Os pesquisadores determinaram a migração total para óleo de oliva e para iso-octano em diferentes condições de contato. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 6. Os autores concluíram que:

- a migração total determinada para óleo de oliva a 10 dias/40°C era similar às determinadas para situações de contato a temperaturas mais altas e menor tempo, para amostras adequadas ao uso a altas temperaturas;
- os valores de migração total para iso-octano com 2 dias a 20°C ou com 0,5, 1 ou 2 horas a 60°C eram similares;
- para a maior parte das amostras o potencial de migração com iso-octano a 2 dias/20°C e com óleo de oliva a 10 dias/40°C eram comparáveis;
- houve boa correlação entre os resultados obtidos com óleo de oliva/100 a 175°C com os de iso-octano de 0,5 a 2 horas/60°C.

TABELA 6. Migração total de materiais para uso a altas temperaturas, usando óleo de oliva e iso-octano como simulantes.

Utensílio / Embalagem	Migração total (mg/dm ²)			
	Óleo de oliva		Iso-octano	
	Condição	M	Condição	M
Pote PP	10d/40°C	1,6	2d/20°C	-0,6
	2h/150°C	35,2	2h/60°C	3,2
Travessa PPO/PSAI	10d/40°C	0,9	2d/20°C	-0,2
	2h/110°C	0,7	0,5h/60°C	1,1
Travessa PA66	10d/40°C	12,6	2d/20°C	-0,3
	2h/150°C	19,5	2h/60°C	0,2
Travessa CPET	10d/40°C	-1,8	2d/20°C	0,0
	2h/150°C	-2,6	2h/60°C	<0,1
Filme AC-PVDC	10d/40°C	0,3	2d/20°C	3,2
	2h/120°C	1,1	1h/60°C	2,4
Filme PVDC-AC	10d/40°C	-0,7	2d/20°C	0,5
	2h/120°C	0,7	1h/60°C	3,3
Filme PP/EVOH/PP	10d/40°C	2,1	2d/20°C	3,3
	0,5h/121°C	4,8	1h/60°C	5,7
Chapa PPO	10d/40°C	3,8	2d/20°C	0,3
	1h/100°C	3,1	0,5h/60°C	1,1
Chapa PBT	10d/40°C	4,3	2d/20°C	0,6
	2h/175°C	0,6	2h/60°C	0,3
Chapa PC	10d/40°C	-0,4	2d/20°C	0,8
	0,5/121°C	0,1	1h/60°C	1,0
Chapa ABS	10d/40°C	1,0	2d/20°C	0,8
	0,5h/121°C	3,7	1h/60°C	0,6
Filme PVDC plastificado	10d/40°C	7,9	2d/20°C	3,6
	0,5h/130°C	11,0	1h/60°C	8,6

M = valor médio de duas determinações

Fonte: RIJK et alii, 1992

Há atualmente um projeto de norma europeia em estudo (FRAUNHOFER INSTITUT, 1995b), que propõe o uso de iso-octano e/ou de etanol como simulantes de produtos gordurosos, para ensaios de

migração total na situação de contato 24h/40°C e imersão do corpo-de-prova. O iso-octano é usado como extratante para polímeros não polares, como as poliolefinas e a solução aquosa de etanol 95% (v/v) para polímeros polares como o poliestireno e as poliamidas. Em caso de dúvida quanto à polaridade do polímero a recomendação é que o ensaio deve ser feito em paralelo com esses dois simulantes e deve ser considerado o maior valor de resíduo obtido. Segundo o FRAUNHOFER - INSTITUT (1995b), os resultados obtidos por este método se mostraram equivalentes ou superiores aos resultados obtidos, segundo o prescrito na Diretiva 82/711/EEC, para as seguintes condições de extração com óleo de oliva: 10dias a 40°C, 2h a 70°C, 1h a 100°C, 30min a 121°C e 30min a 130°C.

Um outro conceito de simulante que está sendo atualmente avaliado para esse fim, é um polímero orgânico resistente a temperatura e com grande área superficial. O Tenax (poli p-2,6-difenileno fenil óxido) está sendo usado em ensaios de migração total (150°C por 30min) de embalagens e utensílios de PET, PP, PC e de PSU para microondas (BANER et alii, 1992; FUCHS et alii, 1991; PIRINGER et alii, 1993).

Após o contato, o Tenax é extraído com éter dietílico e o extratante analisado por cromatografia a gás, ou é seco e o resíduo determinado gravimetricamente. Foi observado que aditivos com peso molecular até 600 podem ser medidos, enquanto não é adequado na determinação de trimeros de PET, devido a sua baixa volatilidade, mesmo a altas temperaturas. O método Tenax é baseado na suposição de que a taxa de migração depende do coeficiente de difusão do polímero e que todas as substâncias capazes de migrar têm volatilidade para serem transferidas e absorvidas pelo simulante sólido.

Nos ensaios de migração total a altas temperaturas, parte das substâncias que desprendem da embalagem/utensílio é de natureza volátil, entretanto, na maioria dos estudos realizados, os voláteis se perdem do alimento/simulante, não sendo quantificados no resíduo de migração total. Em estudos com plásticos para uso em forno convencional, *heat susceptors* e revestimentos para embalagens e utensílios para fornos de microondas (JICKELLS et alii, 1993), utensílios a base de CPET (JICKELLS et alii, 1990) e materiais de embalagem a base de papel e cartão para forno de microondas, foi observado que o processo de contaminação do alimento/simulante por compostos voláteis era ineficiente e que só 0,3 a 3% dos voláteis desprendidos ficavam retidos no produto (CASTLE, 1995).

Também RISCH & REINECCIUS (1988), em ensaios com bandejas abertas de CPET, usando uma emulsão de óleo e água como simulante, não detectaram migração de voláteis, assim como RISCH et alii (1991), em trabalho com *heat susceptors* e SACKETT et alii (1991), com estudo de voláteis marcados com C¹⁴ impregnados em *heat susceptors* para microondas, não detectaram migração dos voláteis para pizza.

A baixa migração detectada se justifica pela dissipação dos voláteis e pela baixa retenção no alimento, associado a um processo de destilação por arraste de vapor (CASTLE, 1995).

O Subcomitê SC1 do Grupo TC194 do Comitê Europeu de Normalização, que está padronizando os métodos de ensaio para análise de migração de embalagens e utensílios para contato com alimentos, já tem hoje um projeto de norma para determinação da migração total a altas temperaturas (até 175°C), usando Tenax como simulante, a ser usado como alternativa ao método do óleo de oliva (FRAUNHOFER INSTITUT, 1995a). As propriedades especificadas do absorvente Tenax são alto peso molecular (500.000 a 1.000.000), elevada estabilidade térmica (T_{max}=350°C), alta área superficial e baixa densidade. Segundo esse projeto de norma, a amostra recoberta com Tenax é mantida nas condições de

contato de interesse (máximo de 175°C), sendo o aquecimento em forno convencional mesmo para amostras para uso em microondas. Em seguida, o Tenax é submetido à extração com eter dietílico e o extrato é concentrado até massa seca com fluxo de nitrogênio e o resíduo determinado gravimetricamente.

Nessas condições é provado que o filme de PET sofre fissuras, o que não só permite a penetração dos componentes dos alimentos no papel ou cartão, como também favorece a migração para o alimento de substâncias dos materiais que compõem a estrutura (PET, papel, cartão), inclusive dos adesivos de laminação. ZUCKERMAN & MILTZ (1994) ao estudar as alterações dielétricas e morfológicas de *susceptors* durante o aquecimento em microondas observaram a formação de fissuras e buracos sobre a superfície do *susceptor* e a redução do grau de cristalinidade do filme de PET, reduzindo a estabilidade térmica e a capacidade de aquecimento dos *susceptors*.

Logo, devido às condições extremas de uso e perda da barreira funcional do PET, tem sido dada muita importância aos estudos de migração associados aos *heat susceptors* (CASTLE et alii, 1989; BEGLEY & HOLLIFIELD, 1991; BEGLEY, 1989; 1990; BEGLEY et alii, 1991; RISCH, 1993; KASHTOCK et alii, 1990).

Mais recentemente, RIJK & DE KRUIJF (1993) compararam o potencial real de migração total de materiais plásticos durante aquecimento em forno de microondas com a migração total determinada para esses mesmos materiais, aplicando as condições de tempo e temperatura estipuladas nas legislações atuais da CEE e da Holanda. Os pesquisadores demonstraram que as exigências dessas legislações que usam forno convencional são mais severas que as condições de emprego real. Com base nos resultados obtidos os autores propõem a adoção de outras opções de contato, como por exemplo 30 min e 1 hora em combinação com temperaturas acima de 121°C, nas legislações atuais, para permitir ensaios em condições mais próximas para teste de materiais para uso em fornos de microondas, usando forno convencional. Eles concluíram também ser aceitável o uso de forno convencional para simular embalagens para microondas, incluindo os *heat susceptors*. Em trabalho posterior, esses mesmos autores também investigaram a adequação do iso-octano como simulante volátil na determinação da migração total para materiais, que serão submetidos a altas temperaturas. Para a maioria das amostras analisadas, foi observada boa correlação entre os resultados dos ensaios com o iso-octano e em condições normais com aqueles usando óleo de oliva aquecido tanto em microondas e em forno convencional (Tabela 7)(DE KRUIJF & RIJK, 1994).

Em trabalho realizado pela CEE, concluído em 1994, foram avaliados vários métodos propostos pela comunidade científica internacional para se estimar o potencial de migração de *heat susceptors* (MOUNTFORT et alii, 1995). Foram avaliados os seguintes métodos:

- Óleo de oliva como simulante (RIJK & DE KRUIJF, 1993) que envolve o aquecimento do *susceptor* em uma célula de extração,
- Simulante semi-sólido (CASTLE et alii, 1990) com óleo de oliva formulado em uma mistura de água e celite. Essa mistura é espalhada sobre o *susceptor* e aquecida,
- Tenax como simulante (PIRINGER et alii, 1993). O *susceptor* é colocado em um recipiente, coberto por tenax e então aquecido,
- Análise composicional segundo métodos da ASTM. Existem três métodos de ensaio ASTM para avaliação de *heat susceptors* (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND

MATERIALS, 1990, 1993a, 1993b). Um utiliza óleo como simulante, outro a extração com solvente da superfície de contato do *susceptor* e o terceiro se baseia na medida total dos voláteis desprendidos durante o aquecimento do *susceptor*.

TABELA 7. Comparação da migração total para óleo de oliva usando aquecimento em microondas e em forno convencional com iso-octano em condições normais.

Material	Migração total (mg/dm ²)								
	óleo de oliva/microondas			óleo de oliva/convencional			Iso-octano/convencional		
	t(s)	T(°C)	M	t(h)	T(°C)	M	t(h)	T(°C)	M
CPET	1080	145	0,4	2	150	0,7	2	60	<0,1
CPET	1200	148	2,2	2	150	2,9	2	60	0,6
CPET	820	142	0,8	2	150	1,1	2	60	<0,1
CPET	900	143	0,6	2	150	1,8	2	60	1,1
PET	525	123	<0,1	0,5	120	0,5	1	60	2,2
PET-cartão	780	117	65,6	2	150	4,4	2	60	1,1
"susceptor"	600	198	6,2	2	175	8,9	3	60	3,5
PET/aço	1120	123	-0,1	0,5	120	-0,4	1	60	3,3
aço revestido	1120	122	-0,4	0,5	120	-0,2	1	60	2,8
alumínio	1190	113	2,4	0,5	120	2,6	1	60	3,0
PP/alumínio	1190	109	1,1	0,5	120	2,2	1	60	7,2
alumínio revestido	935	100	0,9	0,5	120	1,3	1	60	3,8
PPO/EPS	780	91	0,6	1	90	4,7	1	60	<0,1
PPO/EPS	898	92	-1,2	1	90	1,6	1	60	2,3
PPO/PSAI	738	123	-1,0	2	110	0,7	2	60	4,5
PSAI	738	92	-0,9	1	90	1,0	0,5	60	1,0
PP/EVOH/PP	738	130	-0,8	2	150	47,9	2	60	14,5
						(6,3)	1		5,2
PP	1080	122	1,0	2	150	35,2	2	60	3,9
						(11,8)	1		0,5
PP	1080	125	-0,5	2	150	22,5	2	60	4,0
						(4,9)	1		2,7
PP/PVDC/PP	1080	130	2,8	2	130	14,8	2	60	11,3
						(-0,7)	1		10,3
PA-66	680	132	11,0	2	150	19,5	2	60	0,2
						(3,1)	1		<0,1
PVDC	1200	136	11,2	2	150	14,7	2	60	9,8
						(11,0)	1		8,6
vidro	794	145	-0,1	2	150	0,7	2	60	0,6

t = tempo

T = temperatura

M = valor médio de duas determinações

() = migração em condições alternativas de contato, 0,5h a 130°C

Fonte: DE KRUIJF & RIJK, 1994

Esses métodos foram testados frente cinco tipos comerciais de *susceptors* usados para pizza, batata frita, *pasty*, pipoca e *curry recipe*. Esses *susceptors* foram impregnados com substâncias conhecidas (*tracer*) cobrindo uma faixa de peso molecular, volatilidade e polaridade. Níveis de migração específica e de migração total foram determinados pelos quatro métodos, os quais foram avaliados com base na facilidade e reprodutibilidade dos resultados. Foram as seguintes as conclusões desse trabalho: o método do óleo de oliva apresentou restrições para determinação de migração total e específica devido à absorção de óleo e de condicionamento das amostras. O método com simulante semi sólido também apresentou problema de absorção de óleo e não foi possível realizar migração total. Com o absorvente sólido, Tenax, a análise foi rápida, fácil e sensível, permitindo adequada determinação da migração total e migração específica acima do observado na prática. Os métodos ASTM se mostraram demorados, a opção que empregava óleo apresentou os mesmos problemas acima e o de extração por solventes requer uso de células de extração. O Tenax foi o método preferido para o proposto, uma vez que permite determinação adequada, tanto de migração total quanto específica. No caso de migração específica, será necessário estabelecer fatores de correção para relacionar com o potencial real de migração para alimentos.

Em trabalho realizado pelo *Fraunhofer Institut* (WOLFF, 1995), para estabelecer as condições mais apropriadas para avaliar *heat susceptors* foram obtidas as seguintes informações:

- não se deve ignorar as altas temperaturas atingidas no interior do *susceptor* (até 250°C), uma vez que o alimento funciona como um *trap* frio;
- no geral a temperatura do *susceptor* não ultrapassa 220°C;
- no máximo 20% da área superficial do *susceptor* atinge temperaturas superiores a 200°C.
- as regiões do *susceptor* em contato direto com o alimento, em geral, não atingem temperaturas superiores a 160°C;
- *susceptors* exibem comportamento diferente no aquecimento, dependendo de suas estruturas. Logo uma só condição padrão não deve ser estabelecida;
- a temperatura máxima atingida no *susceptor* depende do tipo e quantidade de alimento;
- quando os ensaios forem conduzidos em fornos convencionais, o tempo de aquecimento deve ser longo o suficiente para que as regiões do “*susceptor*”, que são resfriadas pelo contato com o alimento, cheguem na temperatura desejada.

2.3.2. Embalagens submetidas à pasteurização/cozimento/esterilização

As embalagens cujo produto sofre algum tipo de tratamento térmico após acondicionamento normalmente são estruturas complexas que associam propriedades como boa termossoldabilidade, elevada resistência à pressão interna e resistência da termossoldagem, mesmo a altas temperaturas, boas propriedades de barreira para garantir maior durabilidade ao produto e, muitas vezes, resistência ao congelamento e ao choque térmico.

Para aplicações mais simples e quando o produto não requer muita proteção contra o oxigênio, é possível o uso de filmes simples a base de PEAD, PEBD ou PEBDL, como para uso como *boil in the bag*.

No caso de produtos mais sensíveis e/ou de processos mais drásticos, são usadas estruturas de multicamadas.

As estruturas multicamadas são obtidas por laminação ou por extrusão, processos que combinam a termossoldabilidade de uma poliolefina (PEBD, PP, PEBDL, Ionômero, etc) com um filme com resistência mecânica e barreira a gases, a base de PA6, PA66, PA12 ou PET. Quando melhor barreira a gases é pretendida, é usado EVOH, PA-MXD6, PVDC ou mesmo uma folha de alumínio em sua estrutura.

As estruturas formadas por laminação, a exemplo das que apresentam folha de alumínio, envolvem a incorporação de um sistema adesivo termofixo que, muitas vezes, é a base de poliuretano. A camada de adesivo é da ordem de 2 a 8g/m², sendo que filmes finos não impressos a aplicação necessária é de 2 a 3g/m², e em filmes mais espessos e/ou impressos a camada de adesivo deve ser mais reforçada (3 a 5g/m²). O sistema adesivo é aplicado dissolvido em solventes como acetato de etila e metil-etil-cetona (LAWSON, 1995).

O PU é resultado da reação de um polioliol com um diisocianato. O grupo isocianato é altamente reativo e pode se ligar com qualquer composto que tenha átomos de hidrogênio "ativos". Na reação dos diisocianatos com a água podem ser produzidas diaminas que são preocupantes sob o ponto de vista toxicológico.

Na coextrusão a estrutura multicamada é formada pela extrusão simultânea de vários plásticos através de uma matriz comum. A adesão entre os componentes é obtida por resinas termoplásticas especiais que têm afinidade com os dois componentes.

Da mesma forma que para as demais aplicações, os ensaios de migração total devem observar exatamente as condições de processamento/utilização da embalagem, a fim de selecionar as condições de contato durante o ensaio.

O potencial de migração de estruturas de multicamadas depende da concentração de migrantes de todos os filmes da estrutura e, inclusive, da camada de adesivo, uma vez que há difusão dos migrantes ao longo de toda a espessura da estrutura. LAWSON (1995) comprovou esse fato avaliando, comparativamente, quanto à migração total a 100°C/60min para água e para óleo de oliva, os vários componentes da estrutura e, em separado, a estrutura completa. O estudo revelou que o sistema adesivo respondia por cerca de 60% do potencial de migração da amostra de laminado.

Nesse contexto, foi definido o conceito de "barreira funcional" que é a camada da estrutura que pode impedir fisicamente a difusão dos migrantes, restringindo a espessura do material que entra em contato com o produto. A barreira funcional mais aceita é a folha de alumínio, desde que sem microfuros (CODE OF..., 1994). Muito se discute atualmente sobre quando uma camada plástica de uma estrutura pode ser considerada como barreira funcional, principalmente pelo aumento das pressões para incorporação de resinas recicladas no interior de estruturas coextrusadas para uso em contato com alimentos (GERDING et alii, 1995; CASTLE, 1994).

A questão de quando uma camada forma uma barreira funcional, deve ser determinada por parâmetros como tempo (vida útil), temperatura (condições de estocagem) e tipo de alimento/simulante utilizado. Além disso, a difusão dos migrantes da camada externa através da barreira funcional deve ser extremamente baixa, de forma que, caso haja alguma migração de substâncias da camada externa, esta esteja em níveis considerados toxicologicamente não significativos. A FDA introduziu, recentemente, o

conceito *Threshold of Regulation* definindo em 0,5 ppb o nível de exposição por consumo de substâncias de toxidez desconhecida que pode ser considerado insignificante e desprezível. Em maio de 1994, o Conselho Europeu definiu como "barreira funcional", uma camada integral que, sob condições normais e previsíveis de uso, reduz a possibilidade de migração de uma camada externa para um alimento a um nível insignificante sob o ponto de vista toxicológico e organoléptico e tecnicamente inevitável. Entretanto, o termo "insignificante" ainda deve ser definido (GERDING et alii, 1995).

O *Code of Federal Regulation* dos Estados Unidos contém dois parágrafos específicos que tratam dos requisitos de estruturas que serão submetidas ao tratamento térmico:

- 177.1390 Laminate structures for use at temperatures of 250°F and above;
- 177.1395 Laminate structures for use at 120°F and 250°F.

O parágrafo 177.1390 define em 135°C a temperatura máxima de uso e apresenta as restrições sobre os tipos e características das camadas poliméricas internas da estrutura (internas à barreira funcional), dos aditivos e dos adesivos que podem ser usados na fabricação de estruturas que vão sofrer tratamento térmico (CODE OF..., 1994).

Os polímeros aprovados para esse fim são as resinas poliolefinas, as misturas poliméricas de poliolefinas com EVA (máximo de 10%) ou com poliisobutileno (máximo de 38%), PET e PA12. Essas resinas, assim como os aditivos, podem ser usados desde que cumpram com os requisitos de adequação ao tratamento térmico pretendido (tempo/temperatura) definidos em seus parágrafos específicos. Por exemplo, segundo o parágrafo 177.1520, as resinas de polietileno para uso em contato com alimentos que vão sofrer tratamento térmico, devem apresentar fração máxima extraível em n-hexano de 2,6% a 50°C e fração máxima solúvel em xileno de 11,3% a 25°C.

O parágrafo 177.1390 lista ainda os possíveis sistemas adesivos para o fim proposto e estabelece restrições quanto à fração solúvel em clorofórmio dos extraíveis não voláteis, dependendo do tipo de adesivo. A extração dos não voláteis é com água em refluxo a 121 ou 135°C, dependendo do uso pretendido. O teor de voláteis, segundo esse parágrafo, deve ser mantido no mínimo possível, de acordo com as boas práticas de manufatura.

