

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE
EMBALAGENS DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET):
ESTUDO DOS OLIGÔMEROS E SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS**

MARIA TERESA DE ALVARENGA FREIRE

FELIX GUILLERMO REYES REYES

ORIENTADOR

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por MARIA TERESA DE ALVARENGA FREIRE e aprovada pela Comissão Julgadora em 04 de junho de 1997.

Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de
Doutor em Ciência de Alimentos.

Prof. Dr. FELIX GUILLERMO R. REYES
Presidente da Banca

Campinas, 1997

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	FEA
N.º CHAMADA:	
T/Unicamp	
F883a	
V.	Ex.
TOMBO BC/	31563
PROC.	281197
S	☐ D ☒
CO	RB 11,00
TA	30108,187
N.º PROC.	4.000.9980F-4

Freire, Maria Teresa de Alvarenga

Avaliação da estabilidade térmica de embalagem de polietileno tereftalato (PET) estudo dos T/UNICAMP/F883a

(31563/97)

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

F883a

Freire, Maria Teresa de Alvarenga

Avaliação da estabilidade térmica de embalagens de polietileno tereftalato (PET): estudo dos oligômeros e substâncias voláteis / Maria Teresa de Alvarenga Freire -- Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientador: Felix Guillermo Reyes Reyes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Embalagens plásticas. 2. Degradação. 3. Migração. 4. Fornos de microondas. I. Reyes, Felix Guillermo Reyes. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Felix Guillermo Reyes Reyes
(Orientador)



Profa. Dra. Délia Rodriguez Amaya



Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria



Profa. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek



Profa. Dra. Suzane Rath

Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli

Profa. Dra. Heloisa M. Cecchi

A meus pais, dedico

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Felix Guillermo Reyes Reyes, pela orientação prestada com franco e dedicado apoio.

Ao Dr. John Gilbert, Central Science Laboratory - Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (CSL/MAFF) - Norwich, UK, pela oportunidade proporcionada para a realização da parte experimental do trabalho no exterior.

Ao Dr. Laurence Castle, CSL/MAFF, Norwich, UK, pela dedicação e apoio técnico-científico durante a elaboração da tese.

Ao Dr. Andrew P. Damant, CSL/MAFF, Norwich, UK, pelo suporte técnico durante o trabalho experimental.

À CAPES, CNPq e FAEP da Unicamp, pelo crédito de confiança e apoio financeiro.

À Rhodia, grupo Rhône Poulenc, pelo fornecimento dos filmes de polietileno tereftalato.

Ao prof. Carlos Alberto Anjos, pela boa vontade e empenho na aquisição dos materiais de embalagem.

Aos membros do grupo de embalagens do CSL/MAFF, Norwich, UK, pelo apoio e companheirismo.

Aos membros da banca examinadora, pelas horas dedicadas à revisão, correções e sugestões do trabalho.

A todos quanto me ajudaram a tornar possível o presente trabalho, apresento os meus mais sinceros agradecimentos.

ÍNDICE GERAL

• ÍNDICE DE TABELAS	vi
• ÍNDICE DE FIGURAS	viii
• ÍNDICE DE ANEXOS	x
• RESUMO GERAL	1
• SUMMARY	2
• INTRODUÇÃO GERAL	3
• CAPÍTULO 1	5
A IMPORTÂNCIA DO POLIETILENO TEREF TALATO (PET) NA	
INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS	
RESUMO	6
SUMMARY	6
1- INTRODUÇÃO	7
2- A RESINA DE PET	8
- Propriedades físico-químicas e físico-mecânicas do PET	10
3- EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DO PET NO SETOR DE EMBALAGENS	13
PARA ALIMENTOS	
- Carnes e Aves	13
- Produtos lácteos	15
- Café torrado	16
- Produtos de confeitaria	17
- Produtos líquidos	18
- Produtos de conveniência	20
- Outros produtos alimentícios	22
4- TENDÊNCIAS	23
5- AGRADECIMENTOS	25
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

• CAPÍTULO 2	30
DESEMPENHO DO POLIETILENO TEREF TALATO (PET) COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA ALIMENTOS PARA USO EM FORNOS CONVENCIONAIS E DE MICROONDAS	
RESUMO	31
SUMMARY	31
1- INTRODUÇÃO	32
2- AQUECIMENTO DE ALIMENTOS ATRAVÉS DA ENERGIA MICROONDAS	33
3- SISTEMAS DE EMBALAGEM	36
4- EFEITO DA ALTA TEMPERATURA SOBRE A MIGRAÇÃO DOS COMPONENTES DE EMBALAGENS DE PET AOS ALIMENTOS	39
4.1 Técnicas analíticas utilizadas na determinação de contaminantes no material de embalagem	40
4.2 Técnicas analíticas utilizadas na determinação de contaminantes em alimentos e simulantes de alimentos	42
4.3 Níveis de contaminantes de embalagens de PET presentes em alimentos e simulantes de alimentos após exposição a altas temperaturas	42
5- CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
6- AGRADECIMENTOS	48
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
• CAPÍTULO 3	53
ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO DO MERCADO INTERNACIONAL DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS	
RESUMO	54
INTRODUÇÃO	54
A EXPERIÊNCIA NORTE-AMERICANA	56
- Como o FDA determina a exposição dos consumidores aos componentes de embalagens	67
- A política adotada pelo FDA para a regulamentação de aditivos indiretos	60
A EXPERIÊNCIA DA COMUNIDADE EUROPÉIA	61
- Como a Comunidade Européia controla contaminantes de embalagens para alimentos	63

- A proposta da Comunidade Européia para o controle de exposição do consumidor a contaminantes de embalagens	65
A EXPERIÊNCIA BRASILEIRA E O MERCADO COMUM DO SUL - MERCOSUL	68
CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
AGRADECIMENTOS	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ABSTRACT	78
• CAPÍTULO 4	79
THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET): OLIGOMER DISTRIBUTION AND FORMATION OF VOLATILES	
ABSTRACT	81
INTRODUCTION	82
EXPERIMENTAL	83
- Materials	83
-Apparatus	84
- Reagents	85
- Procedures	85
- PET cyclic trimer	85
- Infrared analysis	86
- Analysis for metals	86
- Heating experiments	86
- Oligomer analysis	87
- Volatile analysis of heated PET samples	87
- Migration tests	87
RESULTS AND DISCUSSION	88
- Infrared analysis	88
-Catalyst residues	88
- Migration tests	89
- Analysis for oligomers	89
- Change in oligomer distribution	90
- Formation of volatiles	90
CONCLUSIONS	92

ACKNOWLEDGMENTS	92
REFERENCES	92
• CAPÍTULO 5	102
ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMBALAGENS DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET): DETERMINAÇÃO DE OLIGÔMEROS	
RESUMO	103
INTRODUÇÃO	104
MATERIAL E MÉTODOS	105
- Material	105
- Condições de teste	106
- Análise de Oligômeros	107
RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
CONCLUSÃO	113
AGRADECIMENTOS	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
ABSTRACT	116
• CAPÍTULO 6	117
THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOOD CONTACT MATERIALS: FORMATION OF VOLATILES FROM RETAIL SAMPLES AND IMPLICATIONS FOR RECYCLING	
ABSTRACT	118
INTRODUCTION	119
EXPERIMENTAL	122
- Materials	122
- Infrared analysis	122
- Test conditions	123
- Volatile analysis	123
- GC-MS analysis	123
RESULTS AND DISCUSSION	124
- Criteria for volatile compound analysis	124
- Substances released from heated PET bottles	124
- Substances released from heated multilayer films	125
- Substances released from heated laminates	126

- Substances released from roasting bags and susceptor film	126
CONCLUSIONS	127
ACKNOWLEDGEMENTS	128
REFERENCES	128
CONCLUSÃO GERAL	139

ÍNDICE DE TABELAS

•	CAPÍTULO 1	
	A IMPORTÂNCIA DO POLIETILENO TEREFTALATO (PET) NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS	
	1- Propriedades físicas da resina de PET para produção de embalagens	9
•	CAPÍTULO 2	
	DESEMPENHO DO POLIETILENO TEREFTALATO (PET) COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA ALIMENTOS PARA USO EM FORNOS CONVENCIONAIS E DE MICROONDAS	
	1- Vantagens e desvantagens de alguns materiais utilizados como embalagem de alimentos em forno de microondas	38
	2- Métodos analíticos empregados na determinação de compostos presentes em embalagens contendo PET	41
	3- Simulantes de alimentos empregados em estudos de migração	42
	4- Métodos analíticos empregados em estudos de migração de substâncias de embalagens de PET para alimentos e simulantes de alimentos	43
•	CAPÍTULO 3	
	ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO DO MERCADO INTERNACIONAL DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS	
	1- Lista de classificação do SCF para substâncias utilizadas em materiais para contacto com alimentos	66
	2- Estudos de toxicidade necessários para a aprovação e inclusão de uma substância na lista positiva	67
	3- Resoluções da Subcomissão de Embalagens e Equipamentos em Contacto com Alimentos	709
•	CAPÍTULO 4	
	THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET): OLIGOMER DISTRIBUTION AND FORMATION OF VOLATILES	
	1- Catalysts present in PET samples (mg/kg)	96
	2- Migration results for PET films	97
•	CAPÍTULO 5	
	ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMBALAGENS DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET): DETERMINAÇÃO DE OLIGÔMEROS	

1- Condições de aquecimento para as amostras de PET	106
2- Concentração dos oligômeros totais (g/kg) para as amostras de PET antes e após aquecimento a diferentes temperaturas, durante 50 minutos	110
• CAPÍTULO 6	
THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOOD CONTACT MATERIALS: FORMATION OF VOLATILES FROM RETAIL SAMPLES AND IMPLICATIONS FOR RECYCLING	
1- Heating conditions for PET retail samples	132
2-Compounds identified from PET bottles, isolated by static headspace analysis at 150 °C/50 min, followed by solvent extraction and analysed by GC/MS	133
3- Compounds identified from delaminated PET multilayer films, isolated by static headspace analysis at 230 °C/50 min, followed by solvent extraction and analysed by GC/MS	134
4- Compounds identified from PET multilayer films, isolated by static headspace analysis at 120 °C/50 min, followed by solvent extraction and analysed by GC/MS	135
5- Compounds identified from PET roasting bags and susceptor, isolated by static headspace analysis at 230 °C/50 min, followed by solvent extraction and analysed by GC/MS	136

ÍNDICE DE FIGURAS

• CAPÍTULO 4

THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET): OLIGOMER DISTRIBUTION AND FORMATION OF VOLATILES

- 1-Typical chromatograms obtained for PET samples. (A) not heated, (B) heated PET. (1) Second series opened dimer, (2) second series opened trimer, (3) second series cyclic dimer, (4) second series opened tetramer, (5) second series cyclic trimer, (6) cyclic trimer, (7) second series cyclic tetramer, (8) cyclic tetramer, (9) cyclic pentamer, (10) cyclic hexamer. 98
- 2-High temperature effect on the first series oligomers from F1010 PET film. (a) Not heated, (b) 150°C/30 min, (c) 150°C/60 min, (d) 260°C/5 min, (e) 260°C/30 min, (f) 260°C/60 min, (g) 270°C/30 min, (h) 270°C/60 min 99
- 3- High temperature effect on the second series oligomers from F1010 PET film. (a) Not heated, (b) 150°C/30 min, (c) 150°C/60 min, (d) 260°C/5 min, (e) 260°C/30 min, (f) 260°C/60 min, (g) 270°C/30 min, (h) 270°C/60 min 100
- 4- Chromatogram obtained by GC/MS for the PET film F1021 heated at 270 °C. Column: 100% polydimethylsiloxane (0.25 df, 60 m x .25 ID). 101