O parágrafo 177.1395, além de aceitar os materiais que cumprem com as condições especificadas no 177.1390, também aprova o emprego de PA6/12, PA6 e PA66 nas camadas que não entram diretamente em contato com o produto, desde que o teor do monômero caprolactama no extrato em água seja mantido dentro dos limites estabelecidos.

No trabalho desenvolvido por BARKBY & LAWSON (1993), para avaliação do potencial de migração de estruturas laminadas a base de PEBDL, PEAD e PA através da migração total em água e em óleo de oliva (100°C/60min) e de migração específica por GC-MS para identificação de migrantes de baixo peso molecular, por HPLC e LC-MS, para identificar e quantificar oligômeros no simulante, foi observado o seguinte:

- por LC-MS foi confirmada a presença de caprolactama e de seus oligômeros cíclicos no resíduo de migração;



- no simulante aquoso a maior parte dos migrantes foi de poliois residuais do processo de cura do adesivo de PU;
- cerca de 60% da migração total deve-se à presença do adesivo na estrutura (Tabela 8);
- não foi detectado diisocianato livre, o que era esperado pela sua alta reatividade em água.

TABELA 8. Migração total após contato 100°C/60min.

Amostra**	Migração total (mg/dm ²)	
	Água	Óleo de oliva
15 PEAD	<1,0	2,2 - 4,6
50 PEAD	<1,0	2,1 - 3,0
15 PEBDL	<1,0	1,4 - 6,7
50 PEBDL	<1,0	4,2 - 18,5*
15 PA6	2,0 - 3,3	—
50 PA6	7,0 - 7,5	—
50 PEAD / 15 PEBDL	—	7,4 - 9,4
15 PEBDL / 50 PEAD	—	4,0 - 8,7
50 PEBDL / 15 PEAD	—	4,7 - 6,7
50 PA6 / 15 PEBDL	1,9 - 3,4	4,1 - 7,0
50 PA6 / 50 PEBDL	2,0 - 4,2	6,0 - 25,0*

* migração excessiva do aditivo antiestático

** os números se referem à espessura dos filmes em µm

Fonte: LAWSON, 1995

2.4. Migração e a Legislação

O propósito da legislação é assegurar a saúde do consumidor. As regulamentações que tratam da adequação de materiais para contato com alimentos objetivam o controle sobre a contaminação química dos produtos alimentícios, devido à migração de componentes. A nível mundial, a base dessas regulamentações está na restrição ao uso de substâncias com potencial tóxico na composição do material. Tal restrição normalmente é feita através de **Listas Positivas** que apresentam as substâncias que podem ser empregadas na formulação do material para contato com alimentos, assim como as restrições específicas em termos de limite de composição (concentração máxima da substância permitida no material), de limites de migração específica detectada em simulantes de alimentos e de restrições de uso, quando a substância é aprovada para contato com apenas algumas classes de produtos.

É comum a definição na Legislação de um limite de migração total, que apesar de não envolver diretamente aspectos toxicológicos, é um controle do nível de contaminação indireta do produto alimentício e do potencial de interação material de embalagem/produto.

A legislação sobre materiais plásticos para contato com alimentos é a mais extensa e tradicional, entretanto, nos últimos anos os materiais celulósicos, metálicos e cerâmicos também passaram a ser objeto da regulamentação para uso em contato com alimentos.

A seguir, apresenta-se um resumo do princípio e da situação atual das legislações brasileira, do MERCOSUL, da CEE e americana, quanto à aprovação de materiais plásticos para contato com alimentos.

2.4.1. Legislação Brasileira

No Brasil, ainda estão em vigor as seguintes regulamentações:

- **Decreto-Lei nº 986/69 (ABIA, 1985)** - Dispõe sobre o registro e o controle de alimentos e embalagens destinadas a entrar em contato com alimentos;
- **Resolução 8/75 da CNNPA (ABIA, 1985)** - estabelece normas gerais para substâncias e materiais empregados no fábrica de recipientes ou utensílios destinados a entrar em contato com alimentos;
- **Resolução 35/76 da CNNPA (ABIA, 1985)** - Estabelece a classificação convencional para os alimentos em função dos ensaios de migração total ou específica e estabelece os solventes simulantes a serem utilizados em cada caso;
- **Resolução 45/77 da CNNPA (BRASIL, 1978)** - Apresenta as Listas Positivas de Resinas e Polímeros, de Aditivos para Resinas e Polímeros e a de Polímeros Elastômeros (borracha). No Anexo IV dessa Resolução, são também apresentadas a classificação convencional dos alimentos e seus respectivos solventes simulantes, as condições de contato para os ensaios de migração, com referência às condições de uso real e as metodologias para determinação da migração total e de algumas migrações específicas.

A Resolução CNNPA 45/77 também estabelece o limite de migração total (prova de cessão) como 8mg/dm^2 , para os casos em que o material é uma película ou um recipiente com capacidade inferior a 250 ml ou como 50ppm (mg/kg produto) para recipientes com volume acima de 250 ml.

A Resolução 45/77 também apresenta as restrições para corantes e pigmentos usados na formulação de materiais plásticos em termos de controle dos teores de amina aromática livre e de metais pesados determinados sobre a massa de corante e pigmento e de avaliação visual dos simulantes.

As disposições citadas se aplicam à elaboração ou revestimento de embalagens, aos utensílios ou equipamentos de produção, transporte, armazenamento e acondicionamento, destinados a entrar em contato com alimentos e bebidas. Segundo a Resolução 45/77, os ensaios de migração total ou específica devem ser executados sobre o plástico já transformado na sua forma final, quanto possível.

A Resolução 45/77 proíbe explicitamente o emprego de matérias-primas originárias de varredura e de rejeitos, e de materiais cuja pureza e identidade não for conhecida, ou seja, proíbe o uso de matéria-prima reciclada e de materiais com contaminantes desconhecidos.

Além do limite de migração total a Resolução 45/77 também determina que o simulante não deve apresentar coloração visível ou odores estranhos após o contato com o material plástico, e que o resíduo de migração total não deve conter substâncias nocivas a saúde, sendo normalmente avaliados o conteúdo de arsênio e de metais pesados por métodos espectrofotométricos.

Os simulantes estabelecidos pela Resolução 45/77 são:

- **água destilada** - para alimentos que podem exercer uma ação extrativa semelhante a um veículo aquoso com pH superior a 5;
- **solução de ácido acético 3% (p/v)** - alimentos que podem exercer uma ação extrativa a um veículo aquoso de pH inferior a 5;
- **heptano ou hexano** - alimentos que podem exercer uma ação extrativa semelhante à de um veículo oleoso ou gorduroso;
- **óleo de soja** - nos casos de materiais ou superfícies contendo ceras e polímeros de olefínicos com baixo peso molecular, que por sua natureza são solúveis nos solventes heptano ou hexano e não em óleos e gorduras;
- **solução aquosa de etanol na concentração real, porém não inferior a 15% v/v** - alimentos que podem exercer uma ação extrativa semelhante à de um veículo alcoólico com graduação alcoólica igual ou superior a 5% v/v.

Para os solventes que se pode evaporar, o resíduo da migração total é determinado gravimetricamente. No caso do óleo de soja, depois do contato nas condições indicadas, este deve ser examinado, com referência a uma prova em branco, quanto às características organolépticas, quanto às características espectrofométricas na região do U.V. e visível em ciclohexano e quanto ao índice de iodo.

No caso do solvente ser heptano ou hexano, o valor do resíduo deve ser dividido por 5, para corrigir quanto ao maior poder de extração desses solventes, em relação a óleos e gorduras. Caso o limite de migração total seja ultrapassado, o resíduo deve ainda ser submetido a uma extração com clorofórmio, para determinar a fração orgânica (solúvel em clorofórmio) do resíduo, desconsiderando a fração inorgânica.

A legislação brasileira foi estabelecida na década de 70, tomando como referência a legislação italiana da época (ROMA, 1973). A Legislação brasileira será atualizada nos próximos meses no que couber, pela adoção das normas harmonizadas pelo MERCOSUL (SECRETARIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1996).

2.4.2.MERCOSUL

O Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) composto pela Argentina, Uruguai, Paraguai e Brasil, está sendo consolidado a partir de 1º de Janeiro de 1995, com os objetivos de intensificar a circulação de bens, serviços e fatores produtivos entre os países membros e de adotar uma política comercial comum em relação a outros países. Para tanto, foi necessário harmonizar as legislações nas áreas pertinentes, entre as quais as regulamentações para aprovação de materiais para uso em contato com alimentos.

Nesse contexto, atuou de 1992 ao final de 1994 a Subcomissão "Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos", dentro da Comissão de Alimentos Industrializados do SubGrupo de Trabalho - III - Normas Técnicas, sob coordenação no Brasil pelo INMETRO e com colaboração dos Ministérios da Saúde e da Agricultura. Durante esse período, a SubComissão trabalhou não só para a harmonização das legislações vigentes nos países-membros, como também para atualização dessas regulamentações, tomando como base as normas Diretivas da CEE e as disposições da FDA.

Atualmente, o MERCOSUL já tem normas sobre materiais plásticos, de papel e cartão, cerâmicos, de vidro e metálicos (GRUPO...1992a; 1992b; 1993e; 1994a; SUB-GRUPO, 1994c).

As normas já aprovadas sobre materiais plásticos pelo Grupo Mercado Comum (GMC) são as seguintes:

- **Resolução GMC 03/93:** Critérios gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos (GRUPO...,1993b).
- **Resolução GMC 30/92:** Embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos: classificação dos alimentos e simulantes (BRASIL, 1992a).
- **Resolução GMC 36/92:** Ensaio de migração total de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos (BRASIL, 1992b).
- **Resolução GMC 56/92:** Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos (GRUPO..., 1992a).
- **Resolução GMC 87/93:** Lista positiva de polímeros e resinas para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos (GRUPO..., 1993g).
- **Resolução GMC 95/94:** Lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos (GRUPO..., 1994b).
- **Resolução GMC 28/93:** Corantes e pigmentos em embalagens e equipamentos plásticos (GRUPO..., 1993a).
- **Resolução GMC 47/93:** Determinação do monômero de cloreto de vinila residual (GRUPO..., 1993c).
- **Resolução GMC 86/93:** Determinação do monômero de estireno residual (GRUPO..., 1993d).
- **Resolução GMC 16/93:** Embalagens plásticas retornáveis para bebidas não-alcoólicas carbonatadas (GRUPO..., 1993f).

Algumas normas já foram finalizadas pela SubComissão, entretanto, ainda não foram publicadas pelo - GMC, a exemplo de:

- **Recomendação SGT III 85/94:** "Migração total de materiais plásticos com azeite de oliva como simulante" (SUB-GRUPO...1994d).
- **Recomendação SGT III 86/94:** "Migração específica de mono e dietileno glicol" (SUB-GRUPO...1994a).
- **Recomendação SGT III 04/94:** "Migração específica do ácido tereftálico" (SUB-GRUPO..., 1994b).

A Resolução GMC 30/92 (BRASIL, 1992a) adota os seguintes simulantes de alimentos:

- **Água destilada:** alimentos aquosos não ácidos (pH 5);
- **Solução de ácido acético em água destilada a 3% (m/v):** alimentos aquosos ácidos (pH 5);
- **Solução de etanol em água destilada a 15% (v/v) ou na concentração mais próxima da real:** alimentos alcoólicos com mais que 5% (v/v) de álcool;
- **Óleo de oliva refinado:** alimentos oleosos ou gordurosos;
- **n-heptano:** alternativo ao óleo de oliva, para simular o poder de extração de alimentos oleosos ou gordurosos.

O óleo de oliva é indicado para as situações em que o material em estudo seja incompatível com o n-heptano ou quando, uma vez reprovado com n-heptano, o resultado possa ser comprovado com esse simulante gordurosos alternativo (SUB-GRUPO, 1994d).

A Resolução GMC 30/92 também apresenta uma orientação quanto aos simulantes indicados por classe ou tipo de produto alimentício, para os ensaios de migração. Para os produtos gordurosos são apresentados os fatores de correção relativos à diferença do poder extrativo entre o simulante oleoso (óleo de oliva) e o produto, como por exemplo:

- margarina, manteiga e outros alimentos constituídos por emulsões de óleo e água: fator 2.
- óleos e gorduras animais e vegetais naturais, incluindo manteiga de cacau, manteiga líquida, gordura de porco: fator 1.
- carnes frescas, refrigeradas, salgadas e defumadas: fator 4.
- carnes processadas (presunto, salame, etc): fator 4.
- conservas e semi-conservas de carne e peixe em meio oleoso: fator 1.
- queijos sem casca: fator 3.
- batata frita e similares: fator 5.
- alimentos fritos de origem animal: fator 4.
- preparados para sopas e caldos, líquidos, sólidos ou em pó (extratos, concentrados); preparados alimentícios compostos homogeneizados, alimentos prontos com substâncias gordurosas na superfície: em pó ou desidratados: fator 5 ; líquidos ou em pasta: fator 3.
- maionese, molhos derivados de maionese, cremes para saladas e outras emulsões de óleo em água: fator 3.

No caso do n-heptano, a Resolução - GMC 36/92 determina que todos os resultados sejam divididos por 5. A exemplo do que ocorre com a Resolução 45/77 (BRASIL, 1978), caso o resíduo em n-heptano ultrapasse o limite estabelecido, deve-se submeter o resíduo a uma extração com clorofórmio para considerar apenas a fase orgânica do resíduo.

A Resolução GMC 36/92 define como 10% a tolerância analítica dos resultados obtidos de migração total quando se emprega método gravimétrico (solventes que se pode evaporar). Ao contrário, a Recomendação SGT III 85/94 não indica a tolerância analítica do método com óleo de oliva.

Os limites de migração total previstos pela Resolução GMC 56/92 para os materiais plásticos são idênticos aos da Resolução 45/77, ou seja, 8 mg/dm² ou 50 ppm(mg/kg produto) (GRUPO..., 1992a).

2.4.3. Comunidade Econômica Européia - CEE

A CEE já tem normas publicadas sobre materiais cerâmicos, celofane e materiais plásticos. Materiais metálicos, celulósicos e elastômeros também estão sendo estudados por comissões técnicas do Mercado Comum Europeu (GILBERT et alii, 1994).

Dentre as normas relativas aos materiais plásticos para contato com alimentos já foram publicadas a Lista Positiva de Monômeros e uma Lista Positiva Preliminar de Aditivos (COMMISSION DIRECTIVE, 1989, 1990; 1992; 1995). Em contraste com a Legislação brasileira e as normas Mercosul que empregam Lista Positiva de Polímeros, a CEE optou por uma Lista Positiva de Monômeros, sendo permitido para contato com alimentos todos os polímeros obtidos pela polimerização de um ou mais dos monômeros citados na Lista. A Lista de Aditivos publicada na norma Diretiva 95/3/EEC é limitada, devendo ser ampliada no próximo ano com base no levantamento de dados toxicológicos dos aditivos pelo *Scientific Committee for Food* (SCF) da CEE (BARLOW, 1994; COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1993a; FEIGENBAUM, 1994).

O monômero cloreto de vinila foi exaustivamente estudado pela CEE, devido a sua ação carcinogênica, já tendo sido publicadas normas definindo seu limite residual no material (1mg/kg) e o limite de migração (0,01mg/kg) e as metodologias para determinação desse monômero no material e em alimentos (COUNCIL DIRECTIVE, 1978; COMMISSION DIRECTIVE, 1980; 1981).

A norma Diretiva 90/128 (COMMISSION DIRECTIVE, 1990) também define limites para migração total, quais sejam, 10 mg/dm² ou 60ppm (mg/kg produto) e considera as seguintes tolerâncias analíticas dos ensaios de migração total: 1mg/dm² ou 6ppm para quando os simulantes são evaporados e 3mg/dm² ou 20ppm para os simulantes gordurosos a base de óleos vegetais ou mistura sintética de triglicerídios.

Os simulantes adotados pelas Diretivas 82/711/EEC e 85/572/EEC (COUNCIL DIRECTIVE, 1982; 1985) são:

- **água destilada ou água de qualidade equivalente;**
- **solução aquosa de ácido acético a 3% (m/v);**
- **solução aquosa de etanol a 15% (v/v);**
- **óleo de oliva refinado; que pode ser substituído, por razões técnicas, por óleo de girassol ou pela mistura sintética de triglicerídios HB307.**

A norma Diretiva 85/572/EEC apresenta ainda uma lista não exaustiva de tipos de produtos alimentícios, indicando o(s) simulante(s) a ser usado(s) para os ensaios de migração total e para a avaliação da adequação do material para contato com o produto. Essa lista, que inspirou a Resolução

GMC 30/92 do Mercosul, também indica as correções do poder extrativo do simulante gorduroso para diferentes classes de produtos alimentícios, além de permitir o emprego de soluções alcoólicas com maior teor de etanol para simular bebidas com elevado teor alcoólico.

A norma Diretiva 93/8/EEC (COMMISSION DIRECTIVE, 1993a) altera a norma 82/711/EEC quanto às condições de contato para os ensaios de migração total, conforme apresentado na Tabela 4, e apresenta ainda a ressalva de que “para produtos gordurosos, se todos os simulantes prescritos (óleo de oliva, óleo de girassol e HB307) se mostrarem não apropriados, outros simulantes e condições de tempo e temperatura podem ser usados”.

Nos últimos anos, o SubGrupo 1 do Comitê Técnico 194 do Comitê Europeu para Padronização (CEN) tem trabalhado na definição das metodologias para determinação de migração total, especialmente para simulantes gordurosos, e para determinação de migração específica de monômeros e aditivos, as quais poderão vir e ser publicadas oportunamente como norma da CEE (TICE & COOPER, 1995).

Segundo TICE & COOPER (1995) o método de migração total com simulante gorduroso está sendo revisto como intuito de substituir, por razões ecológicas, o solvente para extração do óleo absorvido, hoje o 1,1,2-triclorotrifluoreto, uma vez que este composto ataca a camada de ozônio. Um dos solventes propostos para tanto é o n-pentano. Quanto aos simulantes gordurosos alternativos ao óleo de oliva e similares, esses mesmos autores afirmam que estão sendo propostos o iso-octano e a solução de etanol a 95% (v/v).

2.4.4. Estados Unidos

Segundo a legislação americana, os componentes que podem migrar da embalagem, equipamento ou utensílio, para um produto alimentício são considerados aditivos indiretos de alimentos.

A regulamentação para aditivos de alimentos é publicada no Título 21 do Code of Federal Regulations (CODE..., 1994) na forma de listas positivas com definições, restrições de uso e limites de extraíveis em solventes específicos e de migração total em simulantes de alimentos. Os aditivos indiretos são tratados conforme a seguinte discriminação:

- **Parte 174: Aditivos indiretos de alimentos: geral.**
- **Parte 175: Aditivos indiretos de alimentos: adesivos e componentes de revestimentos;**
- **Parte 176: Aditivos indiretos de alimentos: componentes de papel e cartão;**
- **Parte 177: Aditivos indiretos de alimentos: polímeros;**
- **Parte 178: Aditivos indiretos de alimentos: aditivos, auxiliares de produção e sanitizantes;**
- **Parte 180: Aditivos diretos e indiretos de alimentos permitidos em base provisória aguardando estudo adicional;**
- **Parte 181: Ingredientes de alimentos previamente aprovados;**

- **Parte 182: Substâncias geralmente reconhecidas como seguras (GRAS);**
- **Parte 184: Substâncias que se diz que são geralmente reconhecidas como seguras.**

A estrutura da legislação americana é complexa, uma vez que apresenta especificações para os materiais em separado e, ainda, restrições para aplicações específicas como para uso como revestimento ou como vedantes. Muitas vezes os limites de composição e/ou de migração específica, para um mesmo componente, são distintos, conforme a aplicação do material.

Na Parte 177 os polímeros são regulamentados por classe, por exemplo, o parágrafo 21 CFR 177.1520 para polímeros olefínicos, ou por tipo específico como no parágrafo 21 CFR 177.1330 para ionômeros.

A especificação de cada tipo de polímero apresenta tanto características físicas como densidade, ponto de fusão, temperatura de transição vítrea, peso molecular médio e viscosidade, assim como solubilidade e limites de extraíveis em solventes específicos como n-hexano, água destilada, solução 50% etanol, dependendo da natureza da resina. Além disso, para alguns tipos de polímeros/aplicações, a exemplo do EVA e de vedantes, as especificações também apresentam limites para migração total em simulantes de alimentos. Nesses casos, os simulantes hoje adotados pela FDA são os seguintes:

- **água destilada:** como simulante de alimentos aquosos com pH acima de 5,0;
- **solução aquosa de ácido acético a 3% (p/v):** como simulante de alimentos com pH igual ou inferior a 5,0; (usado mais para aprovação de novos aditivos)
- **solução aquosa de etanol a 8 ou 50% (v/v):** como simulante de alimentos/bebidas com álcool;
- **heptano:** como simulante de produto gorduroso.

Os limites de extraíveis e de migração total, ao contrário das outras Legislações apresentadas, não são fixos e dependem do tipo de resina, da aplicação e das condições de uso final (tipo de produto alimentício e temperatura/tempo de contato).