• CAPÍTULO 5

ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMBALAGENS DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET): DETERMINAÇÃO DE OLIGÔMEROS

- 1- Cromatograma típico obtido para amostras de PET. (1) dímero de cadeia aberta da segunda série, (2) trímero de cadeia aberta da segunda série, (3) dímero cíclico da segunda série, (4) tetrâmero de cadeia aberta da segunda série, (5) trímero cíclico da segunda série, (6) trímero cíclico, (7) tetrâmero cíclico da segunda série, (8) tetrâmero cíclico, (9) pentâmero cíclico, (10) hexâmero cíclico. 108
- 2- Efeito da alta temperatura na distribuição de oligômeros para amostras de garrafas de PET.(G1 a G5). (a) amostra não aquecida, (b) aquecimento a 150 °C/50 min.. 109
- 3- Efeito da alta temperatura na distribuição de oligômeros de filmes multicamadas de PET (L1 a L4). (a) amostra não aquecida, (b) aquecimento a 120°C/50 min 111

4- Efeito da alta temperatura na distribuição de oligômeros de filmes multi-camada delaminados de PET. (DL1 a DL3). (a) amostra não aquecida, (b) aquecimento a 230°C/50 min	112
5- Efeito da alta temperatura na distribuição de oligômeros de “roasting bags” (RB1 a RB4) e susceptor (S). (a) amostra não aquecida, (b) aquecimento a 230°C/50 min	112
• CAPÍTULO 6	
THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOOD CONTACT MATERIALS: FORMATION OF VOLATILES FROM RETAIL SAMPLES AND IMPLICATIONS FOR RECYCLING	
1-Typical chromatogram for PET bottles, heated at 150 °C/50 min, obtained by GC/MS. column: 100% polydimethylsiloxane (0.25 µm; 60 m x 0.25 mm DI)	137
2- Typical chromatogram for PET covered paperboard trays, heated at 230 °C/50 min, obtained by GC/MS. column: 100% polydimethylsiloxane (0.25 µm; 60 m x 0.25 mm DI)	138

ÍNDICE DE ANEXOS

1- Métodos para ensaios de migração	141
2- Fórmulas químicas para oligômeros do PET	144
3- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do trímero cíclico purificado, extraído de pellets do polietileno tereftalato	145
4- Cromatograma obtido por cromatografia líquida de alta eficiência do trímero cíclico purificado, extraído de pellets de polietileno tereftalato (PET). Coluna de fase reversa Lichrosorb RP8 (100 x 3 mm D.I.)	146
5- Espectro de infra-vermelho obtido para o filme de PET F1021	147
6- Espectros de massa para oligômeros cíclicos do polietileno tereftalato. De A a D - oligômeros da primeira série, de E a G, oligômeros da segunda série. (A) trímero, (B) tetrâmero, (C) pentâmero, (D) hexâmero, (E) trímero, (F) tetrâmero, (G) pentâmero	148
7- Espectros de massa para oligômeros de segunda série do polietileno tereftalato. A, C e D - oligômeros de cadeia aberta, B- oligômero cíclico. (A) tetrâmero, (B) dímero, (C) dímero, (D) trímero	149
8- Cromatogramas típicos obtidos por cromatografia gasosa - espectrometria de massa para (A) "roasting bag", (B) susceptor. Coluna: 100% dimetil polisiloxano (60 m x 0,25 D.I.) com espessura de filme igual a 0,25 µm	150
9- Cromatograma típico obtido por cromatografia gasosa - espectrometria de massa para laminado PET/PE. Coluna: 100% dimetil polisiloxano (60 m x 0,25 D.I.) com espessura de filme igual a 0,25 µm	151
10- Resumo do trabalho intitulado "Determination of residual oligomers in PET food packaging", apresentado no XV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 1996	152

RESUMO GERAL

A estabilidade térmica de embalagens para alimentos de polietileno tereftalato (PET) foi avaliada sob diferentes condições de temperatura e tempos de exposição, através da determinação de oligômeros do PET e das substâncias voláteis liberadas durante o aquecimento. A primeira etapa da determinação da estabilidade térmica do polímero, foi realizada aquecendo-se filmes puros de PET a 150 °C por 30 e 60 minutos, 260 °C, por 5 minutos e 260 °C e 270 °C por 30 e 60 minutos. As principais alterações ocorreram a 260 °C e 270 °C, onde verificou-se um aumento na concentração de oligômeros alicíclicos da segunda série, em relação à concentração inicialmente presente determinada antes do processo de aquecimento. Substâncias voláteis identificadas, a 260 e 270°C, incluíram o tolueno, benzaldeído, p-xileno, derivados do ácido benzóico e ésteres do ácido tereftálico. A segunda etapa da determinação da estabilidade térmica do PET teve como objetivo verificar a adequação do polímero tanto à utilização em fornos convencionais e de microondas, como a adequação do polímero a posteriores processos de reciclagem, visto que em tais processos, o material é submetido a condições severas de aquecimento. Para tanto, as substâncias voláteis liberadas por diversos materiais (garrafas, filmes multi-camadas e “roasting bags”), foram determinadas sob condições de aquecimento de 120, 150 e 230 °C, durante 50 minutos. Embora o PET tenha se mantido estável sob condições severas de aquecimento, em relação à composição de oligômeros e substâncias voláteis, verificou-se a presença de substâncias de degradação de embalagens de materiais multicamadas, como componentes de tintas de impressão e adesivos, bem como substâncias provenientes da degradação do papel e antioxidantes. Os resultados obtidos sugerem que o PET é estável quando aquecido a temperaturas de até 230 °C durante 50 minutos, o que indica que embalagens de PET são adequadas para aquecimento de alimentos em fornos convencionais e de microondas. A estabilidade apresentada pelo PET, em relação à composição de oligômeros, quando aquecido a altas temperaturas sugere ainda, que o polímero é adequado para reutilização em processos de reciclagem secundária.

SUMMARY

The thermal stability of PET food packaging materials was evaluated under severe heating conditions at several exposure times, by means of the determination of PET oligomers and volatile substances released under heating. The first step for determination of thermal stability of the polymer was carried out heating PET films at 150 °C for 30 and 60 minutes, 260 °C, for 5 minutes and 260 °C and 270 °C for 30 and 60 minutes. The main changes occurred at 260 °C and 270 °C, with an increase in concentration for second series opened chain oligomers identified, in relation to their concentration determined prior to heating. Volatile substances identified at 260 and 270 °C, included toluene, benzaldehyde, p-xylene, derivatives of benzoic acid and esters of terephthalic acid, and were released at 260 °C and 270 °C. The second step of the present study was to verify the suitability of PET as a food packaging material intended to conventional and microwave ovens, as well as the suitability of the polymer for future recycling procedures, where PET is exposed to high temperature. For the experiments, different samples were (bottles, multi-layer films and roasting bags) were exposed at temperatures of 120, 150 and 230 °C, for 50 minutes. PET showed good stability at temperatures below 150°C, with few volatile substances released in very low concentrations. Although PET had shown good stability under heating in relation to oligomer and volatiles composition, degradation compounds of other materials in PET laminates, like printing ink and adhesive components, as well as degradation products of antioxidants and paper were identified. The results suggest that PET is stable at temperatures up to 230 °C for 50 minutes, indicating that PET is suitable as food packaging materials intended to conventional and microwave ovens. In addition, the good stability of PET, in relation to oligomer composition, when heated to high temperatures, suggest that the polymer is also suitable for further recycling procedures.

INTRODUÇÃO GERAL

A crescente demanda do consumidor por produtos de alta qualidade tem gerado um desenvolvimento tecnológico rápido que está diretamente relacionado a produção automatizada em todos os setores industriais, inclusive o setor de alimentos. O setor de embalagens para alimentos encontra-se neste contexto, onde os materiais desenvolvidos devem apresentar funções específicas, dentre as quais destaca-se a proteção do produto alimentício. Todo produto embalado deve ser protegido contra danos físicos e mecânicos, durante transporte e armazenamento, bem como ser protegido do ambiente externo. Deste modo, a embalagem deixou de ser considerada apenas como um invólucro, tendo uma função muito mais abrangente, ou seja, a garantia da manutenção da qualidade dos produtos nela contidos.

A utilização de materiais plásticos para contato com alimentos tem ganho popularidade, devido ao baixo peso, boas propriedades mecânicas e de barreira, e versatilidade através da combinação entre diferentes polímeros, na produção de estruturas multicamadas que se adequam às necessidades individuais de cada produto alimentício.

Avanços tecnológicos recentes têm demonstrado a grande tendência de utilização do polietileno tereftalato (PET) como material de embalagem para todas as categorias de alimentos, variando de bebidas a produtos de conveniência, que podem ser submetidos às mais variadas condições de estocagem e utilização. Além de ser um dos principais materiais utilizados para embalagens de produtos de conveniência, a sua utilização na forma reciclada vem sendo amplamente debatida, com grandes possibilidades de atingir o futuro mercado de embalagens recicladas para contato com alimentos.

Apesar das inúmeras vantagens da utilização de plásticos como material de embalagem, há uma constante preocupação com a manutenção da saúde do consumidor, que pode estar sujeito a exposição crônica a substâncias, que podem apresentar potencial tóxico, decorrente das interações entre componentes do sistema embalagem e alimentos. Deste modo, órgãos regulamentadores em

todo o mundo foram instituídos para tratar do controle e aprovação de artigos destinados a entrar em contato com alimentos, visto que estes materiais não são totalmente inertes e podem transferir aos alimentos substâncias como aditivos e monômeros através do processo de migração.

No entanto, há situações em que o controle é bastante dificultado. Um bom exemplo, aplica-se a embalagens constituídas de PET utilizadas em altas temperaturas, como as encontradas em fornos convencionais e de microondas. Estas embalagens podem ser expostas a temperaturas que variam entre -18 e 220 °C. Há questionamentos, sobre as alterações na performance do PET, como a manutenção das propriedades de barreira, e quanto ao possível processo de degradação térmica, que poderia causar aumento na concentração de oligômeros, bem como a possível produção de outros compostos de degradação desconhecidos e conseqüente migração ao produto alimentício.

Dados da literatura têm mostrado que a migração de componentes da embalagem aos alimentos ocorre, com níveis de contaminação que variam de acordo com a composição do sistema de embalagem, com as características do produto alimentício, tempo e condições de contato. É, portanto de extrema importância que se conheça os efeitos das altas temperaturas sobre os materiais de embalagem, a fim de se verificar a segurança da utilização destes materiais.

O presente trabalho de tese é uma avaliação da estabilidade térmica do PET, no sentido de verificar a segurança de sua utilização em embalagens para alimentos submetidos a altas temperaturas, bem como a viabilidade de se reutilizar o material em futuros processos de reciclagem.

CAPÍTULO 1

A IMPORTÂNCIA DO POLIETILENO TEREFTALATO (PET) NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

**TRABALHO A SER SUBMETIDO À REVISTA: BOLETIM DA SOCIEDADE
BRASILEIRA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

A IMPORTÂNCIA DO POLIETILENO TEREF TALATO (PET) NA INDÚSTRIA DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS⁽¹⁾

FREIRE, M. T. DE A. & REYES, F. G. R.⁽²⁾

RESUMO

O emprego do polietileno tereftalato (PET) como material de embalagem para alimentos é discutido neste artigo, enfocando-se os aspectos de propriedade de barreira, bem como as propriedades mecânicas necessárias na aplicação de garrafas e filmes. Exemplos de aplicação do PET para diversos tipos de alimentos são apresentados, destacando-se os requerimentos exigidos pelos produtos alimentícios que tornam este polímero adequado para uso como material de embalagem.