Quando o simulante é o n-heptano, a recomendação é que deve ser utilizado 5 como fator de correção, havendo ainda a possibilidade de correção quanto à fase inorgânica, usando apenas a fração solúvel em clorofórmio no cálculo do resíduo de migração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Foram selecionadas para este estudo, amostras comerciais de embalagens plásticas de fabricação nacional, cujo emprego para alimentos está associado o contato a altas temperaturas e a aplicação para produtos gordurosos. As amostras foram adquiridas no mercado de Campinas ou junto a empresas usuárias da embalagem. A descrição genérica das amostras e o uso proposto pelo fabricante ou pelo usuário são apresentados a seguir:

Amostra A - . Saco plástico (28cm x 36cm) - fornecedor 1

- . Uso proposto: . para todo tipo de alimento
 - . congelamento em freezer
 - . descongelamento em forno de microondas
(máximo 10 min na potência máxima)

Amostra B - . Saco plástico (28cm x 40cm) - fornecedor 2

- . Uso proposto: . para todo tipo de alimento
 - . congelamento em freezer
 - . descongelamento em forno de microondas

Amostra C - . Filme plástico - folhas (20cm x 25cm)

- . Uso proposto: . separador de alimentos (todo tipo)
 - . congelamento em freezer
 - . descongelamento em forno de microondas

Amostra D - . Saco plástico (18cm x 27cm)

- . Uso proposto: . pasteurização de leite de cabra após acondicionamento
(pasteurização lenta 40min/65°C)

Amostra E - . Saco plástico (27 x 41cm) - fornecedor 4

- . Uso proposto: . para todo tipo de alimento
 - . assar aves, carnes, peixes, etc, em forno convencional (temperatura 200°C)
 - . assar ou cozer alimentos em forno de microondas

Amostra F - . Laminado flexível com folha de alumínio

- . Uso proposto: . para todo tipo de alimento
 - . esterilização de produtos alimentícios em autoclave (embalagem flexível esterilizável)

Amostra G - . Tripa artificial - fornecedor 1

- . Uso proposto: . para mortadela e outros embutidos
 - . cozimento do produto após acondicionamento, em geral a 85°C por tempo suficiente para que o ponto frio atinja 65°C (em geral 1 hora/Kg).

Amostra H - . Tripa artificial - fornecedor 2

- . Uso proposto: . para mortadela e outros embutidos
 - . cozimento do produto após acondicionamento, nas condições descritas para a amostra I.

Amostra I - . Embalagem para presunto

- . I1 - **tampa**: laminado impresso
- . I2 - **fundo**: filme co-extrusado termoformado (cerca 10cm profundidade)

obs.: fundo termoformado em máquina industrial

- . Uso proposto: . para cozimento do produto após acondicionamento ("cook in"), a 95-97°C por um tempo suficiente para que o ponto frio atinja 65°C (em geral 1 hora/Kg produto).

Amostra J - . Embalagem para salsicha tipo Viena

- . J1 - **tampa**: laminado impresso
- . J2 - **fundo**: filme co-extrusado termoformado (cerca 3,5cm profundidade)

obs.: fundo termoformado em máquina industrial

- . Uso proposto: . para pasteurização do produto após acondicionamento, em geral a 85°C por aproximadamente 1 hora.

Amostra K - . Pote termoformado (250ml) - fornecedor 1

- . Uso proposto: . para todo tipo de alimento
 - . congelamento em freezer
 - . descongelamento em forno de microondas

Amostra L - . Pote termoformado (500ml) - fornecedor 2

- . Uso proposto: . para todo tipo de alimento
 - . congelamento em freezer
 - . descongelamento em forno de microondas

Amostra M - . Bandeja de cartão revestido com filme plástico (500ml)

- . Uso proposto: . para todo tipo de alimento
 - . congelamento em freezer
 - . descongelamento em forno de microondas
 - . uso em forno convencional até 200°C.

3.2. Equipamentos

- Cromatografo a gás marca CG, modelo 37370 com detector de ionização de chama.
- Forno de microondas marca Panasonic, com prato giratório, modelo NN 7852BK, capacidade de 41 litros e dimensões internas de 259 mm de altura, 415 mm de largura e 385 mm de profundidade.
- Espectrofotômetro de infravermelho marca Perkin Elmer com transformada de Fourier modelo FTIR 1650.
- Microscópio invertido Zeiss
- Comparador eletrônico digital de ponta plana, marca Mitutoyo, com resolução de 1µm.
- Balança analítica Mettler, modelo AE163, com precisão de 0,1 mg.
- Balança semi-analítica Mettler, modelo PC4400, com precisão de 0,01g.
- Banho-maria, chapas e mantas de aquecimento, estufas, “freezer”, soxhlet.
- Sistema de medida de temperatura Luxtron, modelo 755, operando com sensores de fibra ótica modelo MIW.

3.3. Métodos

As amostras foram inicialmente identificadas quanto à composição da estrutura, com ênfase na camada em contato com o produto, e caracterizadas quanto à espessura total e gramatura total, no caso das embalagens flexíveis, e quanto ao peso, no caso das embalagens rígidas.

Em seguida, as amostras foram avaliadas quanto ao potencial de migração para produtos gordurosos, de acordo com o prescrito pelas normas do MERCOSUL, usando como simulantes o n-heptano e o óleo de oliva. A título de complementação, as amostras de filmes flexíveis simples de

polietileno também foram submetidas aos ensaios de extração, segundo as normas da FDA, para avaliação da adequação de resinas olefínicas para uso a altas temperaturas.

Complementado, as amostras cujo emprego proposto prevê o aquecimento em forno de microondas e em forno convencional, foram avaliadas quanto ao potencial de migração, usando óleo de oliva como simulante, após contato reproduzindo as condições reais de uso.

As metodologias empregadas nessas avaliações são descritas a seguir:

3.3.1. Identificação

A identificação do(s) componente(s) da estrutura dos materiais de embalagem foi realizada por meio de espectrofotometria na região infra-vermelho, utilizando-se espectrofômetro Perkin Elmer com transformada de Fourier modelo FTIR 1650. No caso dos filmes simples a técnica utilizada foi a de leitura direta e, no caso das camadas internas de estruturas multicamadas, a técnica de reflexão interna múltipla. A avaliação visual do material, com atenção à transparência, rigidez, capacidade de alongamento e características de rasgamento, também foi empregada para complementar a identificação dos materiais, de acordo com descrito por PADULA et alii (1989).

Na identificação das estruturas multicamadas com apenas materiais plásticos, microscopia ótica foi empregada para visualização do número de camadas presentes na estrutura, tendo sido utilizado microscópio invertido Zeiss, operando com um aumento de 200 vezes.

Nos casos em que foi necessária a separação dos componentes da estrutura para identificação das camadas, utilizou-se solventes orgânicos como o ácido fórmico e o tricloroetileno.

3.3.2. Espessura total

A espessura total dos materiais flexíveis foi determinada por meio de um comparador eletrônico digital de ponta plana, marca Mitutoyo, com resolução de 1 μ m. As amostras foram caracterizadas após condicionamento durante 48 horas a (23 \pm 1) $^{\circ}$ C e (65 \pm 2)% UR. Foram avaliados cinco corpos-de-prova com 100x100mm, tendo sido feitas cinco determinações por corpo-de-prova. A metodologia empregada, baseada na norma ASTM D 374-79 "Standard test method for thickness of solid electrical insulation", foi descrita em detalhes por PADULA et alii (1989).

3.3.3. Gramatura total

A gramatura total dos materiais flexíveis foi determinada por meio da pesagem de corpos-de-prova com 100cm² de área em balança analítica Mettler, modelo AE163, com precisão de 0,1mg. O ensaio foi realizado após condicionamento dos corpos-de-prova por 48 horas a (23 \pm 1) $^{\circ}$ C e (65 \pm 2)% UR. A metodologia empregada foi a descrita em detalhes por PADULA et alii (1989).

3.3.4. Peso

A caracterização das embalagens rígidas quanto ao peso foi obtida por meio de pesagem em balança semi-analítica Mettler, modelo PC4400, com precisão de 0,01g. O ensaio foi conduzido após condicionamento das amostras nas condições citadas no item 3.2.3. Também neste caso, a metodologia empregada foi a descrita por PADULA et alii (1989).

3.3.5. Migração total - heptano como simulante

A determinação da migração total usando heptano como simulante é indicada pela Resolução Mercosul GMC 30/92 (BRASIL, 1992a).

As condições de contato material/simulante foram definidas considerando a situação prevista de uso do material de embalagem e as relações padronizadas pela Resolução Mercosul GMC 36/92 (BRASIL, 1992b), já apresentadas na Tabela 5. Desta forma, as amostras cujo uso prevê o aquecimento do produto em fornos de microondas e/ou convencional e para esterilização de alimentos, foram avaliadas na situação de contato de 60°C/15min (contato real acima de 100°C).

As amostras para pasteurização e cozimento em banho-maria dos produtos foram avaliadas na situação de contato de 50°C/15min (contato real de 80 a 100°C). A amostra D, apesar de ser submetida ao tratamento genérico de (65°C/40min), em alguns os processos a pasteurização do leite de cabra é iniciada colocando-se as embalagens em um banho com água em ebulição (TEIXEIRA NETO et alii, 1994), o que justificou a seleção da condição de contato mais drástica.

A metodologia empregada, segundo o estipulado na Resolução GMC 36/92, foi basicamente a seguinte: os corpos-de-prova ou embalagens pré-formadas, após lavagem com água corrente e depois com água destilada e secagem, foram colocadas em contato com o n-heptano nas condições selecionadas. O simulante foi pré-aquecido à temperatura de interesse antes do contato. Transcorrido o tempo de contato, os corpos-de-prova foram lavados com alíquotas de n-heptano que foram incorporadas ao volume do simulante de interesse. Em seguida, o simulante foi transferido quantitativamente para um béquer tarado e, então, evaporado em chapa de aquecimento até volume mínimo. A secagem final foi feita até peso constante em estufa a (100+5)°C. O mesmo procedimento foi aplicado em paralelo a um branco, volume de mesmo solvente que não entrou em contato com o material de embalagem. O peso obtido pela prova em branco foi subtraído do peso final, determinando-se assim, o resíduo de migração.

No caso de filmes simples, o contato material/simulante foi feito por imersão dos corpos-de-prova. Para materiais com estrutura de multicamada, o contato foi promovido apenas com a camada interna da amostra, tendo sido utilizado para tanto o dispositivo esquematizado na Figura 1.

Quanto às amostras rígidas e com formato definido, o simulante foi colocado no seu interior. Em todas as situações citadas, procurou-se manter a relação área de material em contato/volume de simulante entre 0,5 e 2 cm²/ml, conforme recomendado na Resolução GMC 36/92.

Ao final do ensaio, a migração total foi calculada em termos de mg/dm², para os materiais flexíveis, e em ppm (mg de resíduo/kg de capacidade real da embalagem) para as embalagens rígidas, após considerar o fator de correção de 5, para o resíduo de migração, determinado pela Resolução GMC 36/92, quando o n-heptano é usado como simulante.

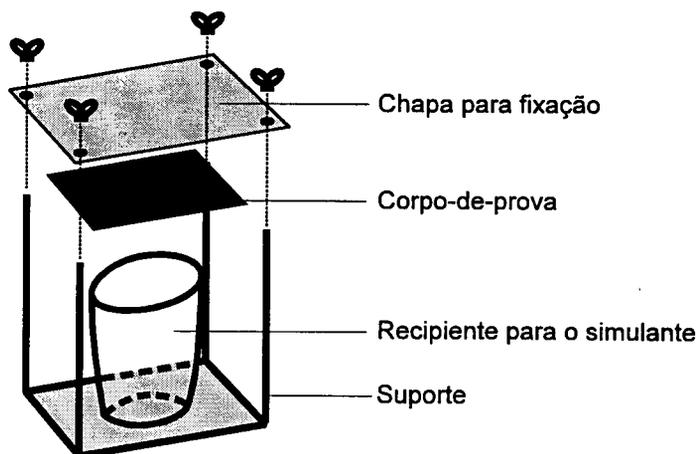


Figura 1. Representação esquemática do dispositivo utilizado para fixação do corpo-de-prova, para contato com apenas a camada interna.

Nos casos analisados neste trabalho, não foi necessário submeter o resíduo seco a uma extração com clorofórmio, uma vez que os resultados obtidos não superaram o limite estabelecido.

3.3.6. Migração total - óleo de oliva como simulante

A Resolução Mercosul GMC 30/92 (BRASIL, 1992a) adota o óleo de oliva como simulante preferencial de produtos gordurosos, classificando o n-heptano como simulante alternativo.

As condições de contato material/simulante foram definidas considerando a situação prevista de uso do material de embalagem e as relações padronizadas pela Resolução GMC 36/92 (BRASIL, 1992b) apresentada na Tabela 5. Seguindo o mesmo raciocínio apresentado no item 3.3.5. para o n-heptano, as situações de contato utilizadas neste trabalho foram:

- 120°C/30min para as amostras cujo contato real é acima de 100°C;
- 100°C/30min para as amostras com contato real entre 80 e 100°C.

A metodologia empregada foi implantada no Centro de Tecnologia de Embalagem - CETEA do ITAL para este trabalho, tendo sido adaptada a partir do método "Migração total de materiais plásticos com azeite de oliva como simulante", harmonizado pelo Mercosul, descrito na Recomendação SGT III 85/94 e que deverá ser publicado no Brasil pelo Ministério da Saúde em 1996 (SECRETARIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1996).

Nesse ensaio, o corpo-de-prova com área e massa conhecida, foi colocado em contato com o óleo de oliva nas condições de tempo e temperatura selecionadas. Ao final do período de contato o corpo-de-prova foi seco entre folhas de papel de filtro Whatman n.1 e pesado. O óleo absorvido pelo corpo-de-prova foi então extraído com um solvente apropriado e sua massa determinada por cromatografia

gasosa após saponificação e metilação dos ácidos graxos. A massa de óleo absorvida foi usada então como fator de correção na fórmula para o cálculo da migração total.

A forma de contato material/simulante respeitou a mesma relação área/volume descrita para o n-heptano (0,5 a 2 cm²/ml) no item 3.3.5., com imersão dos corpos-de-prova de materiais simples ou com contato apenas com a área interna, para os corpos rígidos ou por meio do mesmo dispositivo esquematizado na Figura 1. Em todos os casos, observou-se para que o contato fosse permitido em toda a área do corpo-de-prova.

Antes e após o contato com o óleo de oliva, os corpos-de-prova foram condicionados a 23°C e 53%UR, dentro de dessecadores com solução saturada de nitrato de magnésio e em sala climatizada na temperatura indicada. Esses períodos de condicionamento foram fundamentais, principalmente para amostras de natureza higroscópica, como as poliamidas, o EVOH, papel e cartão, cuja variação de umidade de equilíbrio pode interferir significativamente nos resultados do ensaio.

A análise foi conduzida em paralelo com uma prova em branco, cujo corpo-de-prova foi submetido a todos os tratamentos, exceto o contato com o óleo de oliva. Esse procedimento é importante para confirmar que não ocorre a interferência na análise cromatográfica de componentes estranhos extraídos do material de embalagem.

A extração do óleo absorvido pelo corpo-de-prova foi feita em equipamento Soxhlet com um solvente adequado, normalmente o 1,1,2-triclorotrifluoretano ou outro com capacidade de extração similar, durante no mínimo 18 horas.

Obs.: O método padronizado pelo Mercosul indica o uso do 1,1,2-triclorotrifluoretano, entretanto, devido ao elevado custo desse solvente e às determinações de leis ambientais que pretendem abolir o uso desse solvente até o ano 2000, uma vez que este age sobre a camada de ozônio, está sendo avaliada a substituição desse solvente neste ensaio. Nesse contexto, este trabalho realizou ensaios com óleo de oliva como simulante, utilizando tanto o solvente padronizado, como também avaliou o potencial do n-hexano para o fim proposto.

Ao completar a extração e após resfriamento do balão, este foi desconectado do extrator e o solvente evaporado completamente, em evaporador rotatório, com a recuperação do solvente.

Para preparação dos ésteres metílicos, o óleo extraído foi tratado segundo o método de METCALFE at alii (1966), que consiste na saponificação do óleo e conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos. Para tanto, ao balão contendo o resíduo extraído, adicionou-se 4ml de solução de NaOH 0,5N em metanol e bolinhas de vidro ou similar para controlar a ebulição. O balão foi então aquecido em refluxo por cerca de 10 minutos. Através do condensador, foi adicionado 5ml de solução de trifluoreto de boro em metanol (1,85M), e o sistema foi aquecido por mais 2 minutos. Após resfriar o balão em água corrente, adicionou-se 5ml de n-heptano e 30ml de solução saturada de NaCl para extrair os ésteres metílicos dos ácidos graxos da fase aquosa, os quais deveriam se concentrar na fase orgânica. Após agitar e deixar em repouso até a separação das fases, a solução saturada de NaCl foi adicionada até que a camada orgânica alcançasse o gargalo do balão. Após repouso por cerca de 30min, extraiu-se a fase orgânica com uma seringa ou pipeta, que foi transferida para um frasco de vidro (5ml) com tampa para aguardar a análise cromatográfica.

A análise cromatográfica foi conduzida neste estudo em um cromatógrafo a gás, modelo CG37370 com detector de ionização de chama, acoplado a um integrador CG-200, operando com coluna de aço inox empacotada, de acordo com as seguintes condições:

- coluna: 10% DEGS (dietileno glicol succinato) sobre suporte 80/100 Chromossorb WAW (3,7m x 0,32mm)
- temperaturas: coluna: 178°C (isotérmico)
injetor: 220°C
detector: 250°C
- fluxos: gás de arraste - Argônio: 25ml/min
gás da chama - H₂/O₂: 20/40ml/min
- volume injetado: 1µl

A quantificação da massa de óleo absorvida foi feita por cromatografia a gás utilizando como referência o pico do éster metílico do ácido oleico C 18:1 (oleato de metila) e padronização externa. A curva-padrão foi construída associando-se respostas cromatográficas obtidas para o pico do oleato de metila de soluções preparadas a partir da saponificação e esterificação de massas conhecidas do óleo de oliva, na ordem de grandeza da massa de óleo que se queria determinar.

O método da Recomendação SGT III 85/94 indica a análise em coluna empacotada e a padronização interna com margarato de metila (C17), usando como referência a relação das áreas dos picos do oleato de metila e do margarato de metila, para quantificação do óleo absorvido. Entretanto, devido às restrições de custo desse padrão interno e de dificuldade de separação desses picos na coluna empacotada e condições de análise utilizadas, optou-se pela padronização externa. No entanto, muito cuidado foi tomado para reduzir os prováveis erros advindos da padronização externa, construindo-se uma curva-padrão para cada dia de análise e buscando-se obter curvas apropriadas de acordo com a ordem de grandeza da massa de óleo a ser determinada.

Paralelamente, foi conduzida a análise cromatográfica do “branco” para certificação da não ocorrência de interferentes na análise cromatográfica.

Uma vez determinada a fração de óleo retida na amostra calculou-se a quantidade de migrantes através da relação:

$$R = M_1 - (M_2 - M_A) = M_1 - M_2 + M_A$$

onde:

R = resíduo de migração (mg)

M₁ = massa do corpo-de-prova antes do contato com o óleo (mg)

M₂ = massa do corpo-de-prova após o contato com o óleo (mg)

M_A = massa de óleo absorvida (mg)

A migração total foi então calculada em termos de mg/dm² ou em ppm (mg de resíduo/Kg capacidade da embalagem), conforme o tipo de amostra analisada.

O fluxograma deste método é apresentado na Figura 2.

O óleo de oliva usado como simulante era um produto comercial, adquirido no mercado de Campinas. Era todo proveniente de um mesmo lote e com data recente de fabricação. Esse óleo foi caracterizado, de acordo com os métodos padronizados pela AOCS (FIRESTONE, 1990), quanto ao índice de peróxido (Método Cd 8/53), ácidos graxos livres (Método Ca 5a-40), índice de iodo (Método Cd 1-25), índice de refração (Método Cd 7-25) e quanto à composição em ácidos graxos por cromatografia gás-líquida (Método Ce 1c-89).

Na determinação da composição em ácidos graxos a amostra de óleo de oliva foi submetida à esterificação segundo o método de HARTMAN & LAGO (1973) seguida de análise por cromatografia gasosa em Cromatógrafo Pye Unicam PU 4550 com detector por ionização de chama, acoplado a um Integrador Pye Unicam PU4811, operando nas seguintes condições:

- coluna: Chrompack WOTC Fused Silica (50m x 0,25 mm). CP Sil 88
- gás de arraste: Hidrogênio - coluna: 2,5ml/min (22psi)
spliter: 125ml/min (50psi)
- temperaturas - coluna: 150°C (isotérmico)
150°C - 180°C (0,6°C/min)
180°C - 240°C (4,0°C/min)
- injetor: 270°C
- detector: 300°C

3.3.7. Fração extraível em n-hexano

A fração máxima extraível em n-hexano é um parâmetro utilizado pela FDA para dimensionar a fração de oligômeros de baixo peso molecular presente em resinas poliolefínicas, a qual tem mobilidade suficiente para migrar para produtos alimentícios.

A metodologia empregada para avaliação dos materiais simples a base de polietileno deste estudo, quanto à fração extraível em n-hexano, foi baseada no procedimento prescrito no parágrafo 177.1520 do CODE OF FEDERAL REGULATIONS (1994), e consistiu basicamente na extração da amostra em n-hexano a 50°C por duas horas, seguida da pesagem da massa seca obtida após filtração e evaporação do n-hexano.

Nesse ensaio cerca de 2,5g de amostra é extraída com 1 litro de n-hexano por 2 horas a 50°C em um balão com agitação acoplado a um condensador vertical. Ao final da extração o solvente é filtrado e então evaporado em balão acoplado a um condensador para recuperação do solvente, até que o volume de n-hexano atinja cerca de 50ml.

Em seguida, o concentrado é transferido para um béquer tarado e a evaporação é completada em chapa de aquecimento com auxílio de um fluxo de nitrogênio. Após secar, coloca-se o béquer em um dessecador à vácuo onde deve permanecer no mínimo 12 horas, quando então é determinado o peso líquido do resíduo seco. Os resultados são corrigidos quanto ao branco do solvente equivalente ao material não volátil contido na massa de solvente utilizado no ensaio. A fração extraível em n-hexano é calculada em termos de porcentagem em peso da amostra.

3.3.8. Fração solúvel em xileno

A fração máxima solúvel em xileno é também um parâmetro utilizado pela FDA para aprovação de resinas olefínicas para contato com alimentos.

A metodologia empregada para avaliação dos materiais simples a base de polietileno quanto à fração solúvel em xileno foi baseada no procedimento prescrito no parágrafo 177.1520 do CODE OF... (1994) e consistiu basicamente na extração da amostra por duas horas em xileno à temperatura de refluxo, seguida da pesagem da massa seca obtida após filtração e evaporação do xileno.

Nesse ensaio cerca de 5g da amostra do material é extraída com 1 litro de xileno a temperatura de ebulição, durante 2 horas, em um balão conectado a um condensador de refluxo.

Após esse período, o balão é resfriado até temperatura ambiente e o solvente é filtrado em papel de filtro de filtração rápida, sendo que um volume conhecido do filtrado é recolhido em um frasco erlenmeyer tarado onde determina-se o peso exato da fração amostrada de solvente.

O filtrado é transferido quantitativamente do frasco erlenmeyer para um balão de duas bocas, onde é aquecido em uma manta de aquecimento. Para o aquecimento, um condensador é conectado na boca superior do balão e na outra é conectado um tubo para promover um fluxo de nitrogênio, a fim de que a evaporação se dê em ambiente inerte. Quando o volume de xileno tiver sido reduzido a cerca de 30ml, o

concentrado é transferido para um béquer tarado. O residual de xileno é, então, evaporado em uma chapa de aquecimento com atmosfera de nitrogênio. Após a secagem, o béquer é transferido para um dessecador a vácuo à temperatura ambiente, onde deve permanecer por, no mínimo, 12 horas. Após esse período, o peso do resíduo é determinado e o resultado corrigido com o branco da fração não volátil, obtida pela evaporação de quantidade equivalente de xileno sob mesmas condições. A fração solúvel em xileno é calculada em termos de porcentagem em peso de amostra de material de embalagem, considerando a correção quanto ao volume de xileno amostrado após a extração.

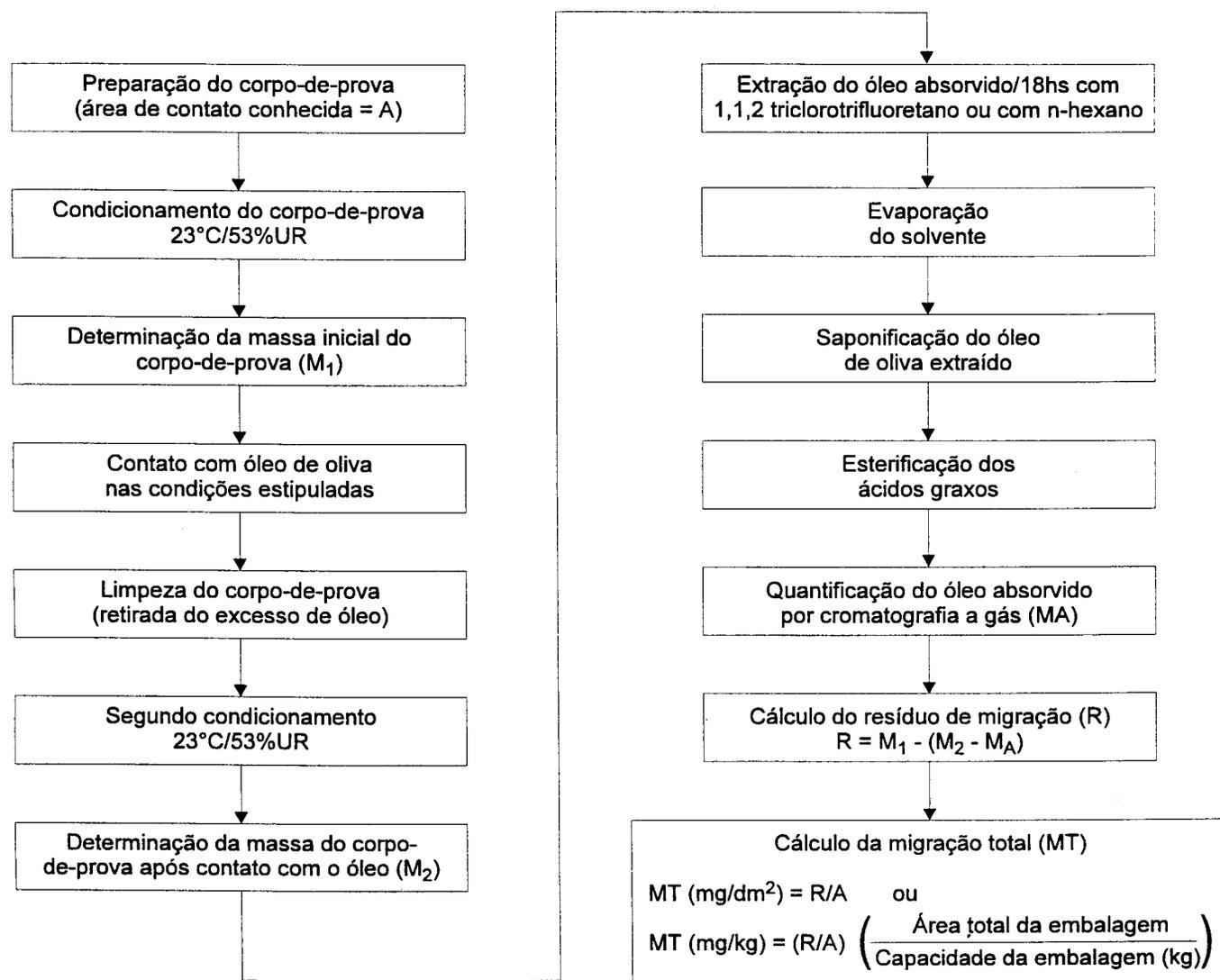


FIGURA 2. Fluxograma do procedimento do método de migração total - óleo de oliva como simulante.

3.3.9. Simulação de aquecimento em forno de microondas

As amostras destinadas ao aquecimento em forno de microondas, para descongelamento e/ou cozimento de alimentos, foram submetidas ao ensaio de determinação da migração total com óleo de oliva após contato simulando o emprego real. Para tanto, o sistema embalagem/simulante foi congelado em freezer (-18°C) durante 15 horas e, em seguida, foi submetido a descongelamento e aquecimento em forno de microondas à potência máxima durante tempo suficiente para que a temperatura média final do óleo atingisse 70°C (filmes plásticos) ou 90°C (embalagens rígidas).

Para tanto, foi utilizado forno de microondas Panasonic, com prato giratório. A eficiência desse forno Panasonic, determinada por OLIVEIRA (1995) segundo a norma DIN 44566, Parte 2, é de 61,6%, uma vez que apresenta potência útil média de 882W com potência de entrada de 1430W.

Durante o descongelamento/aquecimento no forno de microondas a temperatura do óleo foi monitorada por um sistema de medida de temperatura Luxtron, modelo 755, operando com sensores de fibra ótica modelo MIW.

A forma de contato, por imersão ou por enchimento das embalagens foi similar ao utilizado para os ensaios de migração tradicionais, tendo sido respeitada a relação área de embalagem/volume de simulante prescrita pela Resolução GMC 36/92 (BRASIL, 1992b) (2 a 0,5cm²/ml).

A determinação do resíduo de migração total foi feita de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.6., utilizando n-hexano como solvente de extração do óleo de oliva absorvido pelo corpo-de-prova.

3.3.10. Simulação de aquecimento em forno convencional

As amostras destinadas ao aquecimento em forno convencional, para descongelar e/ou assar alimentos, foram submetidas ao ensaio para determinação da migração total com óleo de oliva, após contato simulando o emprego real. Para tanto, o sistema embalagem/simulante foi mantido em estufa a 150°C por 1 hora, no caso da simulação de descongelamento e aquecimento (amostra M) e a 175°C por 1 hora no caso da embalagem destinada a assar produtos (amostra E). A opção pela temperatura máxima de 175°C baseou-se no limite de estabilidade térmica do óleo de oliva.

A forma de contato, por imersão ou por enchimento, respeitou o tipo e formato da embalagem, da mesma forma descrita no item anterior, assim como a relação área do corpo-de-prova/volume de simulante.

A determinação do resíduo de migração total foi realizada de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.6., utilizando n-hexano como solvente de extração do óleo de oliva absorvido pelo corpo-de-prova.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização e Potencial de Migração Total das Amostras Analisadas

4.1.1. Filmes para descongelamento em forno de microondas

As amostras A, B e C são filmes comerciais para uso no congelamento de alimentos em freezer e descongelamento em forno de microondas. A caracterização dessas amostras quanto ao material, espessura e gramatura é apresentada na Tabela 9. As três amostras eram constituídas de um filme monocamada de PEAD, não pigmentado, com espessura total média de 12 a 19 μm . A identificação dos materiais foi baseada nos espectros de transmissão no infravermelho, apresentados no Anexo A, os quais eram característicos de polietileno, e na maior rigidez e menor transparência apresentadas pelos filmes, propriedades típicas do polietileno de alta densidade, em comparação com o filme de baixa densidade.

TABELA 9. Características das amostras de filmes para descongelamento em forno de microondas.

Parâmetro		Amostra A	Amostra B	Amostra C
Composição		PEAD	PEAD	PEAD
Espessura total (μm)	M ⁽¹⁾	17	12	19
	IV	12 - 20	9 - 15	15 - 23
Gramatura total (g/m^2)	M ⁽²⁾	16	12	18
	IV	15 - 18	11 - 14	17 - 21

(1) e (2) referentes a vinte e cinco e cinco determinações, respectivamente

M = média

IV = intervalo de variação

Os resultados da avaliação das amostras para descongelamento em forno de microondas quanto ao potencial de migração total, usando n-heptano e óleo de oliva como simulantes, incluindo os resultados da simulação de aquecimento em forno de microondas, são apresentados na Tabela 10.

Os valores determinados de migração total com n-heptano como simulante para as três amostras, após aplicação do fator de correção genérico de 5, foram bem inferiores ao limite de $8\text{mg}/\text{dm}^2$, estipulado tanto pela legislação brasileira, quanto pela Resolução GMC 56/92 do MERCOSUL (BRASIL, 1978; GRUPO, 1992a).

Ao contrário do observado para o n-heptano, os valores de migração total com óleo de oliva como simulante, determinados pelo método padrão para as três amostras, foram mais altos e, inclusive, os resultados obtidos para as amostras A e C foram da ordem de grandeza do limite máximo estabelecido ($8\text{mg}/\text{dm}^2$). Considerando que o erro desse método aceito pela literatura técnica é de $3\text{mg}/\text{dm}^2$, as três amostras ainda seriam aceitas para contato com alimentos gordurosos a temperaturas acima de 100°C . Entretanto, a Recomendação SGT III 89/94, não indica a tolerância analítica do método com óleo de oliva padronizado no Mercosul.

TABELA 10. Resultados dos ensaios de migração total relativos aos filmes para descongelamento em forno de microondas.

Simulante (condição de contato)		Amostra A (PEAD)	Amostra B (PEAD)	Amostra C (PEAD)
n-Heptano ^(a) (60°C/15min) (mg/dm ²)	M ⁽¹⁾ IV	0,2 0,1 - 0,2	<0,1 —	0,2 0,1 - 0,2
Óleo de oliva (120°C/30min) (mg/dm ²) ^(*)	M ⁽²⁾ IV	7,5 6,1 - 8,8	2,2 2,1 - 2,3	8,0 7,2 - 8,8
Óleo de oliva (120°C/30min) (mg/dm ²) ^(**)	M ⁽²⁾ IV	5,1 4,8 - 5,4	3,7 2,6 - 4,8	9,9 8,8 - 10,9
Óleo de oliva (microondas) (mg/dm ²) ^(**)	M ⁽²⁾ IV	3,4 1,9 - 4,9	1,2 1,1 - 1,3	2,1 1,6 - 2,5

(*): 1,1,2 triclorotrifluoretano como solvente de extração

(**): n-hexano como solvente de extração

M = média

IV = intervalo de variação

(1) e (2) referentes a cinco e duas determinações, respectivamente

(a) valores já corrigidos pelo fator 5

Há que se lembrar que a Resolução GMC 30/92 também apresenta fatores de correção relativos à diferença de poder extrativo entre o simulante oleoso (óleo de oliva) e o produto, podendo os valores da migração total apresentados na Tabela 10 ainda serem divididos por fatores de 1 a 5, dependendo da aplicação proposta para as amostras (ver item 2.4 - MERCOSUL). As aplicações mais críticas seriam para óleos e gorduras animais e vegetais naturais e para semi-conservas de carne e peixe em meio oleoso, sendo apenas esta última provável para filmes destinados ao descongelamento em forno de microondas.

Por outro lado, outro aspecto que deve ser mencionado é que na avaliação de filmes monocamadas não impressos, a técnica usada normalmente é a de imersão dos corpos-de-prova no simulante. A Legislação Brasileira e a do MERCOSUL assumem que a área de contato é a somatória das superfícies do filme, ou seja, que é o dobro da área de corpo-de-prova. Os dados apresentados na Tabela 10 foram calculados dessa maneira, uma vez que a base deste trabalho foram as regulamentações do Mercosul. A CEE, ao contrário, assume nos cálculos a área de apenas um dos lados do corpo-de-prova, pois considera que a quantidade de componentes que migra é a mesma, uma vez que estes se difundem ao longo da espessura do filme, não sendo duplicada pelo fato dos dois lados do corpo-de-prova estarem em contato com o simulante (TICE & COOPER, 1995). Sob esse ponto de vista da CEE as amostras A e C apresentariam uma migração total de 15 a 16mg/dm², ultrapassando assim o limite de (8+3)mg/dm² estipulado. A amostra B, seria aprovada para contato a altas temperaturas com alimentos gordurosos de natureza genérica, mesmo aplicando-se o limite e a interpretação da CEE.

De maneira geral, considerando o potencial de migração total para os dois simulantes analisados, n-heptano e óleo de oliva, a amostra B seria a de melhor qualidade. Esse fato talvez esteja associado à diferença entre as amostras, em termos de distribuição de peso molecular da resina de PEAD empregada e/ou quanto ao teor e tipo dos aditivos incorporados ao material, ou simplesmente devido à menor espessura do filme que, obviamente, limita a quantidade de componentes potencialmente migrantes.

Na comparação entre os resultados obtidos para a migração total com óleo de oliva como simulante, empregando-se o n-hexano para extração do óleo absorvido e o solvente tradicional (1,1,2-triclorotrifluoretano), observou-se concordância quanto à ordem de grandeza dos valores de migração, porém os resultados não são diretamente comparáveis. Para as amostras B e C o poder de extração do n-hexano foi, aparentemente, superior que o do solvente tradicional, porém, o inverso foi observado para a amostra A.

A grande variação entre as replicatas observada para a maior parte das determinações entre os dois solventes de extração, está associada às várias fontes de erro dessa metodologia, as quais são discutidas, mais detalhadamente no item 4.2. Entretanto, a variação observada nos resultados das análises das amostras A, B e C ainda se encontrou dentro da tolerância analítica desse método.

Nos ensaios de simulação de aquecimento em forno de microondas, o potencial de migração observado para as três amostras foi inferior ao determinado por meio da situação padrão de contato.

Esse fato pode ser atribuído às condições de contato menos críticas da simulação adotada neste estudo, pois o aquecimento do óleo de oliva foi efetivado à potência máxima, durante o tempo necessário para que a temperatura média da massa de óleo atingisse 70°C, o que implicou numa variação de temperatura no ponto mais quente de -18 a 130°C. Devido a boa capacidade de aquecimento do óleo de oliva sob a radiação de microondas, associada à limitada massa de óleo utilizada no ensaio, o tempo de aquecimento na potência máxima, para tanto, foi de apenas quatro minutos. Desta forma, uma vez que apenas parte da massa de óleo atingiu temperaturas acima de 100°C e que o tempo de aquecimento foi curto, o menor potencial de migração nessas condições pode ser a causa da menor migração.

No emprego desses filmes no descongelamento de alimentos em microondas apenas a fração gordurosa do produto poderá atingir temperaturas acima de 100°C, e como não se espera cozer os alimentos, o tempo de contato previsto é mais curto, porém dependente da massa de produto. Considera-se, portanto, que o potencial de migração total dos filmes analisados, quando submetidos ao aquecimento em forno de microondas, é realmente menor do que o observado para a condição de contato padronizada (120°C/30min), porém, esta pode ser usada como referência e como fator de segurança, já que é impossível prever o tempo de contato associado ao uso genérico dos filmes em forno de microondas.

Esses resultados concordam com a conclusão do trabalho de RIJK & DE KRUIJF (1993) que também observaram um menor potencial de migração durante o aquecimento em microondas, em relação às condições padronizadas com contato a temperatura fixa, apesar desses autores não terem estudado, especificamente, filmes de PEAD.

A Tabela 11 apresenta os resultados dos ensaios de extração segundo as normas da FDA aplicados às amostras de filmes para descongelamento em forno de microondas. Nenhuma das amostras ultrapassou, tanto em valor médio, quanto em determinações individuais, os limites estabelecidos pelo parágrafo 177.1520 do CODE OF FEDERAL REGULATIONS (1994) para resinas de polietileno

destinadas ao uso a altas temperaturas, quais sejam, 2,6g/100g para a fração máxima extraível em n-hexano e 11,3g/100g para a fração máxima solúvel em xileno.

TABELA 11. Resultados dos ensaios de extração segundo as normas da FDA, relativos aos filmes para descongelamento em forno de microondas.

Parâmetro		Amostra A (PEAD)	Amostra B (PEAD)	Amostra C (PEAD)
Fração extraível em n-hexano (*)	M ⁽¹⁾	1,1a	0,9b	0,8b
(g/100g)	IV	1,1 - 1,3	0,8 - 1,0	0,7 - 1,0
Fração solúvel em xileno (**)	M ⁽²⁾	0,6a	1,3b	0,4c
(g/100g)	IV	0,5 - 0,8	0,9 - 1,6	0,3 - 0,5

(*): à 50°C/2h

(**): à temperatura de refluxo / 2h

(1) e (2) referentes a cinco e três determinações, respectivamente

M = média

IV = intervalo de variação

a, b, c: numa mesma linha, médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente ao nível de 95% de probabilidade.

As amostras **B** e **C** não apresentaram diferença significativa entre si, quanto à fração extraível em n-hexano, porém diferiram estatisticamente quanto à fração solúvel em xileno. A amostra **A**, por sua vez, diferiu das demais quanto aos dois parâmetros analisados.

Apesar dessa diferença, o fato de nenhuma das amostras ter ultrapassado os limites recomendados pela FDA indica que, provavelmente, o menor potencial de migração observado para a amostra **B** esteja mais associado à aditivação e/ou espessura do filme, do que à diferença entre as resinas quanto a distribuição de peso molecular, uma vez que o teor de oligômeros foi semelhante para as três amostras, em especial entre as amostras **B** e **C**.

Concluindo, os resultados apresentados revelaram que há um potencial mensurável de migração para produtos gordurosos de componentes dos filmes de PEAD para uso no descongelamento de alimentos em forno de microondas. Entretanto, segundo as legislações brasileira e do MERCOSUL, os materiais analisados estariam aprovados para o uso proposto. A migração total nesses casos mostrou-se dependente do tempo de contato, não se recomendando o emprego indevido desses materiais para cozimento de produtos no forno de microondas ou qualquer outra aplicação que exceda trinta minutos de contato a altas temperaturas.

4.1.2. Potes plásticos para descongelamento em forno de microondas

As amostras **K** e **L** são de potes plásticos comerciais para uso no congelamento de alimentos em freezer e descongelamento em forno de microondas. A caracterização física dessas amostras e o potencial de migração total, usando n-heptano e óleo de oliva como simulantes, incluindo os resultados da simulação de aquecimento em forno de microondas, são apresentados na Tabela 12.

As duas amostras são potes termoformados de PP não pigmentado, com peso proporcional à capacidade nominal do pote, 6,5 e 17g para as amostras com 250 e 500ml, respectivamente. A identificação dos materiais foi obtida a partir da análise dos espectros de transmissão no infravermelho, apresentados no Anexo B.

A migração total determinada com n-heptano como simulante para as duas amostras de potes foi abaixo do limite de 50mg/kg estipulado tanto pela legislação brasileira quanto pela Resolução GMC 56/92 do MERCOSUL (BRASIL, 1978; GRUPO, 1992a). Os valores expressos em mg/Kg(ppm) se aplicam a embalagens e utensílios de formato rígido e, portanto, com volume conhecido.

O resíduo de migração total com n-heptano como simulante foi significativamente maior para a amostra K, em parte pelo seu menor volume e provavelmente, também por diferenças na resina de PP e na aditivação utilizada pelos dois fabricantes.