Palavras chave: polietileno tereftalato, forno de microondas, polimerização, garrafas de PET, tendências, laminados

THE ROLE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) IN THE FOOD PACKAGE INDUSTRY

SUMMARY

The use of polyethylene terephthalate (PET) intended to food contact application is discussed in this review paper. Mechanical and barrier properties for manufacture of bottles and films are mentioned, pointing out the characteristics which turns PET very suitable as a food packaging material.

Keywords: polyethylene terephthalate, microwave oven, polymerisation, PET bottles, laminates

(1) Recebido para publicação em __/__/__. Aprovado para publicação em __/__/__.

(2) Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Caixa Postal 6121, CEP 13081-970, Campinas, SP.

1- INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico na indústria de alimentos tem favorecido a quebra de barreiras de mercado, com conseqüente aumento nas importações e exportações de produtos alimentícios. A demanda do consumidor por produtos das mais variadas origens direciona e estimula a indústria a fornecer uma gama cada vez maior de opções para um mercado cada vez mais seletivo (32). A indústria de embalagens tem sido impulsionada pelas mudanças ocorridas na vida diária do consumidor, que cada vez mais procura por produtos de conveniência, que garantam qualidade e que mantenham ao máximo as características de produto fresco (5,9,23). Tem sido uma tarefa árdua para a indústria satisfazer a tantas exigências e ao mesmo tempo colocar no mercado produtos a preços acessíveis. Acrescenta-se, ainda, o aumento da faixa da população que vive só, aumentando a demanda por produtos embalados em porções individuais, e a recente preocupação com o meio ambiente, onde o consumidor tem participado ativamente exigindo materiais de embalagem recicláveis (33).

Dentre os materiais de embalagem disponíveis, o polietileno tereftalato (PET) tem sido um dos polímeros de maior aplicação da atualidade. A sua introdução no mercado ocorreu em 1953, como fibra têxtil, sendo posteriormente introduzido na forma de filme. Em 1966, foi introduzida a produção de PET destinada à moldagem por injeção (15). O processo de manufatura da resina PET varia de acordo com a posterior etapa de transformação, isto é, na produção de filmes ou garrafas, bem como com as propriedades de barreira e resistência mecânica desejadas. Devido às suas excelentes características físico-mecânicas, pode ser aplicado como embalagem a inúmeros produtos alimentícios, quer na forma de garrafas, bem como na forma de filme que podem ser simples, ou co-extrudados com outros polímeros, ou ainda, na forma de bandejas laminadas com papel cartão.

Considerando a importância do PET como material de embalagem para alimentos, esta revisão

tratará dos processos de fabricação da resina de PET destinados à produção de filmes e garrafas, incluindo exemplos de aplicações e novas tecnologias do emprego do PET como embalagem.

2- A RESINA DE PET

O polietileno tereftalato (PET) pertence ao grupo dos polímeros de condensação, e sendo um poliéster, é produzido a partir da reação química entre um diácido ou um diéster e um diol, com liberação de uma molécula de baixa massa molecular. A polimerização se processa em dois estágios. Na primeira fase, ácido tereftálico, ácido isoftálico, dimetil tereftalato ou dimetil isoftalato podem ser utilizados na reação com etileno glicol (presente numa concentração até duas vezes maior que a do ácido), com a liberação de água ou metanol, respectivamente, para a produção dos oligômeros de PET. Sais de cálcio, magnésio, cobalto, manganês e zinco são adicionados como catalisadores com a finalidade de acelerar a reação, bem como de tornar a mesma comercialmente viável. Em geral, os níveis destes metais presentes na resina não ultrapassam 100 mg/Kg. Uma vez completa a etapa de esterificação, ésteres de fósforo são geralmente adicionados para inativação dos catalisadores e de outras impurezas metálicas, que podem causar redução na estabilidade térmica do polímero. Dietileno glicol (DEG) pode ser produzido neste estágio, como subproduto do processo, pela dimerização do etileno glicol (MEG) (15).

Na segunda fase, são adicionados os catalisadores de polimerização, em geral, óxidos de germânio e antimônio. Os níveis de antimônio presentes na resina são da ordem de 250 ppm. Nesta etapa, os oligômeros são polimerizados a alta temperatura e vácuo até um grau de polimerização (n) igual a 100. Durante o processo de policondensação, moléculas de MEG são liberadas e recicladas para reutilização. O PET no seu estado fundido é então extrusado na forma de "pellets". É importante mencionar que outro subproduto, o acetaldeído, é formado durante as etapas de esterificação e

polimerização da resina de PET e pode sofrer um processo de auto condensação formando produtos coloridos que afetam a aparência do produto final. Sua concentração na resina varia de 15 a 20 ppm. O acetaldeído também é produzido em quantidades variáveis quando a resina é fundida para a produção de garrafas (14,15). Quando se deseja um polímero de massa molecular mais alta, como no caso de resinas destinadas a produção de garrafas, os pellets são submetidos a uma etapa adicional de polimerização em estado sólido até atingir um grau de polimerização igual a 160 e massa molecular média de 60.000. Neste processo, os pellets sólidos de PET passam por um recipiente encamisado com nitrogênio aquecido. Assim, a massa molecular média do pellet aumenta conforme MEG é liberado e removido e os níveis de acetaldeído são reduzidos a concentrações inferiores a 3 ppm (14,15). Algumas propriedades físicas da resina de PET são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades físicas da resina de PET para produção de embalagens

Propriedade (unidade)	Valor
Densidade (g/cm ³) ^{1,2}	1,37 - 1,40
Ponto de fusão (°C) ¹	230 a 260
Massa molecular média (Mw) ²	50000
Viscosidade intrínseca (dl/g) ^{1,2}	0,7 - 1,0
Temperatura de transição vítrea (°C) ¹	70 - 120
Tempo de cristalização (s) ¹	300 - 600
Umidade (% em peso) ¹	< 0,4
Cristalinidade (%) ^{1,2}	> 50
Acetaldeído residual (ppm) ^{1,2}	< 3
Calor de fusão (cal/g) ²	12
Calor específico (cal/g/°C) a 23, 80, 100, 200 e 280°C ²	0,24; 0,31; 0,34; 0,42; 0,48

1- Fonte: Paviani, 1993 (25); 2- Fonte: Kodak, 1991 (17)

Propriedades físico-químicas e físico-mecânicas do PET

Para que um polímero possa ser empregado como embalagem para alimentos, é necessário que o material apresente propriedades que assegurem a boa qualidade do produto embalado dentro do tempo de vida útil desejado. Para que isto seja possível, considerações sobre as propriedades físico-químicas e físico-mecânicas do material polimérico devem ser conhecidas e avaliadas.

Destaca-se, neste contexto, as propriedades de barreira. Define-se por polímero alta barreira, o material que exibe alta resistência ao fluxo molecular de um ou mais agentes permeantes através da matriz polimérica. Inclui-se, nesta definição, a resistência ao fluxo de gases, resistência à passagem de líquidos (água) e resistência à absorção e difusão de vapores orgânicos através do polímero (36).

Fatores como grau de polimerização da resina, temperatura de transição vítrea (T_g), grau de volume livre, grau de cristalinidade e orientação podem alterar significativamente a permeabilidade de materiais plásticos (31). Fatores como temperatura e umidade relativa também afetam as características de permeabilidade de materiais poliméricos (31). Deve-se considerar ainda, que as propriedades de barreira também estão associadas a efeito de grupos funcionais, efeitos de empacotamento, presença de cargas e aditivos na matriz polimérica e espessura (36). A natureza molecular do permeante como tamanho, forma e polaridade também também afetam a permeabilidade (10).

O aumento de cristalinidade aumenta a barreira a gases e ao vapor de água (31). Enquanto a permeabilidade a gases é reduzida quanto maior é a temperatura de transição vítrea, a permeabilidade ao vapor de água não é afetada por T_g , sendo dependente da polaridade do material polimérico. Polímeros de pouca simetria estrutural, ou que possuem ramificações volumosas, apresentam alto volume livre, e portanto, maior permeabilidade (31).

O conceito de propriedades de barreira está diretamente ligado à função primária da embalagem de proteger o produto alimentício do ambiente externo. Uma alta permeabilidade à umidade pode causar aglomeração em produtos desidratados. Produtos sensíveis à oxidação, podem sofrer alterações de cor e/ou sabor. Uma perda de 10% no grau de carbonatação de bebidas é sensorialmente detectada com facilidade e ocorre quando a permeabilidade ao gás carbônico é alta. A entrada e/ou saída de compostos voláteis através da embalagem ocorre quando a permeabilidade a vapores orgânicos é alta. A perda de aroma de um produto alimentício pode ocorrer devido a absorção de compostos voláteis do alimento pelo polímero, bem como alterações de sabor e/ou odor podem ocorrer devido a absorção, pelo alimento, de algum componente presente na estrutura da embalagem (36).

Com relação a embalagens para alimentos, a quantificação das propriedades de barreira são padronizadas. No Brasil, a unidade utilizada para permeabilidade a gases é dada em cm^3 de gás/ $(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) de 25°C e 1 atmosfera. Um material que apresente uma taxa de permeabilidade ao oxigênio menor que $15 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ é considerado de alta barreira e menor que $8 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ é de altíssima barreira. O grau de orientação exerce uma importante influência nas características de permeabilidade. Para PET não orientado, a taxa de permeabilidade ao oxigênio é de $150 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, enquanto que um grau de orientação de 500% reduz a permeabilidade a $80 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$. Para PET biorientado, a permeabilidade ao oxigênio, gás carbônico e nitrogênio medidas a 20°C e 65% UR, variam entre 47 e 93, 233 e 388 e 11 e 15 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$, respectivamente. A medida de permeabilidade ao vapor de água é expressa em gramas de água/ $(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$ a 25°C e 75% de umidade relativa (UR) ou 38°C e 90% UR. A permeabilidade do PET a 38°C e 90% UR varia de 14 a 77 g água/ $(\text{m}^2 \cdot \text{dia})$. Um material de embalagem pode ser considerado

de alta barreira ao vapor de água, quando apresentar uma taxa de permeabilidade menor que $8\text{g}/(\text{m}^2.\text{dia})$ e de altíssima barreira, quando menor que $0,8\text{g}/(\text{m}^2.\text{dia})$ (10).

Quanto a vapores orgânicos, a perda de compostos voláteis deve ser inferior a 5% de uma substância orgânica por absorção e/ou difusão de uma solução em contato com o polímero por um período de no mínimo 6 meses a 23°C (36). O desempenho da embalagem como barreira a vapores orgânicos também pode ser avaliado qualitativamente, por meio de avaliações organolépticas. Em geral, a permeabilidade de polímeros ao gás carbônico é de três a quatro vezes mais alta que a permeabilidade ao oxigênio. A propriedade de barreira à luz e à gordura também são consideradas, quando o material polimérico é destinado ao contato com alimentos. Assim um polímero alta barreira à luz apresenta uma transmissão à luz visível inferior a 5% e é considerado de altíssima barreira com transmissão de 1%. A resistência à permeabilidade a lípides é, em geral, realizada através de avaliação visual ou de técnicas de extração da gordura incorporada ao material de embalagem após contato com a mesma. Medidas físico-mecânicas também auxiliam acerca da extensão da permeabilidade a lípides (10).