Ao contrário do observado para o n-heptano, o desempenho das duas amostras foi invertido ao se avaliar o potencial de migração total empregando óleo de oliva como simulante. Nesse caso, a migração determinada para a amostra K foi praticamente desprezível, tanto para contato na condição padrão (120°C/30min), quanto na simulação do aquecimento em forno de microondas.

TABELA 12. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos aos potes plásticos para descongelamento de produtos em forno de microondas.

Parâmetro	Amostra K		Amostra L	
	M	IV	M	IV
Composição	PP		PP	
Peso (g)	6,5 ⁽¹⁾	6,4 - 6,7	17 ⁽¹⁾	16 - 17
n-Heptano (60°C/15min) ^(a) (mg/kg)	20,0 ⁽¹⁾	14,4 - 26,8	4,0 ⁽¹⁾	3,4 - 4,7
Óleo de oliva (120°C/30min) (mg/kg) ^(*)	<0,1 ⁽²⁾	—	27,0	13,0 - 41,0
Óleo de oliva (120°C/30min) (mg/kg) ^(**)	<0,1 ⁽²⁾	—	31,0	15,0 - 47,0
Óleo de oliva (microondas) (mg/kg) ^(**)	<0,1 ⁽²⁾	—	48,5	37,0 - 60,0

(*): 1,1,2 triclorotrifluoretano como solvente de extração

(**): n-hexano como solvente de extração

(1) e (2) referentes a cinco e duas determinações, respectivamente

M = média

IV = intervalo de variação

(a) valores já corrigidos pelo fator 5

No caso da amostra L, apesar desta ter apresentado migração total mensurável para óleo de oliva como simulante, em nenhum dos ensaios a migração total ultrapassou o limite de (50 + 18) mg/kg, referente ao limite máximo somado à tolerância analítica do método, expressa em mg/Kg.

A exemplo do observado para as amostras de filmes de PEAD (item 4.1.1.) também na avaliação dos potes de PP o uso do n-hexano como solvente de extração do óleo absorvido forneceu

resultados da mesma ordem de grandeza dos obtidos com o solvente tradicional. Porém, na avaliação da amostra L, a variação entre as repetições foi muito grande, para os dois solventes de extração utilizados. Tal fato indica uma maior dificuldade de aplicação do método do óleo de oliva para amostras rígidas, o que pode estar associado à maior probabilidade de perda de óleo, devido ao manuseio dos corpos-de-prova, que devem ser cortados para colocação no extrator do soxhlet ou à maior dificuldade na extração do óleo absorvido, dada a maior espessura do corpo-de-prova, entre outros fatores.

Foi observado para a amostra L um aumento aparente do potencial de migração, quando da simulação do aquecimento no forno de microondas, o que não deve ser generalizado, visto a elevada variação entre as replicatas. Porém, esse fato poderia ser justificado pelo perfil de aquecimento da massa do óleo de oliva no forno de microondas, que apresenta na interface óleo/parede do pote as regiões mais quentes do sistema. Esse fato não contribuiu na avaliação dos filmes (item 4.1.1.) pois estes foram imersos em óleo contido em um bequer.

Esse efeito não foi observado no trabalho descrito por DE KRUIJF & RIJK (1994), cujos resultados foram resumidos na Tabela 7, uma vez que a migração detectada para embalagens de PP na situação padrão de contato (2h a 150°C - Diretiva 93/8/EEC) foi significativamente maior que no aquecimento em forno de microondas, ultrapassando apenas no primeiro caso o limite de migração total estabelecido pela CEE de $10+3\text{mg/dm}^2(60+18\text{mg/Kg})$. Entretanto, neste trabalho de tese a condição padrão de contato utilizada foi a mais drástica prescrita pelo Mercosul (120°C/30min), o que pode justificar a diferença nas duas constatações, além, é claro, das diferenças intrínsecas entre os materiais analisados (tipo de resina, aditivação, processo de termoformação, etc).

De maneira geral, conclui-se que as duas amostras de potes de PP atenderiam às legislações brasileira e do Mercosul, quanto ao aspecto de migração total para produtos gordurosos de natureza genérica, com uso previsto para descongelamento em forno de microondas, principalmente, quando se considera a possibilidade do uso dos fatores de correção quanto ao poder extrativo do óleo de oliva, não aplicados nos cálculos dos dados apresentados na Tabela 12. Há que se buscar melhorar a precisão do método do óleo de oliva para avaliação de embalagens rígidas, a fim de permitir conclusões mais definitivas quanto ao potencial de migração total dessas amostras.

4.1.3. Embalagens para uso em forno convencional

Duas das amostras analisadas são comercialmente indicadas para uso em forno convencional, um filme para inclusive assar produtos (Amostra E) e uma bandeja de cartão revestida (Amostra M) para congelamento de alimentos em *freezer* e descongelamento em forno convencional. Ambas amostras também têm uso indicado para aquecimento em forno de microondas.

A caracterização física da amostra E e seu potencial de migração total, usando n-heptano e óleo de oliva como simulantes, incluindo os resultados da simulação de aquecimento em forno de microondas e em forno convencional, são apresentados na Tabela 13.

O filme, monocamada, foi identificado como PET biorientado pela sua aparência, elevada transparência e rigidez, e pelo seu espectro de transmissão no infravermelho, apresentado no Anexo C.

Para essa amostra, a migração total com n-heptano como simulante foi desprezível, assim como a determinada por meio do método do óleo de oliva na situação padrão de contato.

TABELA 13. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos ao filme para assar produtos em forno de microondas e convencional.

Parâmetro	Amostra E	
	M	IV
Composição	PET	
Espessura total (μm)	17 ⁽¹⁾	15 - 20
Gramatura total (g/m^2)	25 ⁽²⁾	25 - 26
n-heptano ($60^\circ\text{C}/15\text{min}$) ^(a) (mg/dm^2)	0,01 ⁽²⁾	0,00 - 0,02
Óleo de oliva ($120^\circ\text{C}/30\text{min}$) (mg/dm^2) ^(*)	<0,1 ⁽³⁾	—
Óleo de oliva ($120^\circ\text{C}/30\text{min}$) (mg/dm^2) ^(**)	<0,1 ⁽³⁾	—
Óleo de oliva (microondas) (mg/dm^2) ^(**)	<0,1 ⁽³⁾	—
Óleo de oliva (forno convencional = $175^\circ\text{C}/1\text{h}$) (mg/dm^2) ^(**)	0,8 ⁽³⁾	0,6 - 1,0

(*): 1,1,2 triclorotrifluoretano como solvente de extração

(**): n-hexano como solvente de extração

(1), (2) e (3) referentes a vinte e cinco, cinco e duas determinações, respectivamente

M = média

IV = intervalo de variação

(a) valores já corrigidos pelo fator 5

Também para a amostra E, foram de mesma ordem de grandeza os valores de migração total determinados pelo método do óleo de oliva, usando os dois solventes de extração, o n-hexano e o 1,1,2 triclorotrifluoretano.

Quanto ao potencial de migração total simulando o emprego real, não foi detectada migração mensurável no aquecimento em forno de microondas, enquanto no forno convencional a migração total determinada ficou bem abaixo do limite estipulado ($8 \text{ mg}/\text{dm}^2$).

Esses resultados confirmam para o filme de PET nacional um baixo potencial de migração a altas temperaturas o que, associado à boa resistência ao calor e à estabilidade térmica desse filme, justificam seu uso para o fim especificado.

A caracterização física da amostra M e o potencial de migração total, usando n-heptano e óleo de oliva como simulantes, incluindo os resultados da simulação de aquecimento em forno de microondas e em forno convencional, são apresentados na Tabela 14.

A amostra M constitui-se de uma bandeja de cartão duplex revestido com filme de PET, estampada, e com capacidade para 500ml. A identificação do filme de revestimento foi feita por meio do seu espectro de transmissão no infravermelho, também apresentado no Anexo C.

A migração total determinada para a amostra M, usando n-heptano como simulante foi bem inferior ao do limite máximo permitido ($50\text{mg}/\text{kg}$). Entretanto, considerando o baixíssimo potencial de migração do filme de PET (supondo que fosse similar ao da amostra E) e a área da bandeja em contato com o produto, a migração total estimada para n-heptano seria bem inferior ao valor de migração

determinado para a amostra M. Esse raciocínio revela uma possível influência do processo de laminação (adesivos) e da estampagem da bandeja (causando microfissuras no revestimento de PET), aumentando o potencial de migração total do sistema.

TABELA 14. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos à bandeja para descongelamento de produtos em forno de microondas e em forno convencional.

Parâmetro	Amostra M	
	M	IV
Composição	Cartão duplex / PET	
Peso (g)	13 ⁽¹⁾	13 - 14
n-heptano (60°C/15min) ^(a) (mg/kg)	4,2 ⁽¹⁾	3,9 - 4,4
Óleo de oliva (120°C/30min) (mg/kg) ^(*)	<0,1 ⁽²⁾	—
Óleo de oliva (120°C/30min) (mg/kg) ^(**)	<0,1 ⁽²⁾	—
Óleo de oliva (microondas) (mg/kg) ^(**)	1814 ⁽²⁾	909 - 2718
Óleo de oliva (forno convencional = 150°C/1h) (mg/kg) ^(**)	2021 ⁽²⁾	1859 - 2182

(*): 1,1,2 triclorotrifluoretano como solvente de extração

(**): n-hexano como solvente de extração

(1) e (2) referente a cinco e duas determinações, respectivamente

M = média

IV = intervalo de variação

(a) valores já corrigidos pelo fator 5

Os resultados de migração total pelo método do óleo de oliva não foram significativos, para os dois solventes de extração utilizados (n-hexano e o 1,1,2 triclorotrifluoretano), ficando abaixo do limite de 50mg/kg da Resolução GMG 56/92.

O mesmo não ocorreu nos ensaios simulando o aquecimento em forno de microondas e em forno convencional, quando os valores de migração total excederam em muito o limite recomendável.

No caso do aquecimento em microondas o aumento da migração total pode ser efeito da situação de contato no aquecimento, conforme descrito para os potes de PP no item 4.1.2., ou pelo problema analítico decorrente da evaporação excessiva da umidade do cartão durante o aquecimento sob a radiação de microondas, fato já comentado por RIJK & DE KRUIJF (1993).

Já a migração excessiva determinada no aquecimento em forno convencional pode ser associada à situação mais crítica de contato (maior tempo e maior temperatura em relação à situação padrão das normas Mercosul (120°C/30min). Porém, também deve ter contribuído para tanto a perda excessiva de umidade do cartão a temperatura de 150°C, associada a um princípio de degradação térmica do cartão que ficou mais amarelado pela temperatura do forno. Há que se esclarecer que não foi possível avaliar essa amostra à temperatura de 175°C como no caso da amostra E, pois esta ficava visivelmente

alterada nessa temperatura. O uso indicado para a amostra **M**, no entanto, é só para o descongelamento em forno convencional e não para assar produtos como é o caso da amostra **E**.

É pouco prudente concluir sobre a adequação ou não da amostra **M** para uso em forno convencional ou de microondas, apenas com base nos resultados obtidos neste trabalho, já que são amplamente reconhecidas pela literatura técnica internacional as limitações e dificuldades analíticas do método do óleo de oliva para avaliação de amostras com alta umidade e elevada capacidade de absorção de óleos e gorduras, a exemplo da estrutura analisada (DE KRUIJF & DE VOS, 1991).

Porém, o elevado teor de óleo absorvido pelos corpos-de-prova da amostra **M**, detectado nas análises cromatográficas nos quatro ensaios realizados (dois solventes de extração na situação de contato padrão e nas duas simulações de contato real), que foi da ordem de 1 a 2g de óleo por corpo-de-prova ensaiado, indica que a camada de revestimento da bandeja apresentava fissuras que permitiram o contato do cartão com o óleo. Esse contato, além de promover a absorção do óleo, também é um canal direto de migração de componentes do cartão para os alimentos que a embalagem contém.

4.1.4. Filme para pasteurização de leite de cabra

A amostra **D** vem sendo utilizada por pequenos produtores, para pasteurização lenta de leite de cabra após o acondicionamento. Esse processo foi desenvolvido para favorecer os pequenos produtores que precisam dar um tratamento térmico adequado ao leite de cabra, porém o volume baixo de produção não justifica a pasteurização rápida e tradicional, em trocadores de placas, e o acondicionamento em máquinas automáticas do tipo "forma-enche e fecha".

Os resultados de caracterização física e dos ensaios de extração, segundo as normas da FDA, são apresentados na Tabela 15. Tratava-se de filme monocamada de PEBD, pigmentado de branco, com espessura média de 70µm. O espectro de transmissão no infravermelho é apresentado no Anexo D.

Os valores determinados para a fração extraível em n-hexano e para a fração solúvel em xileno estavam abaixo dos limites máximos estabelecidos pelo parágrafo 177.1520 do CODE OF FEDERAL REGULATIONS (1994) para resinas de polietileno para uso a altas temperaturas, quais sejam, 2,6 e 11,3g/100g, respectivamente.

Os resultados dos ensaios de migração total relativos à amostra **D**, apresentados no Quadro 16 demonstraram o baixo potencial de migração total dessa amostra para produtos gordurosos, tanto com n-heptano, quanto com óleo de oliva como simulante.

Mais uma vez, o ensaio de migração total com óleo de oliva apresentou resultados similares quando usando n-hexano ou 1,1,2 triclorotrifluoretano na extração do óleo absorvido.

Os resultados obtidos para a amostra **D** indicam ser possível seu emprego para pasteurização lenta de leite, sob o ponto de vista de potencial de migração total.

TABELA 15. Resultados de caracterização física e dos ensaios de extração segundo as normas da FDA relativos ao filme para pasteurização de leite de cabra.

Parâmetro	Amostra D	
	M	IV
Composição	PEBD	
Espessura total (μm)	70 ⁽¹⁾	68 - 73
Gramatura total (g/m^2)	71 ⁽²⁾	69 - 74
Fração extraível em n-hexano ($\text{g}/100\text{g}$) ^(*)	2,2 ⁽²⁾	2,2 - 2,3
Fração solúvel em xileno ($\text{g}/100\text{g}$) ^(**)	2,1 ⁽³⁾	1,8 - 2,5

(*): à 50°C/2h

(**): à temperatura de refluxo

M = média

IV = intervalo de variação

(1), (2) e (3) referentes a vinte e cinco, cinco e três determinações, respectivamente

TABELA 16. Resultados dos ensaios de migração total relativos ao filme para pasteurização de leite de cabra.

Simulante (condição de contato)	Amostra D (PEBD)	
	M	IV
n-Heptano (50°C/15min) ^(a) (mg/dm^2)	<0,1 ⁽¹⁾	—
Óleo de oliva (100°C/30min) (mg/dm^2) ^(*)	<0,1 ⁽²⁾	—
Óleo de oliva (100°C/30min) (mg/dm^2) ^(**)	<0,1 ⁽²⁾	—

(*): 1,1,2 triclorotrifluoretano como solvente de extração

(**): n-hexano como solvente de extração

M = média

IV = intervalo de variação

(1) e (2) referentes a cinco e duas determinações, respectivamente

(a) valores já corrigidos pelo fator 5

É importante lembrar que essa constatação, obviamente, não se aplica a todos os filmes de PEBD, pois o potencial de migração é função do tipo de resina (em especial da fração de oligômeros presentes), do tipo e concentração dos aditivos e da intensidade da degradação térmica do polímero decorrente do processo de extrusão do filme. O tipo de resina, a aditivação e o fornecedor devem ser mantidos para que se possa extrapolar os resultados obtidos neste trabalho.

4.1.5. Laminado para esterilização em autoclave

A amostra F é uma estrutura laminada com folha de alumínio de fabricação nacional, e usada para esterilização de alimentos em autoclave (“*retortable poche*”).

A caracterização física da amostra F e os resultados dos ensaios de migração total com n-heptano e com óleo de oliva como simulantes, são apresentados na Tabela 17.

TABELA 17. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos ao laminado para esterilização de produtos em autoclave.

Parâmetro	Amostra F	
	M	IV
Composição	PET/Al/PP	
Espessura total (μm)	103 ⁽¹⁾	100 - 106
Gramatura total (g/m^2)	122 ⁽²⁾	121 - 123
n-heptano (60°C/15min) ^(a) (mg/dm^2)	1,3 ⁽²⁾	1,1 - 1,5
Óleo de oliva (120°C/30min) (mg/dm^2) ^(*)	<0,1 ⁽³⁾	—
Óleo de oliva (120°C/30min) (mg/dm^2) ^(**)	<0,1 ⁽³⁾	—

(*): 1,1,2 triclorotrifluoretano como solvente de extração

(**): n-hexano como solvente de extração

(1), (2) e (3) referentes a vinte e cinco, cinco e duas determinações, respectivamente

M = média

IV = intervalo de variação

(a) = valores já corrigidos pelo fator 5

A amostra tinha a estrutura básica da embalagem flexível esterilizável tradicional para pequenos volumes (não institucional), ou seja PET/folha de alumínio/PP, sendo de PP a camada em contato com o produto alimentício (Anexo E).

A migração total para n-heptano foi mensurável, porém ficou bem abaixo do limite máximo admissível ($8\text{mg}/\text{dm}^2$).

Com óleo de oliva como simulante a migração total não foi detectada em níveis significativos, para os dois solventes de extração empregados (n-hexano e 1,1,2 triclorotrifluoretano).

Com respeito aos aspectos analisados, a amostra F mostrou-se adequada para o contato com produtos gordurosos a altas temperaturas.

4.1.6. Embalagens para produtos com cozimento após o acondicionamento.

Alguns produtos cárneos são submetidos a um tratamento térmico após o acondicionamento para promover seu cozimento e/ou pasteurização, como as tripas para mortadela (amostras **G** e **H**) e as embalagens para presunto (amostra **I**) e para salsicha (amostra **J**). A temperatura do tratamento térmico depende do tipo de produto e o tempo é função da massa acondicionada.

A caracterização física das amostras de tripas para mortadela é apresentada na Tabela 18, assim como os resultados dos ensaios de migração total utilizando os simulantes n-heptano e óleo de oliva.

A amostra **G** é um filme co-extrudado com 4 camadas a base de poliamida (PA) e do copolímero de etileno e ácido acrílico ou metacrílico (EAA ou EAMA), sendo este o material em contato direto com o produto, conforme observado pela sua identificação através do seu espectro de transmissão no infravermelho, apresentado no Anexo F.

Os resultados dos ensaios de migração total efetuados com a Amostra **G** demonstraram baixo potencial de migração para produtos gordurosos, para os dois simulantes utilizados.

A amostra **H** é um filme composto apenas de poliamida (PA); seu espectro de transmissão no infravermelho é também apresentado no Anexo F. O potencial de migração demonstrado pela amostra **H** foi maior que o da amostra **G**, para os dois simulantes de produto gorduroso utilizados.

A migração total com óleo de oliva como simulante ultrapassou o limite máximo de 8mg/dm^2 , porém na média, ainda ficou abaixo da tolerância analítica do método ($8 + 3\text{mg/dm}^2$). Para a aprovação dessa amostra para uso para produtos gordurosos de natureza genérica em contato a temperaturas entre 80 e 100°C , deveria ser aumentado o número de repetições do ensaio, uma vez que o intervalo de variação detectado ultrapassou a tolerância analítica do método. Entretanto, como a amostra **H** é para uso específico para mortadela, a Resolução GMC 30/92 estipula um fator de correção de 4 nos resultados de migração para óleo de oliva, para materiais destinados ao acondicionamento de carnes processadas (presunto, salsicha, mortadela, etc). Logo, aplicando-se esse fator de correção, a amostra **H** passa a atender aos requisitos de migração total das regulamentações do Mercosul para o uso proposto.

Na avaliação das amostras **G** e **H**, também não foi observada diferença entre o desempenho dos solventes de extração do óleo absorvido, o n-hexano e o 1,1,2 triclorotrifluoretano, uma vez que ambos demonstraram o mesmo potencial de migração para cada uma dessas amostras.

TABELA 18.Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos às amostras de tripas para mortadela.

Parâmetro	Amostra G		Amostra H	
	M	IV	M	IV
Composição	PA/PE/PA/EAA ou EAMA		PA	
Espessura total (μm)	75 ⁽¹⁾	68 - 82	81 ⁽¹⁾	76 - 88
Gramatura total (g/m^2)	79 ⁽²⁾	76 - 83	86 ⁽²⁾	84 - 89
n-Heptano (50°C/15min) ^(a) (mg/dm^2)	0,3 ⁽²⁾	0,1 - 0,8	1,9 ⁽²⁾	0,8 - 2,7
Óleo de oliva (100°C/30min) (mg/dm^2) ^(*)	2,5 ⁽³⁾	1,3 - 3,6	7,9 ⁽³⁾	3,1 - 12,8
Óleo de oliva (100°C/30min) (mg/dm^2) ^(**)	1,6 ⁽³⁾	1,0 - 2,2	4,9 ⁽³⁾	3,1 - 6,7

(^{*}): 1,1,2 triclorotrifluoretano como solvente de extração

(^{**}): n-hexano como solvente de extração

M = média

IV = intervalo de variação

(1), (2) e (3) referentes a vinte e cinco, cinco e duas determinações, respectivamente

(a) valores já corrigidos pelo fator 5

A Tabela 19 apresenta a caracterização física e o potencial de migração para produtos gordurosos das amostras I e J, tampa e fundo, embalagens para presunto “cook in” e para salsicha tipo Viena, respectivamente.