É preciso salientar, no entanto, que de modo geral os polímeros não apresentam todas as características mencionadas, mas de acordo com algumas de suas propriedades físico-químicas, poderão ser considerados polímeros de alta barreira.

As propriedades mecânicas também são de grande importância para o bom desempenho do polímero como embalagem para alimentos. Algumas das mais relevantes são resistência à tensão, ao impacto, ao fluxo pelo frio e resistência à distorção pelo calor. Garrafas devem resistir às tensões sofridas durante as etapas de processamento e enchimento, bem como proteger o produto durante as etapas de transporte. As embalagens devem ser fortes para resistir às quedas que eventualmente possam ocorrer durante a manipulação do produto embalado. A resistência a baixas temperaturas é de

extrema importância para embalagens de bebidas carbonatadas, pois as mesmas são sujeitas a altas pressões internas por longos períodos de tempo. Se a resistência é baixa, há uma deformação na garrafa, causando uma queda aparente na linha de enchimento, bem como problemas funcionais como deformação no fundo da garrafa. A resistência à distorção pelo calor pode ser um fator limitante no caso de produtos que são embalados a altas temperaturas ou que sofrem processamento dentro da embalagem, como é o caso de cervejas pasteurizadas (36). Propriedades ópticas, facilidade de processamento e custo são fatores que também devem ser controlados.

3- EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DO PET NO SETOR DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS

Avanços recentes na tecnologia de embalagens têm fornecido ao mercado consumidor diversas opções de aplicação adequada e conveniente a um vasto número de produtos alimentícios de diferentes características e requerimentos de acondicionamento. Serão dados, a seguir, alguns exemplos onde o PET pode ser utilizado. É importante ressaltar, no entanto, que outros sistemas também podem ser empregados para os mesmos produtos. Neste trabalho, porém, é focado somente o uso do PET.

Carnes e Aves

O PET pode ser uma boa opção para embalagem de carnes frescas e processadas. Para carne bovina fresca utiliza-se sistemas multi-camadas feitos por laminação ou co-extrusão, constituídos de PET/PVDC/ionômero de PE ou PET/EVOH/ionômero de PE. Nesta aplicação, o PET proporciona as características de transparência e resistência, além de ser moldável e compatível com técnicas de impressão. O policloreto de vinilideno (PVDC) e o etileno vinil álcool (EVOH), aumentam as

propriedades de barreira reduzindo a permeabilidade ao oxigênio a $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{dia}$. O ionômero de polietileno tem a função de permitir a termoselagem (16). Cortes grandes de carne bovina podem ser embalados a vácuo em embalagens constituídas de PET/PE, este sistema permite que o produto o oxigênio residual seja substituído pelo CO_2 , auxiliando a retardar o processo de deterioração no produto mantido sob refrigeração (11).

Para aves cozidas prontas para reaquecimento em forno de microondas, emprega-se bandejas termoformadas combinando poliestireno de alto impacto (PSAI), EVOH e polietileno de alta densidade (PEAD). O sistema de fechamento é composto de laminados co-extrudados de PET com PVDC ou PET com etileno vinil acetato (EVA). O tempo de vida útil deste produto pode chegar a 30 dias sob refrigeração. Embutidos defumados, “nuggets” e filés podem ser embalados em bolsas metalizadas de PET providas de zíper para o fechamento (16).

Embalagens com atmosfera modificada

O emprego de embalagens com atmosfera modificada utilizando PET também existe no mercado consumidor. O atmosfera modificada (AM) descreve uma tecnologia de aumento da vida biológica de produtos alimentícios pela alteração da composição gasosa a que estão submetidos. A atmosfera inicial criada pode variar ou ser esgotada com o tempo, não havendo controle após o acondicionamento (35). O princípio de AM baseia-se no fato de que tecidos animais e vegetais possuem atividade bioquímica constante que está continuamente variando de acordo com a natureza do produto alimentício. Há também uma variedade de microrganismos que se multiplicam e crescem no produto. Muitos dos processos bioquímicos e de atividade biológica possuem relação com a atmosfera ambiente, como processos de respiração e oxidação de gorduras. Exemplos de acondicionamento em AM incluem embalagens para carne suína envolvendo o tratamento anterior da

carne fresca com ácido ascórbico, ácido cítrico e fosfatos. O sistema de embalagem é composto de uma bandeja de poliestireno expandido (EPS) recoberto com filme de polipropileno (PP) encolhível, a qual é aplicada uma bandeja adicional de PET termoformado (16). Para carnes processadas e toucinho, laminados a vácuo são comumente empregados e podem ser compostos de PE/PET metalizado ou PE/folha de alumínio/PET (11). Para aves frescas, ocorre também o emprego de atmosfera modificada com N_2 e CO_2 em bandejas termoformadas de policloreto de vinila (PVC) ou (PS)/resina barreira/resina de selagem. O sistema de fechamento é composto de PET/resina barreira/resina de poliolefina (16). Outras estruturas mencionadas para uso em atmosfera modificada incluem PET amorfo/PE e bandeja composta de PET amorfo/PE com sistema de fechamento composto de PET laminado com um co-extrusado de alta barreira (16,37).

Produtos lácteos

Embalagens para queijos devem proporcionar, entre outras características, uma barreira ao oxigênio inferior a $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{dia}$, para prevenir o crescimento de bolores e retardar o processo de oxidação de gorduras, permeabilidade ao vapor de água inferior a $8 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{dia}$, além de permitir uma selagem hermética e possuir uma superfície compatível com processos de impressão. Uma opção de embalagem para este tipo de produto inclui uma embalagem a vácuo composta de uma bandeja co-extrusada de nylon/EVA com PVDC ou EVOH proporcionando a barreira ao oxigênio. O sistema de fechamento é composto de um co-extrusado termoformado de PET e EVA, recoberto por PVDC (16). Queijos de massa fundida podem ser colocados diretamente em um sistema constituído de filme de PET com recobrimento externo de PVDC. Sendo, neste processo, o produto colocado ainda quente dentro da embalagem, o PVDC tem a função de manter a estrutura da mesma, devido a sua melhor

performance a altas temperaturas em relação ao PET. As fatias embaladas são colocadas em uma segunda embalagem composta de PET com recobrimento de PVDC usando-se um fluxo de gás inerte e utilizando EVA para a selagem hermética (16).

Tabletes de margarina, manteiga e sorvete podem ser individualmente embalados em PET metalizado. Embora seja uma opção de custo elevado, esta embalagem assegura proteção contra a luz e uma menor perda no conteúdo de umidade (16). Recipientes de PET também podem ser empregados para pasta de amendoim (20).

Café torrado

Laminados de PET têm sido amplamente empregados no mercado de café torrado e moído. Este produto necessita ser mantido num ambiente que permita ventilação por um período de quatro a seis horas antes que o processo de embalagem seja efetuado. Este procedimento é necessário, devido à liberação de CO₂ proveniente da matriz dos grãos no processo de moagem. Esta liberação não ocorre de forma total no momento da moagem. O café deve ser hermeticamente embalado, caso contrário, o produto perde seu valor comercial devido à perda dos compostos do aroma (16,28). Um exemplo de sistema de embalagem é composto de PET/PE/folha de alumínio/PE. O polietileno serve como selante e adesivo, o alumínio é o elemento de barreira a gases, e o poliéster, na parte externa fornece resistência mecânica à estrutura da embalagem. Existem variações neste sistema básico. Como exemplo, cita-se o PET metalizado em substituição à folha de alumínio. Combinações de polipropileno orientado e PET são opções de embalagem que oferecem ao produto boa resistência mecânica e menor custo. Uma embalagem secundária de papel cartão, pode ser aplicada a este sistema, dando uma aparência estética agradável ao produto (16,28). Outras estruturas incluem

PET/PPBO/alumínio/PEBD, PET/alumínio/NBO (NBO sendo nylon biorientado), PET/PPBO/alumínio/PELBD (PELBD sendo polietileno linear de baixa densidade), PET/NBO metalizado/PELBD e PET/NBO/PELBD ou PET/alumínio/PEBD mais uma embalagem secundária constituída de alumínio/papel ou PPBO/papel (28). De acordo com Reinke (28), testes realizados com diversos laminados demonstraram que uma estrutura composta de PET metalizado que forneça permeabilidade ao oxigênio de no máximo $1,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{atm}/\text{dia}$ garante uma vida de prateleira de até um ano para o café torrado e moído, enquanto que uma estrutura com permeabilidade entre 7 e $15 \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{atm}/\text{dia}$ o tempo de estocagem é de 5 a 10 meses, considerado bom para embalagens tipo institucionais.. Frascos de PET são empregados como embalagem para café solúvel. Uma das principais características necessárias do material de embalagem é a barreira a gases, devido a susceptibilidade à oxidação dos óleos do café, que são adicionados após a extração e secagem do produto, como técnica de melhoramento do aroma de café recém extraído. Algumas vantagens de sua aplicação incluem transparência, boas propriedades de barreira, flexibilidade de fabricação e baixo peso em relação ao vidro (16).

Produtos de confeitaria

Para biscoitos, uma embalagem que proporcione alta barreira à umidade é essencial. Um ganho de umidade da ordem de 1 a 2% é sensorialmente detectado, devido à perda de crocância em “crackers”, danos ao recobrimento de “cookies” e até mesmo alteração na aparência de alguns produtos. A perda de umidade também pode ser um fator negativo, como é o caso de “crackers”, que podem tornar-se quebradiços. Sendo assim, a permeabilidade ao vapor de água para tais produtos deve ser da ordem de $1,5 \text{ a } 6 \text{ g}/\text{m}^2/\text{dia}$. Uma alta barreira ao oxigênio também é necessária em alguns

produtos para evitar alterações de textura e sabor, bem como evitar a oxidação de gorduras. Outros requerimentos necessários aos materiais de embalagem destinados a este tipo de produto alimentício incluem resistência mecânica, boas características de selagem, boa barreira à luz e a vapores orgânicos, bem como ser de fácil abertura. Algumas estruturas utilizadas para “crackers” são constituídas de PET com revestimento de PVDC ou laminações de PPO/PET. Para “cookies” pode ser utilizado um laminado composto de papel/PET metalizado/PEBD (16).

Produtos líquidos

Produtos líquidos de alta e baixa viscosidade podem ser embalados em sistemas conhecidos como “bag-in-box”. Este sistema é constituído de uma bolsa de plástico encaixada a um bico coberto por uma válvula. Esta montagem é inserida dentro de um suporte feito de papelão corrugado, plástico, aço e fibra de celulose ou madeira, de acordo com o tamanho da bolsa e/ou uso. Esta embalagem deve proporcionar ao produto, não somente resistência mecânica, como as propriedades de barreira desejadas. A válvula é fabricada de borracha termoplástica e poliolefina ou simplesmente de polietileno, e ajustada ao bico que faz parte da constituição da bolsa no processo de fabricação da mesma. Este sistema permite o processo de enchimento da embalagem, bem como a saída do produto em utilizações domésticas, como no caso de vinhos. A unidade de suporte proporciona as características necessárias à impressão, bem como protege a bolsa durante os procedimentos de transporte. Um exemplo deste tipo de embalagem seria uma construção de três camadas constituídas de EVA laminado com poliéster metalizado em ambos os lados. A densidade óptica da camada metalizada pode ser ajustada de modo a fornecer a barreira ao oxigênio desejada que em geral está em torno de $0,5 \text{ cm}^3/\text{m}^2.\text{atm.dia}$. Outros exemplos deste sistema incluem construções de PET

metalizado/PE para vinhos, sucos de frutas, sucos concentrados, xaropes para refrigerantes, molhos e purê de tomate.. Cabe ressaltar que este tipo de embalagem tem um custo alto, limitando sua aplicação. Vantagens adicionais deste sistema incluem a compatibilidade com acondicionamento asséptico através do emprego de radiação UV ou gama (16).

O uso do PET como embalagem para bebidas se popularizou ao final dos anos 70, devido principalmente ao seu baixo peso (dez vezes mais leve que uma embalagem de vidro de mesmo volume), sua resistência à queda, transparência e propriedades de barreira (16,24,27,29,30). O PET já é usado para produtos como “isotônicos” com tampa de PP (16). O PET também é usado para embalagem de água mineral, embora não seja o material dominante para embalagens de grande volume (2,16). Garrafas de 1,75 litros são utilizadas como embalagem para vinhos não envelhecidos, e outras bebidas alcoólicas como a cerveja (2,16,30). Como embalagem de pequenos volumes, é empregado para bebidas distribuídas em linhas aéreas. Também neste caso, a força motriz é o menor peso do PET em relação ao vidro (16). Garrafas de PET são largamente empregadas no mercado de bebidas carbonatadas, e o desenvolvimento de tecnologia de produção do polímero para este fim tem tornado o PET um dos mais populares polímeros da atualidade (2,16). Garrafas de PET laminadas com PVDC para uso em bebidas carbonatadas e cerveja também podem ser empregadas, pois proporcionam melhor barreira a gases e maior resistência mecânica (11,24,30). Na indústria de óleos, o PET vem competindo com o PVC (2,16,24). Suas vantagens em relação ao PVC incluem maior transparência e resistência mecânica (16).

O PET também pode ser empregado para embalagem de xaropes, mostarda, vegetais, bebidas alcoólicas, molhos para spaghetti, sucos, maionese, e pickles (24,30). Garrafas sopradas de PET tem sido recentemente introduzidas como embalagem para xaropes em substituição ao polipropileno, com

melhor performance em transparência, resistência mecânica a baixas temperaturas, permeabilidade aos compostos de aroma e por ser reciclável (27). Também é citada a aplicação do PET para frascos de iogurte (2).

Produtos de conveniência

A produção de sistemas de embalagem para produtos de conveniência, como as refeições prontas para consumo e produtos pré-cozidos destinados a fornos convencionais e microondas, tem entrado de forma rápida no mercado (26). Os primeiros produtos lançados no mercado eram acondicionados em cartão, pois era uma opção barata e fornecia resistência à deformação e à deterioração a elevadas temperaturas. No entanto, absorvia líquidos provenientes do alimento. Desta maneira, a embalagem necessitava de um recobrimento com um plástico barreira. O PET foi então introduzido, devido a sua boa estabilidade a altas temperaturas (16,20). O sistema de fechamento empregado para esta embalagem é atualmente constituído de um filme de PET recoberto com uma resina de copoliéster. Uma segunda opção que se instalou no mercado foi a bandeja de PET termofixo, com as vantagens de ser esterilizável, reutilizável, rígida, ter brilho e uma aparência estética agradável (16,20). Um exemplo de sistema de embalagem é constituído de bandejas de CPET com sistema de fechamento formado de PET não orientado e agentes modificadores que tornam o material encolhível pela ação da selagem. No entanto, sendo um produto de processo lento e caro, tem seu uso restrito no mercado. Bandejas de PET cristalizado (CPET) de alta viscosidade intrínseca são utilizadas por apresentar bom desempenho mecânico a altas temperaturas (até 220°C) e boas propriedades de barreira (1,2,13,16). A permeabilidade ao oxigênio do PET não orientado é aproximadamente o dobro em relação ao CPET (1). Apesar do custo do CPET ser cerca de 20% maior que bandejas de alumínio,

este material apresenta vantagens como a de ser reutilizável, além de servir como utensílio doméstico (6,24).

Produtos congelados necessitam de embalagens com alta barreira à umidade, tanto para evitar a entrada de vapor de água como para impedir que o produto alimentício sofra a queima pelo frio devido à perda de umidade. Barreira à luz também deve ser proporcionada pela embalagem, pois o produto é exposto às lâmpadas durante o período em que permanece nos congeladores de supermercados. Um co-extrusado constituído de CPET/PET amorfo pode ser empregado para este tipo de produto, o PET cristalizado fornece resistência a temperatura e o PET amorfo confere resistência ao impacto (20).

Além das opções mencionadas para refeições pré cozidas, inovações recentes têm sido introduzidas no mercado com a finalidade de corrigir alguns inconvenientes das embalagens anteriormente mencionadas na aplicação do forno de microondas, tais como aquecimento desigual e a não produção de crocância e escurecimento (produção da reação de Maillard) em alguns produtos assados (30). Para este fim foram desenvolvidos os chamados “susceptors” (26). Estes materiais são constituídos de PET metalizado. Este material absorve parcialmente a energia de microondas ao mesmo tempo que transmite parte da energia convertida em calor para o alimento (6,16,34). Sua aplicação é destinada a produtos como pizzas, peixes e pipocas. Embalagens de pipoca para microondas podem ser formadas de uma camada externa de papel, uma camada interna de PET que é recoberta com uma resina especial de copoliéster para permitir a selagem. Para fins de redução de custo, alguns fabricantes optam pela remoção da camada interna de PET, sendo a bolsa então constituída apenas de papel, susceptor e adesivos (16). Embalagens para produtos pré prontos destinados ao forno de microondas, como pizza, lasanha, queijo, carnes e tortas podem ser compostas de bandejas compostas de poliéster/adesivo/folha de alumínio/cartão (27). No forno de microondas, o cartão oferece pouca resistência à radiação e só é aquecido por efeito de condução, mantendo a sua

rigidez. Em fornos convencionais o cartão resiste a temperaturas da ordem de 220°C por 35 minutos, o que é suficiente para aquecer uma refeição com obtenção de crocância e escurecimento desejáveis em alguns produtos (13).

Ainda na linha de produtos de conveniência, podem ser empregas, apesar de uso bastante restrito, as bolsas esterilizáveis. Estas bolsas são formadas de camadas de plástico e folha de alumínio. Estes produtos possuem uma vida útil bastante longa. Construções típicas são constituídas de PET/adesivo/alumínio/impressão /adesivo/PP ou poliéster/folha de alumínio/PEAD (11,16). Um exemplo para aplicação em forno de microondas é feito de PET/PVDC/PP. Um outro exemplo de embalagem esterilizável para refeições mantidas sob refrigeração é construído de uma bandeja dupla de PET, sendo uma das camadas composta de PET cristalizado e a outra de material amorfo, sendo o sistema de fechamento também composto de PET. O interior da embalagem é submetido a um fluxo de gás inerte. Este produto possui uma vida útil de aproximadamente 18 meses (16).

Outros produtos alimentícios

Produtos desidratados como mistura para sopas podem ser acondicionados em sacos (“pouches”) constituídas de PET/PEBD/folha de alumínio/selante. Nesta aplicação, a folha de alumínio proporciona as propriedades de barreira a gases, bem como à umidade e a vapores orgânicos. O PET proporciona resistência mecânica ao material de embalagem. O polietileno é usado para permitir a termoselagem (16). Formulações instantâneas e desidratadas destinadas a bebês são embaladas em bolsas compostas de material selante/alumínio/PET/papel, o alumínio tendo a função de dar a estrutura de barreira à umidade (16).

Condimentos e produtos condimentados, como misturas para saladas, ketchup, entre outros podem ser embalados em PET. A embalagem atende às necessidades de barreira do produto tais como, baixa permeabilidade a vapores orgânicos e à umidade, além de transparência, resistência mecânica, processabilidade e custo (16,24). Um exemplo de aplicação para ketchup seriam garrafas flexíveis constituídas de PET/EVOH/PET/EVOH/PET (16). Temperos sabor churrasco são acondicionados em garrafas de PET. Temperos para salada, em geral são constituídos de uma mistura de ingredientes como óleo, vinagre e condimentos (16,24). Por esta razão, este produto necessita ser embalado num sistema que ofereça barreira ao oxigênio, gorduras e vapores orgânicos. Para este produto emprega-se garrafas de PET moldadas por sopro (16).

Vegetais prontos para consumo são acondicionados em PET com revestimento interno de polietileno, como camada selante. Esta embalagem permite ao produto ser aquecido em água fervente ou em forno de microondas sem a remoção do produto da embalagem (16).

4- TENDÊNCIAS

O mercado de embalagens para alimentos continua empenhado em fornecer ao consumidor opções de refeições de preparo rápido, incluindo produtos vegetarianos, refeições pré-preparadas e sobremesas congeladas (19,22,32). O desenvolvimento de sistemas de embalagem adequados para uso em fornos convencionais e de microondas vem se destacando com o emprego dos “susceptors” e laminados de materiais plásticos e cartão (5,9). Desenvolvimentos recentes incluem alimentos para uso em forno de microondas que não necessitam de refrigeração (9). Outras inovações consistem de embalagens laminadas em cartão providas de sensores de temperatura que informam ao consumidor o momento em que a refeição está totalmente cozida e pronta para servir (12,26). Apesar da crescente popularidade de produtos embalados em sistemas para uso em forno de microondas, alguns aspectos

ainda vem sendo aperfeiçoados, como evitar os efeitos de arco voltaico, a obtenção de maior eficiência no controle na conversão de energia microondas em calor, manuseio seguro através de sistemas de fechamento de fácil abertura e manutenção do sabor e aroma do produto, através de sistemas de barreira à perda dos componentes do aroma, bem como à migração de compostos da embalagem que possam causar alterações organolépticas ao produto (4,9).

O aperfeiçoamento da tecnologia de atmosfera modificada vem ganhando espaço, no sentido de atender às exigências de um mercado interessado em produtos que apresentem características próximas ao produto fresco (5,8,9,37), além de ser considerado por alguns autores, uma técnica mais econômica de preservação, uma vez que não utiliza congelamento e aumenta o tempo de vida de prateleira de produtos alimentícios (34). Produtos como saladas, massas frescas, molhos, aves, carnes vermelhas e produtos de confeitaria podem ser encontrados no mercado consumidor (12).

Algumas expectativas de crescimento são esperadas para a maioria dos sistemas de embalagem já mencionados como as embalagens assépticas, sistemas que permitam o enchimento a quente e sistemas na forma de tigelas, em substituição às bandejas para alguns produtos (8). Outras tendências incluem o desenvolvimento de bolsas providas de zíper, filmes com maior espessura oferecendo melhora nas propriedades de barreira ao oxigênio, recipientes multi funcionais e bolsas com sistema de fechamento que permitam abrir e fechar repetidas vezes (27).

Avanços recentes no desenvolvimento de novos materiais têm apontado blendas de PET/PEN no mercado de embalagens. O PEN, polietileno naftaleno, é um composto polimerizado de 2,6 naftileno dicarboxilato e etileno glicol e é uma boa alternativa para aplicações que requerem processamento térmico, onde o desempenho é melhor do que o do PET (21,29). A desvantagem do PEN é o alto custo em relação ao PET (18,29).