As duas amostras foram submetidas ao processo de termoformação do fundo e termossoldagem da tampa em máquina industrial do tipo “termoforma-enche e fecha”, a fim de avaliar o potencial de migração das amostras, em especial do filme do fundo, exatamente como entrariam em contato com o produto. A grande variação observada na espessura e gramatura dos filmes coextrusados do fundo foi decorrente, portanto, da termoformação.

A embalagem para presunto apresentava tampa e fundo com camada interna identificada como polietileno de baixa densidade, como demonstrado através dos espectros de transmissão no infravermelho, obtidos pela técnica de reflexão interna múltipla, apresentados no Anexo G. As estruturas da tampa e do fundo apresentavam PA como camada barreira a gases. Na tampa havia também externamente um PET impresso.

TABELA 19. Caracterização física e resultados dos ensaios de migração total relativos às amostras de embalagem para presunto “cook in” e salsicha.

Parâmetro		Amostra I1 (tampa)	Amostra I2 (fundo)	Amostra J1 (tampa)	Amostra J2 (fundo)
Composição		PETimp/PA/PE	PA/PE	PETimp/PEBD/ EVOH/PEBD	PA/EVOH/PEBD
Espessura total (μm)	M ⁽¹⁾	104	55	88	96
	IV	94 - 111	41 - 67	85 - 92	85 - 104
Gramatura total (g/m^2)	M ⁽²⁾	111	54	91	75
	IV	105 - 115	38 - 72	90 - 92	63 - 92
h-Heptano ^(a) (50°C/15min) (mg/dm^2)	M ⁽²⁾	2,0	2,1	2,4	0,2
	IV	1,1 - 2,5	0,6 - 2,7	2,1 - 3,0	0,1 - 0,5
Óleo de oliva (100°C/30min) (mg/dm^2) ^(*)	M ⁽³⁾	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	IV	—	—	—	—
Óleo de oliva (100°C/30min) (mg/dm^2) ^(**)	M ⁽³⁾	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	IV	—	—	—	—

(*): 1,1,2 triclorotrifluoretano como solvente de extração

(**): n-hexano como solvente de extração

M = média

IV = intervalo de variação

(1), (2) e (3) referentes a vinte e cinco, cinco e duas determinações, respectivamente

(a) valores já corrigidos pelo fator 5

A amostra de embalagem para salsicha (J) também apresentava filme tampa e filme fundo com camada interna de polietileno de baixa densidade, conforme exemplificado no Anexo H. O filme tampa (J1) é uma estrutura laminada onde um filme de PET impresso foi associado por laminação a um filme co-extrudado a base de PEBD e de EVOH. O fundo (J2) é um filme de multicamada obtido pela co-extrusão de PA, EVOH e PEBD.

A migração total para o simulante n-heptano, após correção pelo fator genérico de 5, foi da ordem de $2,0\text{mg}/\text{dm}^2$, tanto para o filme tampa quanto para o filme de fundo das duas amostras, I e J, inferior, portanto, ao limite de $8\text{mg}/\text{dm}^2$.

A migração total com óleo de oliva como simulante ficou abaixo do limite de detecção do método para as duas amostras, I e J, tanto para o filme tampa quanto para o filme fundo. A conclusão foi a mesma para os dois solventes de extração do óleo absorvido.

As duas amostras atenderam, portanto, aos requisitos de migração total estabelecidos pelas regulamentações do Mercosul para emprego em contato com produtos gordurosos de natureza genérica a temperaturas entre 80 e 100°C.

4.2. Migração total - óleo de oliva como simulante

Dentre as metodologias empregadas neste trabalho, a de determinação da migração total usando óleo de oliva como simulante é a mais complexa e foi implantada e otimizada através deste trabalho de tese. Este método já faz parte hoje dos ensaios nos quais o CETEA/ITAL está capacitado a conduzir para aprovação de materiais e equipamentos plásticos para contato com alimentos, uma vez que este Centro é um dos poucos laboratórios do país credenciados pelo Ministério da Saúde para estas análises. Trata-se de um método inédito no país, dada sua recente recomendação como método oficial do MERCOSUL e se desconhece qualquer outro laboratório no país que atualmente esteja capacitado e com experiência para realizá-lo.

Nesse contexto, é interessante que se faça algumas considerações sobre o método implantado:

a) Quanto ao óleo de oliva utilizado:

Foi adotado para este estudo óleo de oliva de marca comercial, enlatado em Portugal e com validade até fevereiro de 1997. O óleo de oliva comercial, como se sabe, é virgem, ou seja, **não refinado**. A Resolução GMC 30/92 (BRASIL, 1992a) prescreve o uso de óleo de oliva refinado, porém a Recomendação SGT III 85/94 (SUB-GRUPO, 1994d) não faz qualquer menção ao tipo ou à qualidade do óleo de oliva, ao contrário das Diretivas 82/711/EEC e 85/572/EEC da Comunidade Econômica Européia (COUNCIL DIRECTIVE, 1982; COUNCIL DIRECTIVE, 1985).

A opção por trabalhar com o óleo de oliva comercial se justifica face à dificuldade em encontrar esse óleo refinado no país e em informações obtidas junto aos técnicos com experiência nesse método do CITIP (Centro de Investigación para la Industria Plástica) da Argentina os quais também empregam o óleo de oliva virgem.

A caracterização química do óleo de oliva usado como simulante neste estudo é apresentada na Tabela 20, assim como as características recomendadas pelas Diretivas 82/711 e 85/572/EEC da CEE. A caracterização do óleo quanto à composição em ácidos graxos é apresentada na Tabela 21, assim como sua comparação com padrões de literatura.

TABELA 20. Caracterização química do óleo de oliva usado neste trabalho.

Parâmetro	óleo de oliva do estudo	Padrão CEE ^(*)
Índice de iodo (Wijs)	83,9	80 a 88
Índice de refração a 25°C	1,4678	1,4665 a 1,4679
Acidez (% ácido oleico)	0,67	0,5 máximo
Índice de peróxido (mEq O ₂ /kg óleo)	10,21	10 máximo

(*) Segundo Diretivas 82/711 e 85/572/EEC (COUNCIL DIRECTIVE, 1982; 1985)

TABELA 21. Caracterização do óleo de oliva quanto à composição em ácidos graxos (%).

Ácido Graxo	Óleo de oliva do estudo	Composição de óleo de oliva europeu ⁽¹⁾	Composição segundo o USDA ⁽²⁾
Palmitico (C16:0)	11,34	11,1 ± 1,8	11,5
Palmitoleico (C16:1)	0,84	0,6 ± 0,5	0,97
Estearico (C18:0)	2,92	2,5 ± 0,8	2,32
Oléico (C18:1)	73,28	75,2 ± 1,2	71,5
Linoléico (C18:2)	9,94	5,8 ± 0,2	8,23
Linolênico (C18:3)	0,59	—	0,72
Araquídico (C20:0)	0,37	—	0,41
Total saturado	14,63	13,6	14,2
Total insaturado	84,65	81,7	81,4

(1) Caracterização de óleos de oliva comercializados em Campinas, por MERCADANTE & AMAYA (1986)

(2) Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (apud MERCADANTE & AMAYA (1986))

Observa-se, pelos dados da Tabela 20, que o óleo de oliva usado neste trabalho atendeu à especificação das normas Diretivas 82/711 e 85/572/EEC da CEE, quanto ao índice de iodo e ao índice de refração e ultrapassou por pouco os limites estabelecidos quanto à acidez e ao índice de peróxido. Esse fato era esperado, uma vez que é conhecido que o óleo de oliva não refinado apresenta maior teor de ácidos graxos livres e de peróxidos por não ter sido submetido à desodorização e ao branqueamento.

A comparação quanto à composição em ácidos graxos, entre o óleo de oliva utilizado neste estudo e os dados de literatura, apresentada na Tabela 21, demonstra tratar-se de óleo de oliva puro, com composição próxima aos óleos de oliva europeu e americano (MERCADANTE & AMAYA, 1986).

Observa-se, também quanto à composição, que os ácidos graxos em concentração mais significativa são o palmítico (C16:0), o estearico (C18:0), o oleico (C18:1) e o linoléico (C18:2), sendo que, devido ao número de carbonos e grau de insaturação, essa é a ordem normal de eluição em análise por cromatografia gás-líquido com coluna do tipo da utilizada na análise de migração total deste estudo (item 3.3.6.). Desta forma, pela ordem de eluição e concentração detectada, identificou-se o pico com tempo de retenção em torno de 22,4 minutos como sendo o do ester metílico do ácido oleico (oleato de metila) nas condições cromatográficas padronizadas neste trabalho.

b) Quanto à quantificação por padronização externa com base no pico do oleato de metila.

A curva foi construída com cinco concentrações conhecidas de óleo de oliva no intervalo de interesse para o método (10 a 100mg). O valor do coeficiente de correlação do ajuste linear dos resultados obtidos por calibração externa foi bom (0,9990), tornando possível estabelecer, dessa forma, a relação entre a massa de óleo(mg) e área cromatográfica.

O limite de detecção considerando as condições da análise cromatográfica, injeção líquida de 1µl de solução em n-heptano do óleo, após saponificação e metilação, e análise em coluna empacotada, foi de 6mg de óleo de oliva, o que corresponde a um valor de migração total de 1,0mg resíduo/dm² de área de contato.

A reprodutibilidade da análise cromatográfica foi boa, dada a dificuldade da injeção 1µl de soluções líquidas diluídas (10 a 100mg/5ml n-heptano) com microseringa com resolução de 0,1µl, porém obviamente seria melhorada se a quantificação fosse por padronização interna.

Com base no exposto, as etapas mais críticas do método em termos de precisão e reprodutibilidade são as que precedem a análise cromatográfica, quais sejam: as pesagens do corpo-de-prova, a capacidade de extração do óleo retido pelo solvente de extração e a perda de óleo no manuseio do corpo-de-prova e/ou nas etapas de extração e de preparação dos ésteres metílicos por degradação térmica e/ou evaporação.

c) Quanto ao solvente de extração.

As amostras selecionadas para este estudo foram analisadas na condição padrão de contato, utilizando-se o solvente tradicionalmente usado, o 1,1,2 triclorotrifluoretano (marca Sigma Aldrich, grau HPLC) e o n-hexano (marca Ecibra, P.A.). Este solvente alternativo foi selecionado devido ao seu poder de solubilizar óleos e gorduras e pelo seu baixo custo e disponibilidade no país, numa tentativa de racionalizar os custos do método que, no futuro, deve ser usado por laboratórios da Secretaria de Vigilância Sanitária do país para aprovação de materiais plásticos para contato com alimentos.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram a viabilidade da adoção desse solvente alternativo, pelo menos em testes preliminares, uma vez que os resíduos de migração determinados para todas as amostras, usando os dois solventes, foram da mesma ordem de grandeza, revelando o mesmo potencial de migração. Apenas no caso da amostra vir a apresentar migração total com n-hexano em níveis próximos ao do limite máximo permitido na Legislação é que o ensaio deveria ser repetido com o solvente tradicional, para decidir com maior segurança sobre a aprovação ou não da amostra. Recomenda-se que a correlação entre os resultados obtidos com os dois solventes em níveis de migração da ordem de 8mg/dm² (50ppm) venha a ser estabelecida com maior confiança em trabalhos futuros aumentando-se o número de amostras analisadas que apresentem resultados nessa faixa crítica.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes considerações:

- Todos os treze materiais de embalagem avaliados nesse trabalho cumpriram com os requisitos da nova legislação do Mercosul, quanto ao potencial de migração para produtos gordurosos, considerando aplicações que envolvem o contato embalagem/produto a altas temperaturas. Todas as amostras de PE atenderam os limites de extraíveis estipulados pela FDA.

- Dos sistemas avaliados, os que revelaram maior potencial de migração para produtos gordurosos foram os filmes de PEAD e um tipo de pote de PP para descongelamento de alimentos em forno de microondas e a amostra de tripa para mortadela feita de PA monocamada.

- Não houve correlação direta entre os valores obtidos para migração total usando n-heptano e óleo de oliva como simulante. Em todos os casos a migração total com n-heptano esteve bem abaixo do limite máximo recomendado. A migração total determinada com óleo de oliva, em alguns casos, apresentou valores mais próximos a esse limite.

- O potencial de migração total simulando o aquecimento em forno convencional foi superior ao determinado nas condições-padrão de ensaio definidas pela Resolução GMC 30/92, para as duas amostras avaliadas.

- O potencial de migração total simulando o aquecimento em forno de microondas foi inferior ao determinado nas condições-padrão de ensaio para as amostras de filmes simples, porém superior, no caso das amostras rígidas (potes plásticos e bandeja de cartão revestido). Essa diferença foi atribuída à forma de contato e à influência do perfil de aumento de temperatura do óleo de oliva quando do aquecimento sob radiação de microondas.

- O solvente alternativo testado para extração do óleo absorvido apresentou potencial de extração de mesma ordem de grandeza do observado para o solvente tradicional, o 1,1,2 triclorotrifluoretano, mostrando ser uma boa opção para ensaios preliminares, com o objetivo de excluir amostras com baixo potencial de migração. O solvente tradicional poderia vir a ser utilizado apenas nos casos em que a migração total seja próxima ao limite de aprovação/reprovação de materiais. Essa opção apresenta vantagens significativas em termos ambientais e econômicos, o que permitiria, inclusive, aumentar o número de replicatas no ensaio, o que hoje com o reagente tradicional é praticamente proibitivo. Porém, ainda deve ser estudado o desempenho do n-hexano em ensaios que simulam as condições ambientes de estocagem (40°C/10dias), pois talvez com um tempo maior de contato o óleo absorvido penetre mais na amostra, o que dificultaria mais a sua extração. Nesse caso, a diferença de poder extrativo entre o 1,1,2 triclorotrifluoretano e o n-hexano talvez se revele mais significativa.

- O método do óleo de oliva é conhecido e utilizado em muitos países e este simulante é útil em ensaios com contato a altas temperaturas. Porém, os problemas associados ao elevado custo do método, excessivo tempo requerido para análise e os inúmeros erros analíticos inerentes ao procedimento, problemas estes comprovados e vivenciados durante a execução deste trabalho, tornam esse método pouco adequado para os ensaios de rotina para aprovação de materiais para contato com alimentos, principalmente quando o objetivo é a sua popularização pelos laboratórios oficiais dos países do Mercosul.

6 RECOMENDAÇÕES

- Como os valores de migração total com n-heptano como simulante foram baixos, na sua maioria, é possível que seja excessivo o critério de se aplicar um fator de correção de 5 sobre todos os resíduos de migração, indistintamente, para qualquer tipo de alimento gorduroso a que se destine a embalagem e/ou qualquer condição de contato. Essa constatação é reforçada por informações apresentadas por SCHWARTZ (1987, 1991) que afirma que pesquisas desenvolvidas pela FDA nos últimos anos têm indicado que os valores determinados pela extração com n-heptano, após usar esse fator de correção, têm subestimado o potencial de migração total de materiais plásticos para algumas classes de alimentos.

- As principais fontes de erros do método do óleo de oliva, observadas durante a condução deste trabalho, foram a dificuldade de estabilização do peso do corpo-de-prova antes e após o contato com o simulante, principalmente para os materiais hidrofílicos e/ou com elevado conteúdo de umidade, e a perda de óleo durante o manuseio e nas etapas de extração do óleo do corpo-de-prova e de evaporação do solvente de extração. Uma solução parcial para compensar as perdas na extração/evaporação seria o uso do ácido margárico como padrão interno, que seria adicionado ao corpo-de-prova antes da extração. A técnica de padronização interna prevista pela Recomendação SGT III 85/94 (SUBGRUPO, 1994d), com o ester metílico do ácido margárico adicionado imediatamente após a metilação, além de mais cara, não evita os problemas citados.

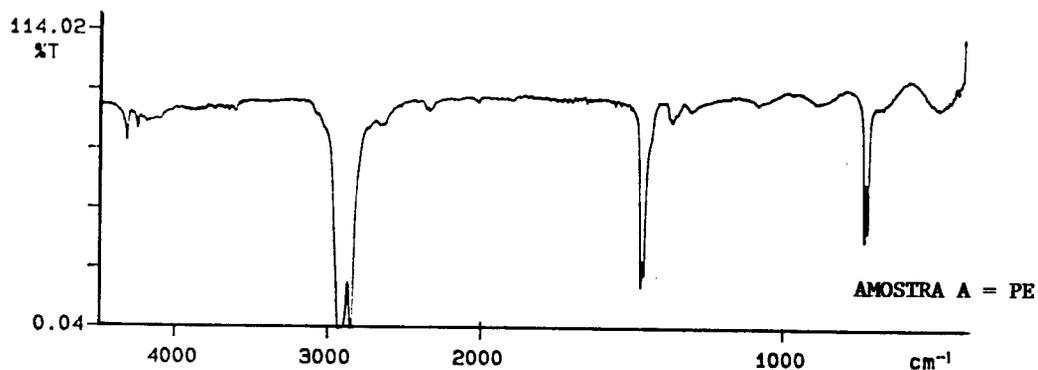
- Algumas sugestões são possíveis para otimizar as regulamentações do Mercosul, quais sejam:

a) ampliar a tabela de condições de contato, prevendo situações no ensaio a temperaturas acima de 120°C e por mais de 30min, a exemplo do que já foi adotado pela CEE (Tabela 4).

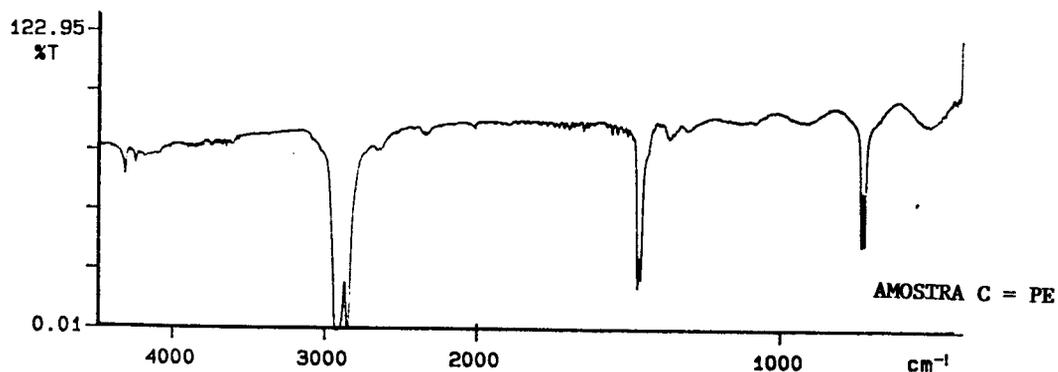
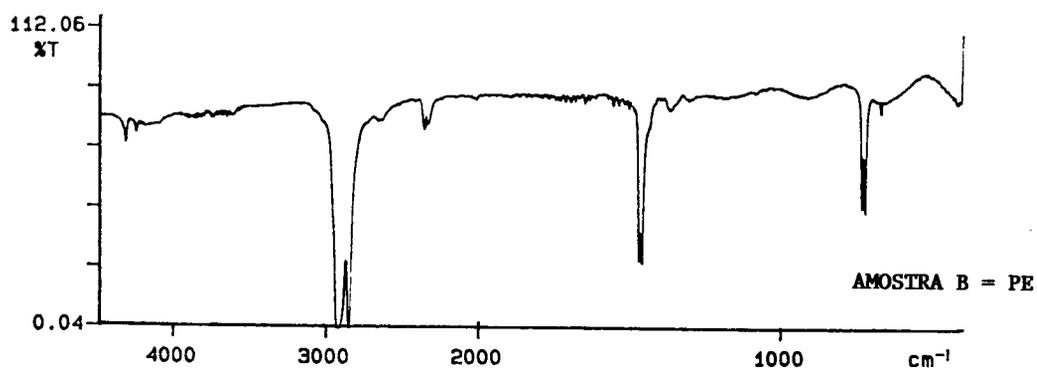
b) alterar o método do óleo de oliva, substituindo o padrão interno com ester metílico do ácido margárico pela adição do ácido margárico na amostra antes da extração.

c) avaliar o potencial de outros simulantes de produtos gordurosos que podem ser evaporados, a exemplo dos que a CEE vem testando, o iso-octano e as soluções as aquosas de etanol.

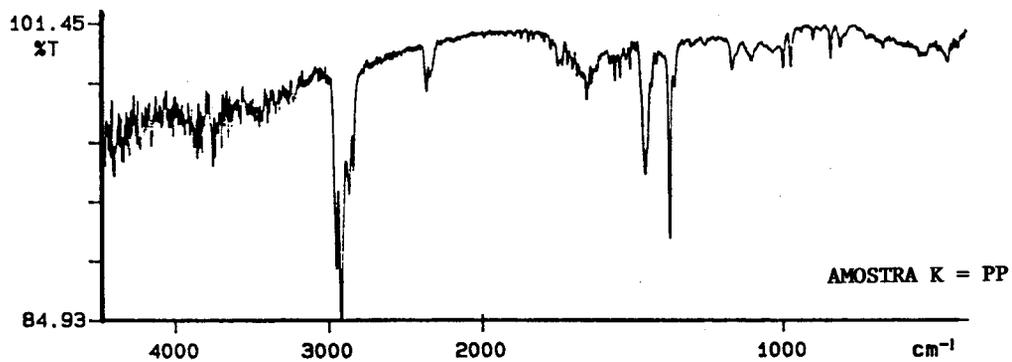
ANEXOS



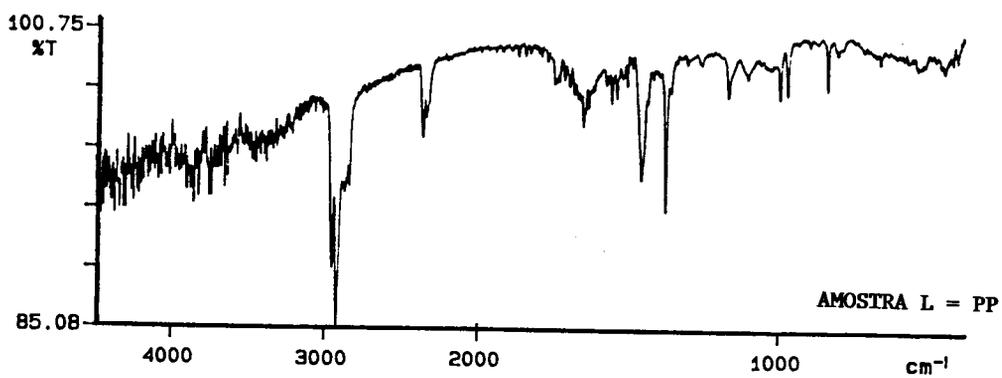
PERKIN ELMER



ANEXO A. Espectros de transmissão no infravermelho das amostras A, B e C (leitura direta).

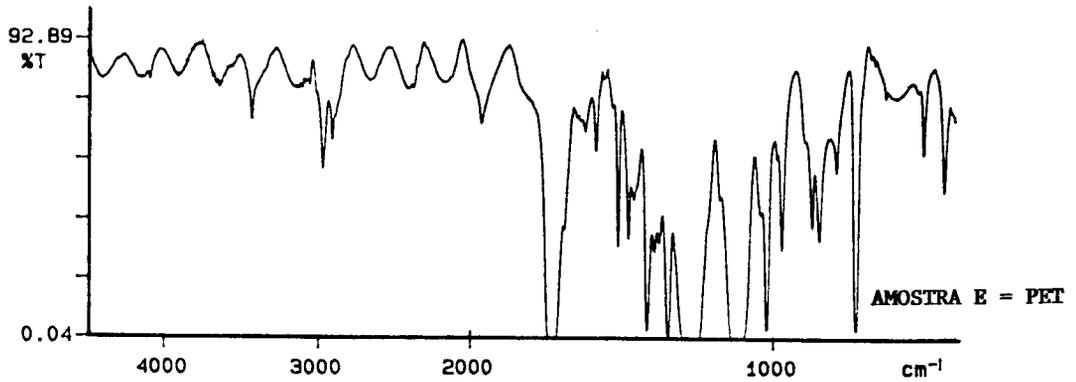


PERKIN ELMER



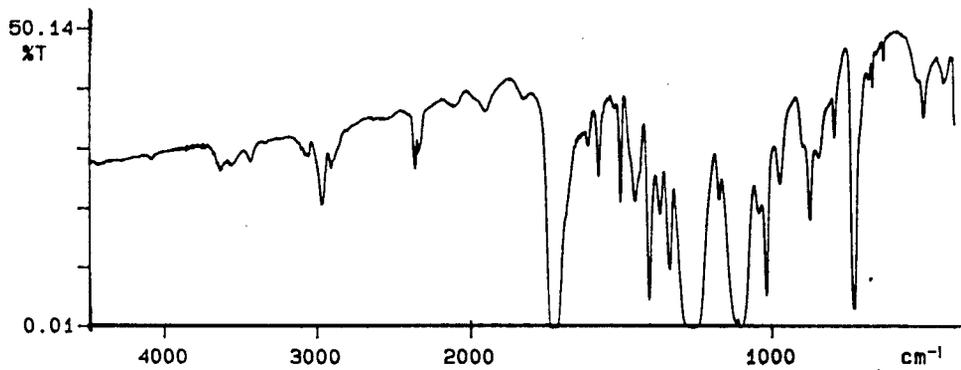
ANEXO B. Espectros de transmissão no infravermelho das amostras K e L (por reflexão interna múltipla - MIR).

PERKIN ELMER

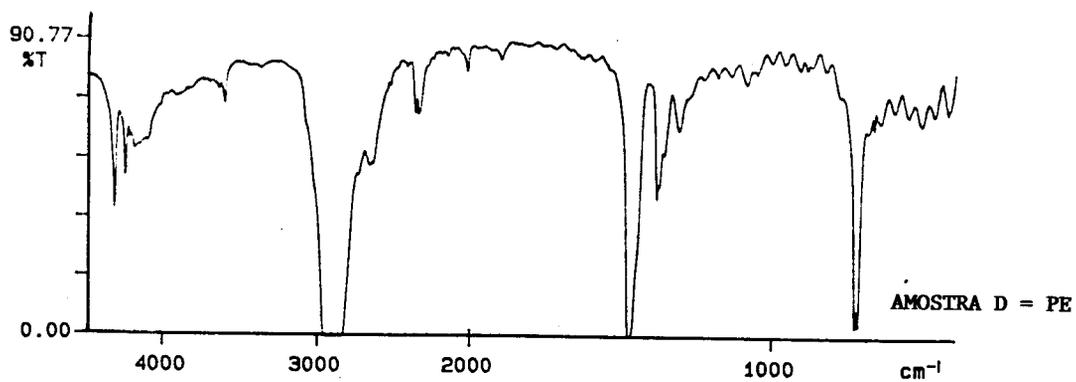


PERKIN ELMER

AMOSTRA M = PET (interno)



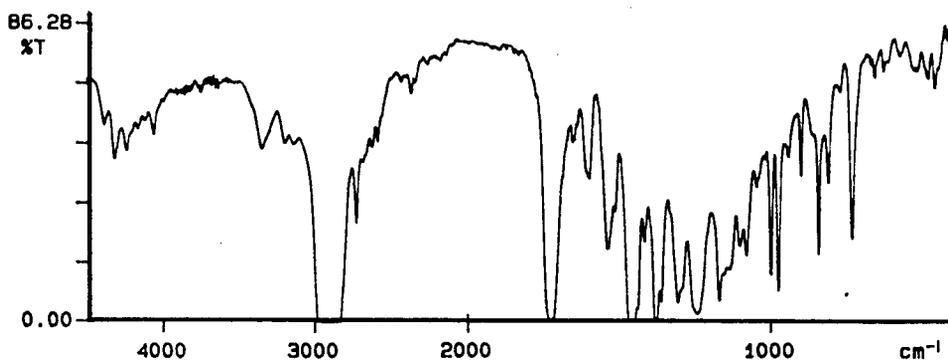
ANEXO C. Espectros de transmissão no infravermelho das amostras E e M (leitura direta).



ANEXO D. Espectro de transmissão no infravermelho da amostra D (leitura direta).

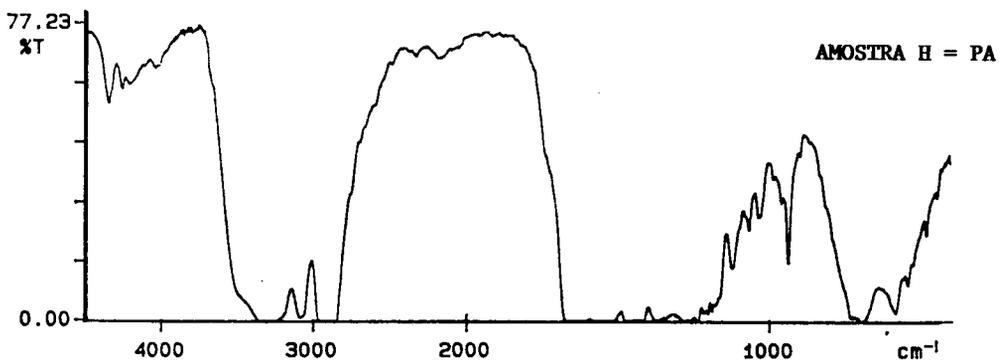
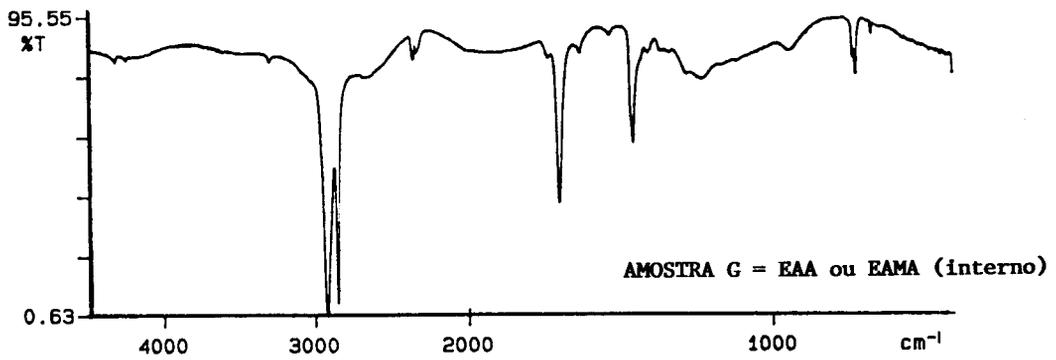
PERKIN ELMER

AMOSTRA F = PP (interno)

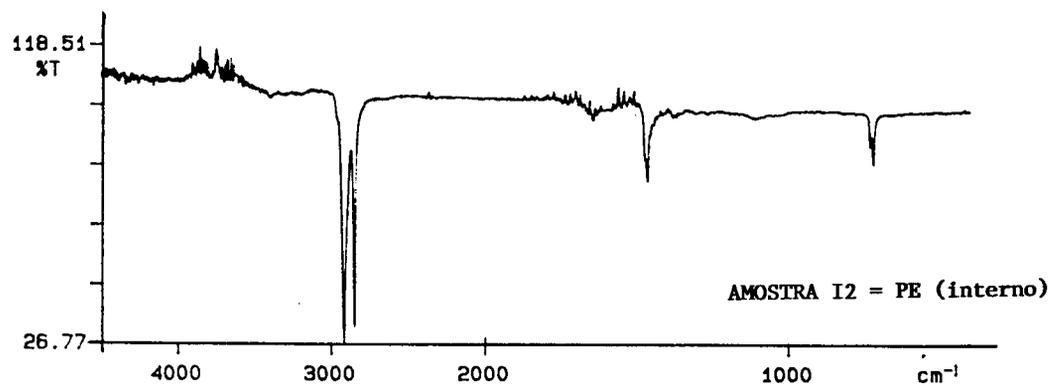
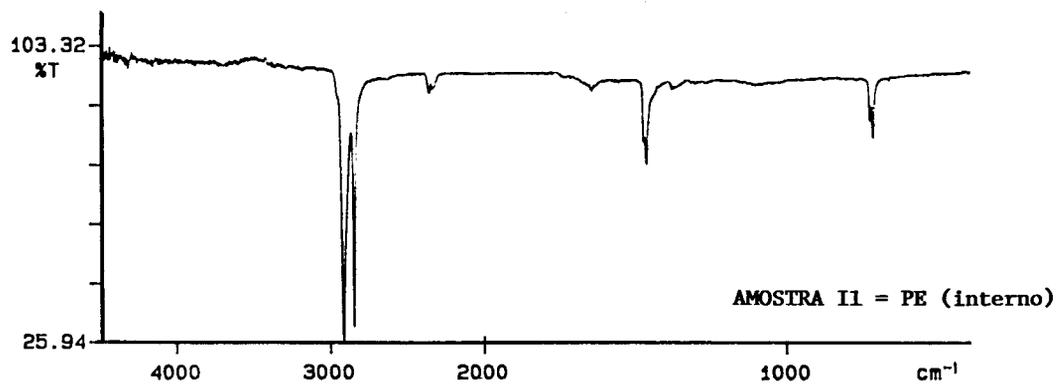


ANEXO E. Espectro de transmissão no infravermelho da camada interna da amostra F (leitura direta).

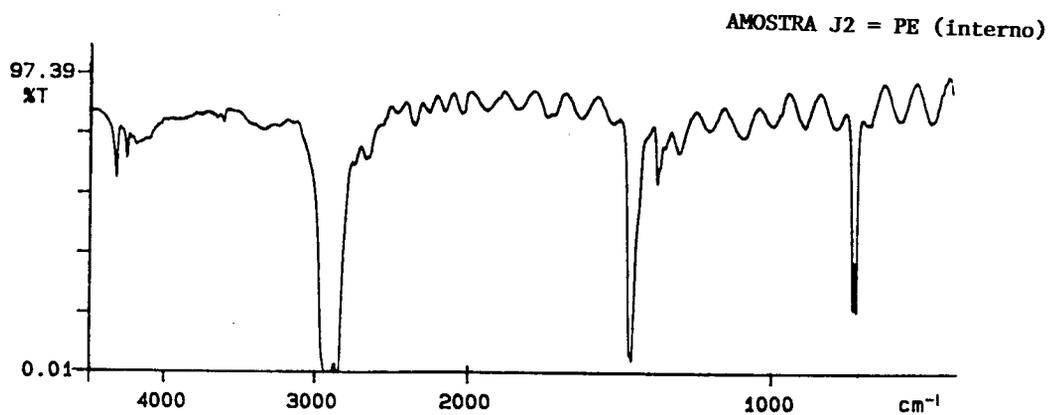
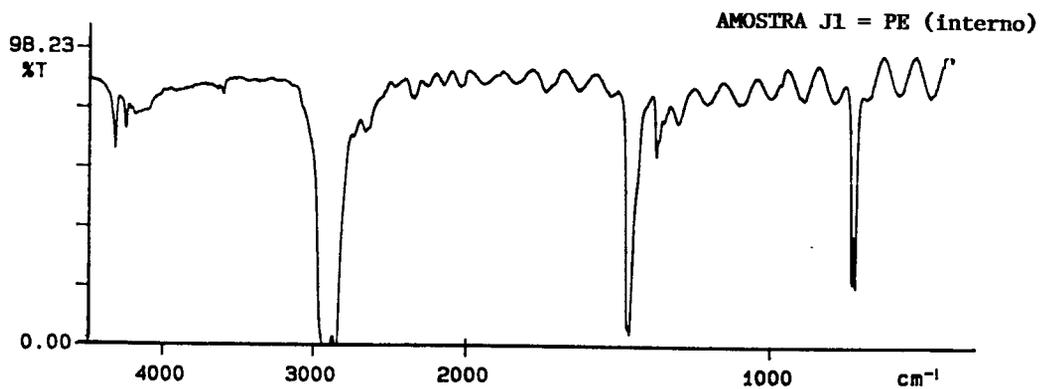
PERKIN ELMER



ANEXO F. Espectros de transmissão no infravermelho da camada interna das amostras G e H (leitura direta).



ANEXO G. Espectros de transmissão no infravermelho da camada interna dos filmes tampa e fundo da amostra I (reflexão interna múltipla - MIR).



ANEXO H. Espectros de transmissão no infravermelho da camada interna dos filmes tampa e fundo da amostra J (leitura direta).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHVENAINEN,R.; LIUKKONEN - LILJA, H.; KIVIKATAJA, R.L. **Food packages in microwave oven heating**. Finlândia: Association of Packaging Technology and Research, 1989. 76P. (PTR Report, nº 21A)
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard test method for nonvolatile ultraviolet (UV) absorbing extractables from microwave susceptors - F1349**. Philadelphia: ASTM, 1993a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard test method for quantitating volatile extractables in microwave susceptors used for packaging - F1308-90**. Philadelphia: ASTM, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Test method for quantitating non-UV absorbing extractables from microwave susceptors utilizing solvents as food simulants. Draft American Standard**. Philadelphia: ASTM, 1993b.
- ASHBY, R. Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use. **Food Additives and Contaminants**, London, v.5, p.485-492, 1988.
- ASHBY, R. Prediction of overall migration from various food contact materials to foods. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MIGRATION, 4, 1983, Hamburg. **Proceedings...Hamburg**, 1983. p.173-181.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO. **Compêndio de legislação de alimentos**: consolidação de normas e padrões de alimentos, atos do Ministério da Saúde. São Paulo, 1985, v.1.
- BANER, A.; BIENER, W.; FIGGE, K.; FRANZ, R.; PIRINGER, O. Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials. **Food Additives and Contaminants**, London, v.9, n.2, p.137-148, 1992.
- BANER, A.; FRANZ, R.; PIRINGER, O. Alternative methods for the determination and evaluation of migration from polymeric food contact materials. **Deutsche Lebensmittel - Rundschau**, Stuttgart, v.90, p.137-143, 181-185, 1994.
- BARKBY, C.T.; LAWSON, G. Analysis of migrants from Nylon 6 packaging films into boiling water. **Food Additives and Contaminants**, London, v.10, n.5, p.541-553, 1993.
- BARLOW, S.M. The role of the Scientific Committee for Food in evaluating plastics for packaging. **Food Additives and Contaminants**, London, v.11, p.249-259, 1994.
- BEGLEY, T.H.; BILES, J.E.; HOLLIFIELD, H.C. Migration of an epoxy adhesive compound into a food simulating liquid and from microwave susceptor packaging. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.39, p.1944-1945, 1991.
- BEGLEY, T.H.; HOLLIFIELD, H.C. Application of a poly(tetrafluorethylene) single - sided migration cell for measuring migration through microwave susceptor films.In: RISCH, S.J., HOTCHKISS, J.H. (ed) **Food and packaging interactions 2**, Washington: American Chemical Society, 1991. p.53-66.

- BEGLEY, T.H.; HOLLIFIELD, H.C. Evaluation of poly (ethylene terephthalate) cyclic trimer migration from microwave food packaging using time-temperature profiles. **Food Additives and Contaminants**, London, v.7, p.339-346, 1990.
- BEGLEY, T.H. Liquid chromatographic determination of residual reactants and reaction by-products in Polyethylene Terephthalate. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Washington, v.72, n.3, p.468-470, 1989.
- BEGLEY, T.H. Migration of dibenzoate plasticizers and polyethylene terephthalate cyclic oligomers from microwave susceptible packaging into food-simulating liquids and food. **Journal of Food Protection**, Iowa, v.53, n.12, p.1062-1066, dec. 1990.
- BEREK, H.E.; WICKERSHEIM, K.A. Measuring temperatures in microwavable packages. **Journal of Packaging Technology**, v.2, p.164-168, 1988.
- BRASIL. MERCOSUL/GMC/RES. Nº 30/92, de 29 de outubro de 1992. Embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos: Classificação dos Alimentos e Simulantes. **Diário Oficial**, Brasília, p.15175, 29 out.1992a. Seção 1.
- BRASIL. MERCOSUL/GMC/RES. Nº 36/92, de 29 de outubro de 1992. Ensaio de migração total de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial**, Brasília, p.15179-15180, 29 out. 1992b. Seção 1.
- BRASIL. Resolução nº 45/77, de 1º de fevereiro de 1978. Aprova as listas de polímeros, resinas e respectivos aditivos e regula o seu emprego na elaboração ou revestimento de embalagens, utensílios ou equipamentos de produção, transporte, armazenamento e acondicionamento, destinados a entrar em contato com alimentos e bebidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 1 fev. 1978. Seção 1, pt.1.
- BRISTON, J.H.; KATAN, L.L. **Plastics in contact with food**. London. Food trade press Ltd. 1974. Apud: DOWNES, T.W. Practical and theoretical considerations in migration. In: **FOOD PRODUCT PACKAGE COMPATIBILITY**. East Lansing 1986. **Proceedings**. Lancaster: Technomic, 1986, p.44-58.
- BUCHERL, T.; BANER, A.L.; PIRINGER, O. Extraction and separation of potential migrants from food contact materials and articles using supercritical carbon dioxide. **Deutsche Lebensmittel - Rundschau**, Stuttgart, v.89, p.69-71, 1993.
- CASTLE, L. Ensayos de migración para plásticos en contacto alimentario en aplicaciones de alta temperatura. In: WATSON, D.H. & MEAH, M.N. (ed). **Revisión sobre ciencia y tecnología de los alimentos**. Migración de sustancias químicas desde envase al alimento. Zaragoza: Acribia, 1995. v.2, p.37-67.
- CASTLE, L.; JICKELLS, S.M.; GILBERT, J.; HARRISON, N. Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature. **Food Additives and Contaminants**, London, v.7, p.779-796, 1990.
- CASTLE, L.; MAYO, A.; CREWS, C.; GILBERT, J. Migration of poly(ethylené terephthalate) (PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and into bottled beverages. **Journal of Food Protection**, Iowa. v.52, p.337-342, 1989.
- CASTLE, L. Recycled and re-used plastics for food packaging? **Packaging Technology and Science**, West Sussex, v.7, p.291-297, 1994.
- CODE OF FEDERAL REGULATIONS. title 21, part. 170 to 189, Washington: US Government Printing Office, 1994. 585p.