O empenho em se utilizar materiais recicláveis tem sido amplamente discutido, com maiores avanços na Europa e Estados Unidos (3). Consumidores têm apontado que alguns produtos alimentícios possuem excesso de embalagem, tais como cereais, produtos de conveniência para uso em forno de microondas, alimentos congelados, carnes e biscoitos (33). Com relação ao emprego de materiais de embalagem reciclados para contato com alimentos, o PET tem recebido grande destaque. Em 1988, o PET reciclado passou a ser usado como embalagem para ovos frescos, com a vantagem de possuir maior resistência que o papelão e o poliestireno expandido. O emprego do PET reciclado também tem sido apontado para garrafas de sucos (21) e óleos vegetais (12). Quando não reciclado, o PET incinerado não libera compostos tóxicos ao meio ambiente, produzindo como compostos de queima o dióxido de carbono e vapor de água (3), o que contribui para a manutenção de sua aplicação como material de embalagem para alimentos.

5- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq”, Brasil e à “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” - CAPES, Brasil, pela Bolsa de Estudos concedida à Maria Teresa de A. Freire.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANON. Barrier and CPET: beyond impromptu, *Prepared Foods*, Vol. 156, march, 110, 1987.
2. ANON. The potential of PET. *Food Manufacture*, September, 22-24, 1986.
3. ANON. Sorting out green packaging, *Food Engineering International*, Vol. 15, Nº 6, 35-36, 38, 1990.

4. ANON. The technology behind ready to eat foods, *Food Engineering International*, Vol. 16, Nº 1, 38-42, 1991.
5. ANTHONY, S. Strategic considerations in packaging, *Prepared Foods*, Vol. 155, February, 25-27, 1986.
6. BRAY, F. Le microonde per lo scongelamento dei prodotti surgelati, *Industrie Alimentari*, vol. 25, Nº 11, 874-876, 1986.
7. BRISTON, J.H. Rigid plastics packaging, In: *Developments in Food Packaging - 1*, edited by S.J. Palling, Applied Science Publishers Ltd, p. 27-53, 1980.
8. BRODY, A.L. A packaging odyssey: voyage into the 1990's, *Cereal Foods World*, Vol. 35, Nº 3, 343-344, 1990.
9. ERICKSON, G. New trends make food a challenging game, *Packaging*, Vol. 36, Nº 1, 48, 1990.
10. GARCIA, E.E.C., PADULA, M. & SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. Embalagens plásticas: Propriedades de barreira. Centro de Tecnologia de Embalagens de Alimentos, Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 44p, 1989,.
11. GODDARD, R.R. Flexible plastics packaging, In: *Developments in Food Packaging - 1*, edited by S.J. Palling, applied Science Publishers Ltd, p. 27-53, 1980.
12. HOLTON, E.E., ASP, E.H. & ZOTTOLA, E.A. Food packaging trends in the 1990s: a consumer and environmental update, *Cereal Foods World*, Vol. 40, Nº 7, 491-493, 1995.
13. HONNOR, R. Board benefits, *Food Processing, UK*, Vol. 57, Nº 2, 33,34, 37, 1988.
14. ICI - Imperial Chemical Industries P.L.C. Middlebrough, Melinar - Polyethylene terephthalate, 1989. 35p, Catálogo técnico.

15. JAQUIS, D.B.G., BORMAN, W.F.H. & CAMPBELL, R.W. Polyester, thermoplastic, in: Eller R. & Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, edited by John Wiley & Sons, third edition, Vol.18, p 549-574, 1978.
16. JENKINS, W.A. & HARRINGTON, J.P. *Packaging foods with plastics*, Technomic Publishing Company, Inc, 326p, 1991.
17. KODAK. Poliéster termoplástico: Kodapak 7352. S.l.p., 1991. 19p. Catálogo técnico.
18. LAMBOURNE, J. The environmental impact. *Soft Drinks Management International*, **June**, 22-24, 1994.
19. LEHR, H. New products from Europe and the world, *Food Engineering International*, **Vol. 16**, Nº 2, 43-47, 1991.
20. LEIGNER, F. Opportunities for multilayer plastic containers in the food industry, In: *Plastic film Technology*, Volume One - High Barrier Plastic films for Packaging, edited by Kier M. Finlayson, Technomic Publishing Company, Inc., p. 203-210, 1989.
21. LEMAIRE, W.H. The PET revolution comes to food, *Food Engineering*, **Vol. 66**, Nº 8, 62, 64, 66, 68, 1994.
22. LITTMAN, M. Foodservice excellence: easy as pie, *Prepared foods*, **Vol. 160**, Nº 9, 46, 48, 50, 53, 54, 59, 60, 62, 1991.
23. MURPHY, K. Marketing trends for the 90's, *The manufacturing Confectioner*, **Vol. 72**, Nº 11, 33-37, 1992.
24. OTT, D.B. Trends in food packaging, *Journal of Home Economics*, **vol. 80**, Nº 3, 36-43, 1988.
25. PAVIANI, D.A. Propriedades físico-químicas do polietileno tereftalato para embalagens, In: *Seminário: Tecnologia e embalagem de polietileno tereftalato (PET). Tendências e inovações*,

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, São Paulo, Brasil,. 1993

26. POINDEXTER, K. Innovations in paperboard packaging, *Cereal Foods World*, Vol. 40, Nº 7, 479-481, 1995.
27. PSZCZOLA, D.E. Packaging systems reflect continuing refinement. *Food Technology*, Vol. 48, Nº8, 99, 1994.
28. REINKE, D. Flexible packaging of ground roasted coffee, In: Plastic film Technology, Volume One - High Barrier Plastic films for Packaging, edited by Kier M. Finlayson, Technomic Publishing Company, Inc., p.70-79, 1989.
29. RUSSELL, M. Trendy trifles of leadership material? *Food Engineering*, Vol. 67, Nº 3, 43, 46, 48, 50, 1995.
30. SACHAROW, S. New developments in paper-based packaging, *Prepared foods*, Vol. 156, April, 110-111, 1987.
31. SAIA, J.R., Injeção-Sopro de embalagens de PET In: Seminário: Tecnologia e embalagem de polietileno tereftalato (PET), tendências e inovações, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1993.
31. SALAME, M. The use of barrier polymers in food and beverage packaging, In: Plastic film Technology, Volume One - High Barrier Plastic films for Packaging, edited by Kier M. Finlayson, Technomic Publishing Company, Inc., p. 132-145, 1989.
32. SILLS-LEVY, E. U.S. trends leading to the year 2000, *Food Technology*, Vol. 43, Nº 4, 128-132, 1989.
33. SLOAN, A.E. Consumers, the environment, and the food industry, *Food Technology*, Vol. 47, Nº 8, 72, 74-75, 91, 1993.

-
34. SMITH, J.P., RAMASWAMY, H.S. & SIMPSON, B.K. Developments in food packaging technology. Part I: processing/cooking considerations. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 1, Nº 5, 107-110, 1990.
35. SOROKA, W. Nothing but good news for food retailers. *Canadian Packaging*, Toronto, Vol. 41, Nº 6, p. 20-21, 1988.
36. STEINGISER, S., NEMPHOS, S.P. & SALAME, M. Barrier polymers, in: Eller, R. & Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, edited by John Wiley & Sons, third edition, Vol.3, p 480-502, 1978.
37. WILLIAMS, S. New trends and end-use markets for controlled/modified atmosphere packaging, *Food Trade Review*, Vol. 61, Nº 3, 147-148, 1991.

CAPÍTULO 2

DESEMPENHO DO POLIETILENO TEREFTALATO (PET) COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA ALIMENTOS PARA USO EM FORNOS CONVENCIONAIS E MICROONDAS

TRABALHO A SER SUBMETIDO À REVISTA: BOLETIM DA SOCIEDADE
BRASILEIRA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DESEMPENHO DO POLIETILENO TEREF TALATO (PET) COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA ALIMENTOS PARA USO EM FORNOS CONVENCIONAIS E MICROONDAS¹

FREIRE², M. T. DE A. & REYES², F. G. R.

RESUMO

O emprego do PET é discutido, enfocando-se sua aplicação como material de embalagem para aquecimento de produtos alimentícios em fornos convencionais e microondas. O efeito da alta temperatura sobre o desempenho da embalagem sob ponto de vista de migração é abordado. O princípio do aquecimento de alimentos através da energia microondas é também discutido nesta revisão. Alguns métodos utilizados em estudos de migração, bem como os níveis de substâncias migradoras são mencionados.

Palavras-chave: polietileno tereftalato, migração, oligômeros, voláteis, degradação, microondas

SUMMARY

The use of PET is discussed focusing its application as a food contact material for different food types intended to conventional and microwave ovens. The high temperature effects on the package performance is pointed out from migration standpoint. The principle of microwave heating on foods is also discussed in this review. Some of the methods employed for determination of possible migrants are mentioned, as well as the levels of these substances determined in food and food simulants.

Key words: polyethylene terephthalate, migration, oligomers, volatile, degradation, microwave

¹ Recebido para publicação em __/__/__. Aprovado para publicação em __/__/__.

² Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Caixa Postal 6121, CEP 13081-970, Campinas, SP.

1- INTRODUÇÃO

A disponibilidade de produtos alimentícios de preparo rápido tem aumentado sensivelmente nos últimos anos. Tais produtos são destinados principalmente ao reaquecimento ou cozimento em fornos convencionais e/ou microondas.

O desenvolvimento tecnológico no setor de embalagens, acompanhado pelo crescimento no emprego de forno de microondas, entra neste contexto, através do fornecimento de materiais de embalagem destinados a produtos alimentícios a serem aquecidos e/ou cozidos em fornos convencionais e/ou de microondas, satisfazendo a elevada demanda por parte do consumidor, que já não possui tempo disponível para o preparo de refeições (2).

Dados da literatura apontam que mais de 50% das residências americanas possuíam forno de microondas em 1987 (3). Em 1990, este número aumentou para 80%. No Reino Unido, a estimativa para 1992 foi de 65%, e 40% para a França e Alemanha Oriental (4). Nos Estados Unidos e Japão, a aquisição de forno de microondas, em 1992, alcançou 91% e 83% respectivamente (16).

Embora não hajam dados disponíveis no Brasil, quanto a aquisição de fornos de microondas e consumo de produtos alimentícios destinados à sua utilização, verifica-se um crescimento contínuo com base nos lançamentos frequentes de refeições semi-prontas no mercado consumidor.

Assim, o desenvolvimento tecnológico da embalagem surge como resultado da crescente popularidade do forno de microondas e da demanda por produtos de preparo rápido e de alta qualidade. Refeições prontas para consumo, "hot snacks", vegetais, produtos cárneos, peixes, massas, produtos de confeitaria, são exemplos encontrados nos Estados Unidos e Europa (17,18). No entanto, os sistemas de embalagem até agora desenvolvidos, nem sempre oferecem bom desempenho devido a um aquecimento desuniforme do produto alimentício (31), o que contribui para a manutenção do emprego do forno convencional.

* O emprego de embalagens a altas temperaturas tem gerado questionamentos por parte de instituições governamentais que tratam da regulamentação de compostos e materiais poliméricos destinados à produção de embalagens para alimentos. Estes questionamentos baseiam-se no fato de que nas altas temperaturas alcançadas durante o aquecimento convencional e no forno de microondas, componentes da embalagem como adesivos, aditivos, bem como seus compostos de termodegradação e compostos de degradação dos polímeros podem migrar aos alimentos (31).

* Estudos realizados recentemente, tem comprovado que há migração de componentes da embalagem para alimentos quando aquecidos ou cozidos em forno de microondas. As substâncias mais investigadas incluem oligômeros do polietileno tereftalato (PET), plastificantes e antioxidantes.