- COMMISSION DIRECTIVE of 8 July 1980. Laying down the Community method of analysis for the official control of the vinyl chloride monomer level in materials and articles which are intended to come into contact with foodstuffs - 80/766/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.L213, of 16 August 1980. p.42-46.
- COMMISSION DIRECTIVE of 29 April 1981. Laying down the Community method of analysis for the official control of vinyl chloride released by materials and articles into foodstuffs - 81/432/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.L167, of 24 June 1981. p.6-11.
- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **A practical guide for users of EEC directives on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs** - CS/PM/2024. Brussels: CEC, 1993b. 145p. (Practical Guide n.1)
- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Draft of provisional list of monomers and additives used in manufacture of plastics and coatings intended to come into contact with foodstuffs**. Brussels: CEC, 1993a. 294p. (Synoptic Document n.6).
- COMMISSION DIRECTIVE of 14 May 1992. Amending Directive 90/128/EEC concerning plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs - 92/39/EEC. **Official Journal of the European Communities**. Brussels, N.L 168, of 23 June 1992. p. 21-29.
- COMMISSION DIRECTIVE of 15 March 1993. Amending Council Directive 82/711/EEC laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs - 93/8/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.90, of 14 April 1993a. p.22-25.
- COMMISSION DIRECTIVE of 15 March 1993. Amending for the second time Directive 90/128/EEC relating to plastics materials and articles intended to come in contact with foodstuffs. 93/9/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.90, of 14 April 1993b. p.26-32.
- COMMISSION DIRECTIVE of 14 February 1995. Amending for the third time Directive 90/128/EEC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs - 95/3/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.L41 of 23 February 1995. p.44-53.
- COMMISSION DIRECTIVE of 23 February 1990. Relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs - 90/128/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.L 349 of 13 December 1990. p.26-47.
- COOPER, I. Evaluation of isooctane and isopropyl alcohol as alternative fatty food simulants to sunflower and olive oil for rapid overall migration testing of PVC cling films. Pira project PK/MC/120: Migration from plastics into foods. In: EUROPEAN COMMISSION. **Compilation of Community research on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs**. Brussels: EC, 1995. v.4, p.708.
- COUGHLIN, C.S.; MAURITIZ, K.A.; STOREY, R.F. A general free volume based theory for the diffusion of large molecules in amorphous polymers above T_g. Theoretical conformational analysis of molecular shape. **Macromolecules**, Washington, v.23, p.3187-3192, 1990.
- COUNCIL DIRECTIVE of 30 January 1978. On the approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles which contain vinyl chloride monomer and are intended to come into contact with foodstuffs - 78/142/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.L44 of 15 of February 1978. p.15-17.

- COUNCIL DIRECTIVE of 18 October 1982. Laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. 82/711/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.297, of 23 October 1982. p.26-30.
- COUNCIL DIRECTIVE of 19 December 1985. Laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs - 85/572/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.L372, of 31 December 1985. p.14-21.
- COUNCIL DIRECTIVE of 21 December 1988. On the Approximation of the laws of the Member States relating to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs - 89/109/EEC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.L 347, of 28 October 1989. p.37-44.
- CROSBY, N.T. **Food packaging materials: aspects of analysis and migration of contaminants**. London: Applied Science Publishers, 1981, 190p.
- DE KRUIJF, N.; DE VOS, R.H. Global migration from packaging. In: **WORLD CONFERENCE ON PACKAGING**, 7, 1991, Utrecht. **Proceedings...** Holland: Centre for Packaging Research, 1991. p.17.3-1 - 17.3-10.
- DE KRUIJF, N.; RIJK, M.A.H. Isooctane as fatty food simulant: possibilities and limitations. **Food Additives and Contaminants**, London, v.5, n.1, p.467-483, 1988.
- DE KRUIJF, N.; RIJK, M.A.H.; SIERE, T.; DE JONG, P. The suitability of volatile fatty food simulants for migration testing. In: **S.E.A.P. Symposium for safety and quality of food and drug plastics packaging: alternative simulants, ionizing treatment**, Paris, 1993. Apud: EUROPEAN COMMISSION. **Compilation of community research on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs**. Brussels: EC, 1993. v.4.
- DE KRUIJF, N.; RIJK, M.A.H.; SOETARDHI, L.A.; ROSSI, L. On the use of isooctano as fatty food simulant. In: **INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MIGRATION**, 4, 1983, Hamburg. **Proceedings...** Hamburg: [s.n.], 1983a.
- DE KRUIJF, N.; RIJK, M.A.H.; SOETARDHI, L.A.; ROSSI, L. Selection and application of a new volatile solvent as a fatty food simulant for determining the global migration of constituents of plastics materials. **Food and Chemical Toxicology**, Elmsford, v.21, p.187-191, 1983b.
- DE KRUIJF, N.; RIJK, R. Test methods to simulate high temperature exposure. **Food Additives and Contaminants**, London, v.11, p.197-220, 1994.
- EUROPEAN UNION - Directive of 20 December 1994 of the European Parliament and of the Council on packaging and packaging waste - 94/62/EC. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, n.L365 of 31 of December 1994. p.10-23.
- FEIGENBAUM, A. Evaluating substances used in food contact plastic materials: importance of chemical information. **Packaging Technology and Science**, Iowa, v.7, p.131-138, 1994.
- FERNANDES, M.H.C.; GARCIA, E.E.C.; PADULA, M. **Migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos**. Campinas: ITAL, 1987. 175p.
- FIGGE, K.; CMEJKA, D.; KOCH, J. Problems involved in and a comparison of 2 methods for the determination of total migration from packaging materials into fatty foods. **Food and Cosmetics Toxicology**, Elmsford, v.16, p.165-175, 1978.

- FIGGE, K. Determination of total migration from plastics packaging materials into edible fats using a ¹⁴C-labelled fat simulant. **Food and Cosmetics Toxicology**, Elmsford, v.11, p.963-974, 1973.
- FIGGE, K. Migration of components from plastics packaging materials into packed goods: Test methods and diffusion models. **Progress Polymer Science**, Elmsford, v.6, p.187-252, 1980.
- FIRESTONE, D. **Official methods and recommended practices of the american oil chemist society**. 4th ed, Champaign: AOCS, 1990. v.1,2.
- FRAUNHOFER INSTITUT. **Draft prestandard - test methods for the determination of overall migration at high temperatures (up to 175°C) using modified polyphenylene oxide as an adsorbant - Part 13B**. (CEN TC 194/SC1/WG1 - N30), unich: Fraunhofer Institut, 1995a. 10p.
- FRAUNHOFER INSTITUT. **Draft pretandard - test methods for total extraction into iso- octane or ethanol by total immersion - based on "methods for the determination of the total extractives of migrateable substances from food contact materials - Part 10** (CEN TC 194/SC1/WG1/N25) Munich: Fraunhofer Institut, 1995b. 9p.
- FREIRE, M.T.A. **Avaliação do potencial do isooctano como simulante de alimento gorduroso no estudo de migração de plastificantes**. Campinas, 1992, 86p. Dissertação (mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FUCHS, M.; KLUGE, S.; RÜTER, M.; WOLFF, E.; PIRINGER, O. Global migration determination and sensory evaluation of microwavable food containers and dish ware. **Deutsche Lebensmittel - Rundschau**, Stuttgart, v.87, p.273-276, 311- 316, 1991.
- GERDING, T.K.; VAN DEN BERG, F.; DE KRUIJF, N. Trends in food packaging: arising opportunities and shifting demands. In: IAPRI - WORLD CONFERENCE ON PACKAGING, 9, 1995, Brussels. **Proceedings...** Brussels: IAPRI, 1995. p.1-14.
- GILBERT, J.; SHARMAN, M.; ROSSI, L. A review of the research requirements for Europe to support legislation in the area of food contact materials and articles. **Food Additives and Contaminants**, London, v.11, p.497-518, 1994.
- GILBERT, S.G.; MILTZ, J.; GIANCIN, J.R. Transport considerations of potential migrants from food packaging materials. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v.4, p.27-48, 1980.
- GRAMICCIONI, L.; DI PROSPERO, P.; MILANA, M.R.; DI MARZIO, S.; MARCELLO, I. Global migration from plastics materials into olive oil and isooctane: an experimental comparision. **Food Chemistry Toxicology**, Great Britain, v.24, p.23- 26, 1986.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Corantes e pigmentos em embalagens e equipamentos plásticos**. GMC 28/93. Montevideo, 1993a.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Critérios gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos**. GMC 03/93. Montevideo, 1993b.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Determinação de monômero de cloreto de vinila residual**. GMC 47/93. Montevideo, 1993c.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Determinação de monômero de estireno residual**. GMC 86/93. Montevideo, 1993d.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Disposições gerais para embalagens e equipamentos celulósicos em contato com alimentos**. GMC 19/94. Montevideo, 1994a.

- GRUPO MERCADO COMUM. **Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos.** GMC 56/92. Montevideo, 1992a.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Disposições gerais para embalagens e equipamentos metálicos em contato com alimentos.** GMC 27/93. Montevideo, 1993e.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica destinados a entrar em contato com alimentos.** GMC 55/92. Montevideo, 1992b.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Embalagens plásticas retornáveis para bebidas não alcoólicas carbonatadas.** GMC 16/93. Montevideo, 1993f.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos.** GMC 95/94. Montevideo, 1994b.
- GRUPO MERCADO COMUM. **Lista positiva de polímeros e resinas para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos.** GMC 87/93. Montevideo, 1993g.
- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. **Rapid preparation of fatty acids methyl esters.** *Laboratory Practice*, 22, 475-476, 1973.
- HOLLIFIELD, H.C. Recent advances in analytical methods for determination of migrants. In: HOTCHKISS, J.H. **Food and packaging interactions.** Washington: American Chemical Society, 1987. Cap.11, p.137-145.
- JENKE, D.R. Soluble migration through polypropylene films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.44, p.1233-1231, 1992.
- JICKELLS, S.M.; CASTLE, L. Combined compositional analysis and threshold of regulation as possible control measure for microwave susceptors. **Food Additives and Contaminants**, London, v.10, n.6, p.647-653, 1993.
- JICKELLS, S.M.; CREWS, C.; CASTLE, L.; GILBERT, J. Headspace analysis of benzene in food contact materials and its migration into foods from plastics cookware. **Food Additives and Contaminants**, London, v.7, p.197-205, 1990.
- JICKELLS, S.M.; GRANSHAW, J.W.; CASTLE, L.; GILBERT, J. The effect of microwave energy on specific migration from food contact plastics. **Food Additives and Contaminants**, London, v.9, p.19-27, 1992.
- JICKELLS, S.M.; PHILO, M.R.; CASTLE, L.; GILBERT, J. Gas chromatographic mass spectrometric determination of benzene in non-stick cookware and microwave susceptors and its migration into foods on cooking. **Journal of the Association of Official Analytical Chemists**, Washington v.76, n.4, p.760-764, 1993.
- KASHTOCK, M.E.; WURTZ, C.B.; HAMLIN, R.N. Multi-laboratory study of food/susceptor interface temperatures measured during microwave preparation of commercial food products. **Journal of Packaging Technology**, v.4, p.14-19, 1990.
- KOCH, J.; KROHN, R. Neuem Verfahren zur Bestimmung der Gesamtmigration aus Kunststoffen in Fette. **Deutsche Lebensmittel Rundschau**, Stuttgart, v.71, p.293, 1975.
- KOROS, W.J.; HOPFENBERG, H.B. Scientific aspects of migration of indirect additives from plastics to food. **Food Technology**, Chicago, v.33, p.56-60, 1979.

- LAWSON, G. Migración desde laminados para cocinar en la bolsa. In: WATSON, D.H.; MEAH, M.N. (ed). **Revisiones sobre ciencia y tecnología de los alimentos - Migración de sustancias químicas desde el envases al alimento**. Zaragoza: Acribia, 1995. v.2, p. 69-97.
- LICKLY, T.D.; MARKHAM, D.A.; RAINEY, M.L. The migration of acrylonitrile from acrylonitrile/butadiene/styrene polymers into food simulating liquids. **Food Chemistry Toxicology**, Great Britain, v.29, p.25-29, 1991.
- LOX, F.; BOONE, J. Polypropylene and recycled polypropylene in its use as a food packaging material. Final report Study contract nº ETD/92/B5 - 3000/MI/08. In: EUROPEAN COMMISSION (ed) **Compilation of Community research on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs**. Brussels: EC, 1992. v.2, p. 395-417.
- LOX, F. Quality of food contacting materials with respect to migration: an advanced testing methodology applied during microwave heating. **Packaging Technology and Science**, Iowa, v.6, p.297-300, 1993.
- MAURITZ, K.A.; STOREY, R.F. A general free volume based theory for diffusion of large molecules in amorphous polymers above Tg.2. Molecular shape dependence. **Macromolecules**, Washington, v.23, p. 2033-2038, 1990a.
- MAURITZ, K.A.; STOREY, R.F.; GEORGE, S.E. A general free volume based theory for the diffusion of large molecules in amorphous polymers above Tg.1. Application to di-n-alkyl phthalates in PVC. **Macromolecules**, Washington, v.23, p.441-450, 1990b.
- MERCADANTE, A.Z.; AMAYA, D.B.R. Avaliação da composição de ácidos graxos de óleos comestíveis. **Boletim da SBCTA**, Campinas, v.20, n.1, p.29-40, 1986.
- METCALFE, L.D.; SCHMITZ, A.A.; DELKA, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v.38, n.3, p.514-515, 1966.
- MOUNTFORT, K.; NICHOL, J.; JICKELLS, S.M. Assessment of methods of test for microwave susceptors. Final report for study contract ETD/92/B5-300/M1/65. In: EUROPEAN COMMISSION (ed). **Compilation of community research on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs**. Brussels: EC, 1995. v.3 (Research nº 28).
- MURPHY, P.G.; MacDONALD, D.A.; LICKLY, T.D. Styrene migration from general-purpose and high-impact styrene into food simulating solvents. **Food Chemistry Toxicology**, Great Britain, v.30, p.225-232, 1992.
- OLIVEIRA, L.M. **Relatório projeto interno CETEA**. Campinas, 1996.
- PADULA, M.; OLIVEIRA, L.M. Tendências em embalagens para uso em forno de microondas. In: **Novas tecnologias de acondicionamento de alimentos**. Campinas: CETEA/ITAL, 1988. p.27-36.
- PADULA, M.; SARANTOPOULOS, C.I.G.L.; ARDITO, E.F.G.; GARCIA, E.E.C.; OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V. **Embalagens plásticas: controle de qualidade**. Campinas: CETEA/ITAL, 1989. 202p.
- PALLIÈRE, M. Contribution à l'étude de la détermination de la migration globale des matérieux destinés a l'emballage des denrées alimentaires ayant un contact gras. **Annali Istituto Superiore della Sanità**, v.8, p.432, 1972.
- PIRINGER, O.; WOLF, E.; PFAFF, K. Use of high temperature resistant sorbents as simulants for testing. **Food Additives and Contaminants**, London, v.10, n.6, p.621-629, 1993.

- PUGH, S.R. Modelización de la migración de sustancias químicas desde el envase al alimento. In: WATSON, D.H.; MEAH, M.N. (ed) **Revisiones sobre ciencia y tecnología de los alimentos**. Migración de sustancias químicas desde el envase al alimento. Zaragoza: Acibia, 1995. p.125-142.
- RIJK, M.A.H.; PRANOTO, L.A.; TJI, T.T.G. Comparative study of the overall migration into olive oil and that in isooctane using both low and high-temperature test conditions. Holanda: TNO, ZEIST, 1992 (TNO report B92.513).
- RIJK, R.; DE KRUIJF, N. Migration testing with olive oil in microwave oven. **Food Additives and Contaminants**, London, v.10, n.6, p.631-645, 1993.
- RISCH, S.J.; HEIKKILA, K.; WILLIAMS, R. Analysis of volatiles produced in foods and packages during microwave cooking. In: RISCH, S.J.; HOTCHKISS, J.H. (ed). **Food and Packaging Interactions 2**, Washington: American Chemical Society, 1991, p.1-10.
- RISCH, S.J.; REINECCIUS, G.A. Development of a standard test for volatile migrants from polyester trays. In: HOTCHKISS, J.H. (ed) **Food and Packaging Interactions**, Washington: American Chemical Society, 1988. p.170-180.
- RISCH, S.J. Safety assessment of microwave susceptors and other high temperature packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, London, v.10, n.6, p.655-661, 1993.
- ROMA. Decreto ministeriale 21 marzo 1973. Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale. **Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana**, Roma, n.104, 20 aprile, 1973. p.132-173.
- ROSE, W.P. Determining volatile extratives from microwave susceptor food packaging. In: RISCH, S.J.; HOTCHKISS, J.H. (ed) **Food packaging interactions**. Washington: American Chemical Society, 1991. v.2, p.67-68.
- ROSE, D.J.; HALL, M.N. **A critical review of global migration procedures**. Chipping Campden: The Campden Food and Drink Research Association, 1991. 60p. (Technical Bulletin - n°78).
- ROSSI, L. Fourth interlaboratory study of methods for determining total migration of plastics materials in liquids simulating fatty foodstuffs. **Journal of the Association of Official Analytical Chemistry**, Washington, v.64, n.3, 697-703, 1981.
- ROSSI, L. Interlaboratory study of methods for determining global migration of plastics materials in liquids simulating fatty foodstuffs. **Journal of the Association of Official Analytical Chemistry**, Washington, v.60, n.6, p.1282-1290, 1977.
- ROSSI, L. International regulations on packaging. **Food, Cosmetics & Drug Packaging**, England, p.3-4, June 1991.
- ROSSI, L.; SAMPAOLO, A.; GRAMICCIONI, L. Methods for the determination of global migration in fatty foods: comparison between iodometric and gas chromatographic methods. **Annali Istituto Superiore della Sanità**, v.8, p.432-439, 1972.
- ROSSI, L. The status of the food packaging regulation before the completion of the internal market and future perspective. In: **PLASTICS IN CONTACT WITH FOODSTUFFS - EC REQUIREMENTS AND UK LEGISLATION**, 1992, Leatherhead. **Proceedings...** Leatherhead: PIRA, 1992.
- ROZZEL, T.C.; JOHNSON, C.C.; DURNEY, C.H.; LORDS, J.L.; OLSEN, R.G. A non perturbin temperature sensor for measurements in electromagnetic fields. **Journal of Microwave Power**, v.9, p.241-249, 1974.

- SACKETT, P.H.; WENDI, D.J.; GRAFF, J.T.; PESHECK, P.S. Examination of migration of selected contaminants from microwave susceptors into foods. **Tappi Journal**, Norcorss, p.175-181, november, 1991.
- SCHWARTZ, P.S. Petitioning for new packaging materials . In: **FOOD PRODUCT PACKAGE COMPATIBILITY**, 1987, Lancaster. **Proceedings...** Lancaster: Technomic Publishing Company, 1987. p.280-286.
- SCHWARTZ, P.S. Update on migration research and regulatory initiatives. **Food Additives and Contaminants**, London, v.11, n.2, p.261-270, 1994.
- SECRETARIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº 26 de 22 de março de 1996. **Diário Oficial**, Brasília, n.58, p.4936-4948, março 1996. Seção I.
- SHEPHERD, M.J. Trace contamination of foods by migration from plastics packaging - A review. **Food Chemistry**, Essex, v.8, p. 129-145, 1982.
- SUB-GRUPO DE TRABALHO III - Normas técnicas. **Migração específica de mono e dietileno glicol**. Recomendação SGT III 86/94. Montevideo, 1994a.
- SUB-GRUPO DE TRABALHO III - Normas técnicas. **Migração específica do ácido tereftálico**. Recomendação SGT III 04/94. Montevideo, 1994b.
- SUB-GRUPO DE TRABALHO III - Normas técnicas. **Migração total de embalagens e equipamentos celulósicos**. Recomendação SGT III 87/94. Montevideo, 1994c.
- SUB-GRUPO DE TRABALHO III - Normas técnicas. **Migração total de materiais plásticos com azeite de oliva como simulante**. Recomendação SGT III 85/94. Montevideo, 1994d.
- TEIXEIRA NETO, R.O.; VAN DENDER, A.G.F.; GARCIA, E.E.C.; EIROA, M.N.U.; BARBIERI, M.K.; MOURA, S.C.S.R. Pasteurização de leite de cabra por processo simplificado. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.14, n.2, p.202-218, 1994.
- TICE, P.A.; COOPER, I. Ensayos de migración para envases de alimentos. In: WATSON, D.H.; MEAH, M.N. (ed). **Revisiones sobre ciencia y tecnologia de los alimentos**. Migración de sustancias químicas desde envase al alimento. Zaragoza: Acribia, 1995. v.2, p.1-28.
- TICE, P.A.; DUNN, J. **Alternative fatty food simulants for the determination of overall migration**. Migration from plastics into food. Leatherhead: PIRA, 1989.(PIRA Project PK/MC/107)
- TILL, D.E.; EHNTHOLT, D.S.; REID, R.C.; SCHWARTZ, P.S.; SCHWOPE, A.D. Migration of styrene monomer from crystal polystyrene to foods and food simulating liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, Washington, v.21, p.161-168, 1982.
- VAN BATTUM, D.; RIJK, M.A.H. The use of "fettsimulans HB 307" for the determination of the migration in fatty foodstuffs. **Annali Istituto Superiore della Sanità**, v.8, p.421-431, 1972.
- WOLFF, E. Procedure for migration testing of microwave susceptors - Final report - work to establish appropriate temperatures for migration testing of microwave susceptors (contract ETD/92/B5 - 3000/MI/66). In: EUROPEAN COMMISSION (ed) **Compilation of Community research on materials and articles intended to come into contact with foodstuffs**. Brussels: EC, 1995. v.3, p.586-621. (Research nº29).
- WOODS, K.D. Food package interactions safety: european views. In: RISCH, S.J., HOTCHKISS, J.H. (ed) **Food and packaging interaction**. Washington: American Chemical Society, 1991. p.111-117.

ZUCKERMAN, H.; MILTZ, J. Changes in thin-layer susceptors during microwave heating. **Packaging Technology and Science**, Iowa, v.7, p.21-26, 1994.