Tendo em vista a importância do emprego do polietileno tereftalato como material de embalagem para alimentos, este trabalho de revisão tem por objetivo, destacar os aspectos relacionados ao uso do PET como material de embalagem a ser utilizado em fornos convencionais e microondas, bem como os aspectos relativos à migração, para alimentos, de substâncias presentes nos materiais de embalagem contendo este polímero.

2- AQUECIMENTO DE ALIMENTOS ATRAVÉS DA ENERGIA MICROONDAS

* As microondas são ondas eletromagnéticas que podem ser refletidas, transmitidas ou absorvidas, dependendo da natureza do material sobre a qual incidem. A energia de microondas é gerada por um campo elétrico alternado que muda a polaridade elétrica em torno de cinco bilhões de vezes por segundo (12). O aquecimento de um alimento pela energia de microondas é baseado principalmente nos conceitos de constante dielétrica e fator de perda dielétrica. O primeiro é a medida da capacidade de um material em armazenar energia elétrica, enquanto que o fator de perda dielétrica é a capacidade do material em dissipar energia elétrica. (27).

✧ O aquecimento de alimentos pela energia de microondas é influenciado por fatores inerentes ao equipamento como frequência e potência, bem como pelas características intrínsecas do produto alimentício, tais como massa, conteúdo de umidade, estado físico, densidade, temperatura inicial, geometria, tamanho, forma, condutividade elétrica, condutividade térmica e calor específico (33)., A frequência tem grande influência sobre a profundidade de penetração da energia dentro do produto. De maneira geral, a velocidade de aquecimento é controlada, pela potência do equipamento. Uma velocidade elevada de aquecimento pode gerar uma distribuição de temperatura desuniforme, devido à baixa efetividade na condutividade térmica responsável pela transferência de calor para as porções mais frias do produto alimentício (33). Quanto maior a densidade do produto alimentício, maior a absorção da radiação microondas e menor a profundidade de penetração. O gelo é transparente às microondas e requer alta energia para o descongelamento (12,33). Em geral, quanto maior a umidade do produto, maior é a perda dielétrica e a constante dielétrica e, portanto, melhor o aquecimento (33). Moléculas que possuem momentos dipolares, como a água, sofrerão vibração na tentativa de alinhar-se ao campo elétrico alternado, em geral de 915 e 2450 MHz de frequência, o que causa a geração de um rápido calor de fricção nas moléculas (perda dielétrica) (12). Em consequência, alimentos ricos em água, produzirão maior calor em relação aos alimentos com alto teor de gordura. Íons, como cloreto e sódio fluem na direção dos pólos do campo dielétrico alternado, contribuindo para a geração de calor de fricção. Assim, produtos com elevado teor de sais aumentarão as taxas de aquecimento por microondas. Componentes do alimento que possuem baixa polaridade elétrica, como as gorduras, apresentam pouca perda dielétrica. No entanto, os baixos níveis de calor gerados pela gordura são compensados pelo seu baixo calor específico. Como exemplo, cita-se o óleo de cozinha que, devido ao seu baixo calor específico é aquecido mais rapidamente que a água, apesar de sua baixa perda dielétrica (12,33). A habilidade em transferir o calor gerado a um sistema está relacionado com o calor específico e viscosidade.

Componentes como a água, movem-se facilmente por um alimento, distribuindo calor de modo rápido antes de transformarem-se em vapor. Devido ao curto tempo de permanência do alimento no forno de microondas, não há tempo suficiente para que uma temperatura de equilíbrio seja alcançada pela distribuição de calor por condução e/ou convecção em sistemas multi componentes, gerando, desta forma, um aquecimento desuniforme.

As características de um produto cozido em forno de microondas diferem daquelas obtidas para um produto processado em forno convencional. Exemplos típicos são a obtenção de crocância e reações de escurecimento em produtos assados. Em fornos convencionais, as altas temperaturas alcançadas na superfície do produto causam a crocância e o escurecimento, devido à desidratação superficial do produto. No cozimento por microondas, a água é transformada em vapor no interior do produto alimentício e migra para a superfície externa, causando um resfriamento por evaporação e um efeito de condensação sobre a superfície do alimento, ocorrendo assim pouca desidratação na superfície evitando a formação de crostas (12).

Formulações especiais podem ser utilizadas para se corrigir ou uniformizar o aquecimento de produtos alimentícios em fornos de microondas. Açúcares podem ser utilizados para reduzir o ponto de congelamento de alguns componentes e sais podem ser empregados para aumentar a absorção microondas. Gorduras cristalizadas absorvem inicialmente energia para fusão dos cristais e só então contribuirão como fonte de aquecimento do sistema alimentar. A transferência de calor e a migração de vapor podem ser controladas com a adição de gomas de gelificação rápida ou com amidos. A metil celulose, por exemplo, tem sido empregada em produtos de panificação para conferir a formação de crostas, devido à redução da migração de vapor de água para a superfície do produto. As propriedades de transmissão de calor por condução de alguns ingredientes, como coberturas amanteigadas em grãos de pipoca, contribuem para uma melhor distribuição de calor ao redor do produto. Outros recursos são utilizados, como a adição de açúcares redutores e proteínas

do leite, para que se produza escurecimento através da reação de Maillard, e a adição de aromatizantes para compensar a falta de desenvolvimento de aromas em produtos cozidos em forno de microondas (12).

3- SISTEMAS DE EMBALAGEM

*O desenvolvimento e seleção de materiais de embalagem são processos difíceis devido ao grande número de requisitos exigidos. Além das funções básicas de preservação, higiene e manipulação necessárias a qualquer embalagem de alimentos, aquela destinada ao forno de microondas deve possuir outras características específicas. Entre elas, podem-se destacar (31):

- ventilação adequada para saída de gases,
- não absorção da radiação de microondas.
- controle do efeito de arco tanto dentro da embalagem como entre embalagem e superfície do forno,
- proporcionar aquecimento adequado e uniforme para alimentos contendo um ou mais componentes,
- ser de manipulação fácil e segura para o produto aquecido, resistência a abusos de temperatura,
- não fornecer ao produto odores e sabores estranhos devido à migração de substâncias do material de embalagem e,
- propriedades de barreira e de compatibilidade com o produto para o tempo de vida de prateleira desejado.

* Alguns autores consideram ainda, que as embalagens para serem utilizadas em forno de microondas, devem servir como utensílio para aquecimento e apresentação na mesa do consumidor, que os produtos obtidos devem-se manter saborosos, suculentos, crocantes, e que os materiais de embalagem sejam recicláveis (30).

De acordo com PADULA E OLIVEIRA (28), as embalagens para uso em fornos de microondas incluem três categorias:

- Embalagens para produtos congelados para estocagem em freezer doméstico,
- Embalagens esterilizáveis cuja estocagem é efetuada à temperatura ambiente,
- Embalagens para produtos que necessitam apenas de refrigeração.

O mercado de embalagens para microondas tem voltado seus esforços para o desenvolvimento de filmes multi-camadas. A embalagem, como um todo, pode ser constituída de polímeros, aditivos, adesivos, tintas de impressão e papel. Estas embalagens podem ser submetidas a temperaturas que variam entre -18°C e 200°C . Outras composições podem ser utilizadas tanto em forno de microondas como em fornos convencionais, incluindo o alumínio, papel revestido, papel moldado e plásticos (34). As vantagens e desvantagens no emprego de alguns materiais são apresentadas na Tabela 1.

Há controvérsias quanto a viabilidade do alumínio para aplicação em fornos de microondas. A literatura cita que tubos de magnetron podem ser produzidos em material cerâmico, que possui alto grau de resistência às ondas refletidas pelo material metálico. Também é citado que o arco voltaico pode ser evitado, centralizando-se a embalagem dentro do forno e utilizando-se pratos giratórios (28).

* Alguns sistemas de bandejas compostas para acondicionamento de produtos congelados ou resfriados destinados aos fornos convencional e microondas são constituídos de cartão, de kraft branqueado, grau alimentício, com revestimento de poliéster por extrusão (22,28,32). O cartão revestido oferece mínima resistência à radiação microondas e não é aquecido, exceto por condução, mantendo sua rigidez durante o aquecimento (22). Estas bandejas podem ainda, ser termoseláveis. As tampas, de modo geral, são constituídas de poliéster com revestimento termoselante, que proporciona um fechamento adequado, visualização do produto e fácil remoção

após o aquecimento. Tampas de cartão impressas e revestidas também podem ser aplicadas a este sistema (28). Bandejas de PET cristalizado são também utilizadas em fornos convencionais e de microondas com a vantagem de oferecer melhores propriedades de barreira, bem como maior resistência a altas temperaturas em relação ao PET não cristalizado (1,22). No entanto, o custo de uma bandeja de PET cristalizado é o dobro do custo de uma bandeja de cartão revestida com PET, adequada para fornos convencionais e microondas ou de uma bandeja de alumínio (18,22).

Tabela 1- Vantagens e desvantagens de alguns materiais utilizados como embalagem de alimentos em forno de microondas

Material	Vantagens	Desvantagens
Alumínio	Aplicação em forno convencional e microondas, estabilidade térmica, integridade física	Reflexão das ondas, ocasionando danos ao magnetron e efeito de arco, podendo causar perfuração da parede do forno e incêndio
Papelão recoberto com polipropileno	Barreira à umidade e gorduras	Estável até 120°C, escurecimento do papel a altas temperaturas
Bandejas de papel prensado revestidas com PET	Moldagem em várias formas e maior estabilidade a altas temperaturas	Alto custo de produção
Bandejas de polipropileno termoformadas	Reaquecimento de alimentos em forno de microondas	Estabilidade até 100°C, não utilizável em fornos convencionais
Bandejas de PET cristalizado	Aplicação em forno convencional e microondas, estabilidade de -40°C a 230°C, flexibilidade de design, barreira à umidade e gorduras, não causa sabores e odores estranhos, podem ser termosoldáveis	Alta rigidez, alto custo, cerca de 20% mais cara que bandejas de alumínio.
Poliéster termofixo	Boas características de peso, atrativo, boa estabilidade a altas temperaturas	Extremamente rígido, pouca resistência a baixas temperaturas, mancha com determinados produtos, descoloração após usos repetidos, alto custo.

Fonte: SHERIDAN, 1987 (34), GODDARD, 1986 (17), PADULA E OLIVEIRA, 1988 (28)

✂ Alguns atributos que uma embalagem para o forno de microondas deve possuir tem recebido maior atenção, como a capacidade de permitir aquecimento uniforme do produto alimentício, com obtenção de crocância e escurecimento desejáveis a alguns produtos. Para a obtenção de tais resultados, foram desenvolvidos “susceptors”.

“Susceptors” são materiais que absorvem a radiação de microondas, transformando-a em calor, que é transmitido ao alimento com obtenção de crocância e escurecimento. Embora sua tecnologia não esteja totalmente desenvolvida, os susceptors são tipicamente constituídos de poliéster metalizado laminado com papel cartão (31). Podem ser aplicados em diferentes espessuras. Quanto maior a espessura, mais rápida será a taxa de absorção de calor, podendo-se optar, portanto, por um aquecimento lento ou rápido de acordo com as características dos produtos (28).

O emprego deste material com diferentes capacidades de absorção de calor é de uso bastante conveniente para refeições congeladas em bandejas divididas em compartimentos com diferentes capacidades de aquecimento para cada porção que compõe a refeição, de maneira a produzir um aquecimento adequado para todo o conteúdo da bandeja (28). Os susceptors também podem ser incorporados como rótulos auto-adesivos. Podem ser colocados em qualquer ponto da embalagem onde se deseja controlar o aquecimento e as reações de escurecimento. Os rótulos podem ser cortados de forma a se adequar a qualquer configuração, de acordo com o requerimento de aquecimento da embalagem (28).

4- EFEITO DA ALTA TEMPERATURA SOBRE A MIGRAÇÃO DOS COMPONENTES DAS EMBALAGENS DE PET AOS ALIMENTOS

A alta demanda do consumidor por produtos de conveniência associado ao rápido desenvolvimento tecnológico do setor de embalagens, tem tornado este mercado altamente

dinâmico, onde uma grande variedade de produtos pode ser encontrada nas prateleiras dos supermercados. Em paralelo a esta situação, surge a preocupação com a saúde do consumidor, que se concretiza através de regulamentações que procuram ao máximo garantir a inocuidade dos produtos de embalagem e dos alimentos neles contidos. É com este objetivo, que estudos de migração de componentes de embalagens aos alimentos são realizados, ou seja, estudos que mostrem o grau de exposição do consumidor às substâncias que podem apresentar algum potencial tóxico. Para que os níveis de exposição possam ser determinados, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas analíticas que permitam a identificação e quantificação de tais substâncias tanto no material de embalagem, como nos alimentos. No entanto, pouco ainda é conhecido sobre os efeitos das altas temperaturas sobre os materiais de embalagem, onde temperaturas superiores a 200°C podem ser alcançadas em fornos convencionais e microondas.

4.1 Técnicas analíticas utilizadas na determinação de contaminantes no material de embalagem

De modo geral, as substâncias orgânicas voláteis presentes no material de embalagem que possuem potencial para migração têm sido determinadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, e as não voláteis têm sido determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa. Uma síntese das técnicas analíticas empregadas é apresentada na Tabela 2.

Os estudos até então realizados com embalagens expostas a altas temperaturas, como as encontradas em fornos convencionais e microondas, têm mostrado níveis variados de contaminação para diferentes embalagens constituídas de PET, principalmente com relação às substâncias voláteis determinadas. Esta variação é mais acentuada para materiais multi-camadas, onde a composição da embalagem como um todo é muito diversificada, devido às várias opções para a formulação de adesivos e tintas de impressão. Entre as substâncias encontradas, incluem-se ácidos orgânicos,

álcoois, álcoois aromáticos, aldeídos, hidrocarbonetos de alto peso molecular e hidrocarbonetos aromáticos, entre outros (13, 15, 19,21, 26,29).

Tabela 2- Métodos analíticos empregados na determinação de compostos presentes em embalagens contendo PET

Material de Embalagem	Substância	Extração	Identificação e Quantificação	Referência
Poliéster termofixo	voláteis	Análise do espaço livre e utilização de padrão interno.	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM)	23
Susceptors	voláteis	Análise do espaço livre	Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama.	21
Susceptors	voláteis	Análise do espaço livre	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM)	26
Susceptor	voláteis	análise do espaço livre pela técnica de concentração dinâmica	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM)	29)
Susceptor	voláteis	Análise do espaço livre pela técnica de concentração estática	Cromatografia gasosa	13
Poliéster termofixo Poliéster cristalizado	voláteis	Análise do espaço livre pela técnica de concentração dinâmica	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM) Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama	19,20
Susceptor	plastificantes	Soxhlet por 24 horas em hexano e 24 horas em clorofórmio.	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV (CLAE) e confirmação por EM.	11,15
Garrafa de PET e resina de PET	oligômeros	Dissolução do PET em mistura de hexafluoro 2 propanol seguida de precipitação com acetona.	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV acoplada à espectrometria de massa (ionização química)	6
Polímero de PET	Ácido tereftálico, oligômeros	Dissolução do PET em mistura de hexafluoro 2 propanol seguida de precipitação com acetona.	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV da solução concentrada em dimetil acetamida	8

4.2 Técnicas analíticas utilizadas na determinação de contaminantes em alimentos e simulantes de alimentos

A determinação de contaminantes de embalagens em alimentos é uma tarefa bastante difícil, devido a alta complexidade na composição dos mesmos. Sendo assim, a substituição dos alimentos por substâncias de composição química mais simples têm sido empregadas, quando possível, nos estudos de migração. Os simulantes são selecionados de acordo com a natureza dos alimentos, como é mostrado na Tabela 3. Este procedimento tem contribuído para uma maior agilização na obtenção de informações sobre a migração de componentes de embalagens aos alimentos, bem como tem reduzido custos analíticos. Uma síntese dos métodos analíticos empregados em estudos de migração é apresentada na Tabela 4.

Tabela 3- Simulantes de alimentos empregados em estudos de migração

Tipo de alimento	Simulante
Aquoso	água destilada
Aquoso ácido	solução ácido acético/água
Alcoólico	solução etanol/água
Gorduroso	óleo de oliva
	óleo de girassol
	óleo de soja
	gordura sintética HB 307
	n heptano
	n hexano

4.3 Níveis de contaminantes de embalagens de PET presentes em alimentos e simulantes de alimentos após exposição a altas temperaturas

Devido às inúmeras variações nas condições de tempo e temperatura nas quais as embalagens podem ser utilizadas, torna-se muito difícil estabelecer comparações entre dados obtidos da literatura quanto aos níveis de migração, aos alimentos, de substâncias de embalagens

Tabela 4- Métodos analíticos empregados em estudos de migração de substâncias de embalagens de PET para alimentos e simulantes de alimentos.

Composto	Simulante Alimento	Temperatura Tempo	Potência Microondas	Extração	Identificação e Quantificação	Fonte
Benzeno, tolueno, xileno etil benzeno	Óleo de oliva	175°C/1 hora 150°C/2 horas 121°C/hora		alíquota de óleo adicionada de solução de padrão interno deuterado em metanol.	Análise do espaço livre por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG/EM)	23,2 4
Benzeno	Doces, frango, omelete, torta, cogumelo, batata, pizza		600 W 2 - 4 min.	Amostras colocadas em frascos selados em banho a 80°C.	análise do espaço livre por GC/EM.	23
Oligômeros totais	Óleo de oliva, alimentos	150°C/2 horas 175°C/2 horas		Hidrólise dos oligômeros a ácido tereftálico seguida de metilação, clean-up por cromatografia de exclusão, uso de padrão interno	CG/EM	14
Trímero cíclico	Isooctano	40°C/30 min	Máxima	Partição em mistura de acetoni-trila e água	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV (CLAE).	23
Trímero cíclico	Mistura de celi-te 545, óleo de oliva e água (10:4:4)	40-200°C por 0 a 2 min	500 W 1400 W	Separação da fase gordurosa do simulante por decantação com ácido clorídrico e mistura de acetona/hexano Clean-up coluna de sílica.	CLAE com detector UV.	14.
Oligômeros	Óleo de milho	3 min	máxima	Partição em mistura de acetoni-trila e hexano	CLAE com detector UV	7
Oligômeros, plastificantes	Óleo de milho, parafina e silicone, HB 307, mygliol 812	20 a 400°C por 0 a 3 min		Partição em mistura de acetoni-trila e hexano	CLAE com detector UV	11
Adesivos	Miglyol alimentos	4 e 6 min	700 W	Partição em mistura de acetoni-trila e hexano	CLAE com detector UV	10

de PET expostas a altas temperaturas. Desta maneira, são apresentados, a seguir, dados de migração obtidos por diferentes autores, em estudos realizados em embalagens de PET. ASHBY (5) avaliou os níveis de migração global, por imersão de filmes de PET biorientados em óleo de oliva a 175°C, em diferentes tempos de aquecimento. Níveis médios de 6,9 mg/dm² e 34,8 mg/dm² foram encontrados após 24 e 240 horas de exposição, respectivamente. O mesmo autor verificou a influência da espessura do filme sobre a migração a 175°C por 24 horas, obtendo valores médios de 2,0, 5,0 e 6,9 mg/dm² para espessuras de 23, 50 e 125 µm, respectivamente. A influência do grau de orientação sobre a migração global também foi avaliada nas condições de 40°C por 10 dias, sendo mais acentuada em filmes amorfos.

BEGLEY & HOLLIFIELD (11) avaliaram a migração de oligômeros cíclicos do PET em diversos simulantes de alimentos gordurosos expostos ao forno de microondas por 3 minutos. Os simulantes empregados incluíram óleo de milho, gordura sintética HB307, óleo de silicone, parafina e gordura sintética miglyol 812. Os níveis de migração encontrados sofreram variações de acordo com o poder extrativo de cada simulante. O trímero foi extraído em quantidades que variaram entre 110 e 160 mg/dm², tetrâmero entre 9 e 20 mg/dm², pentâmero entre 3 e 12 mg/dm², hexâmero entre 1,5 e 8 mg/dm². Níveis encontrados de oligômeros em batatas fritas preparadas em forno de microondas foram de 42, 3 e 1,5 mg/dm² para trímero, tetrâmero e pentâmero, respectivamente. O mesmo autor ainda verificou a migração de plastificantes de adesivos presentes em embalagens contendo susceptores nos simulantes de alimentos mencionados e em batatas fritas. Níveis determinados de dietileno glicol dibenzoato estiveram entre 105 e 270 mg/dm² para os simulantes enquanto que 17 mg/dm² foram quantificados em batatas fritas. A migração de dipropileno glicol dibenzoato esteve entre 62 e 177 mg/dm² para os simulantes e um nível de 12 mg/dm² foi encontrado em batatas fritas.

BEGLEY, DENNISON & HOLLIFIELD (9) avaliaram susceptors através da migração de alguns oligômeros cíclicos do PET em alimentos aquecidos em forno de microondas. Os alimentos utilizados incluíram pipoca, pizza, batatas fritas, filés de peixe e “waffles”. O tempo de aquecimento variou entre 1,7 e 4,5 minutos. Níveis do trímero estiveram entre 0,169 mg/kg (para “waffles”) e 5,9 mg/kg (para pipocas). Níveis de migração encontrados para o tetrâmero estiveram entre 0,119 mg/kg (para peixe) e 0,354 mg/kg (para pipoca).

CASTLE *et al* (14) avaliaram a migração de oligômeros totais de diversos utensílios de PET, utilizando alimentos e simulantes de alimentos. Os produtos foram aquecidos em fornos de microondas em condições entre 90 e 200°C durante períodos entre 2 a 11 min. Produtos alimentícios e simulantes aquecidos em fornos convencionais foram submetidos a temperaturas entre 90 e 195°C. Simulantes aquosos foram aquecidos a 100°C por uma hora, óleo de oliva foi aquecido a 150°C por 30 minutos e 175°C por 2 horas. Lasanha e embutidos aquecidos em fornos convencionais mostraram uma migração de oligômeros totais de 1,1 e 0,4 mg/kg, respectivamente. Maçãs e cerejas cozidas em forno de microondas apresentaram níveis de 0,2 e 0,1 mg/kg, respectivamente. Óleo de oliva aquecido a 175°C apresentou um nível de migração de 17 mg/kg, enquanto que solução de ácido acético aquecida a 100°C apresentou um nível de 1,0 mg/kg. Omeletes, bolos e carne embalados em poliéster termofixo e aquecidos em microondas apresentaram níveis de migração de oligômeros totais entre 0,01 e 0,08 mg/kg. A migração encontrada para a mesma embalagem utilizando-se óleo de oliva aquecido a 150 e 175°C, mostraram níveis de 0,4 mg/kg e 0,9 mg/kg, respectivamente. A migração de oligômeros totais provenientes de susceptors foi também verificada em batatas fritas e pizzas onde os níveis estiveram entre 2,1 e 5,1 mg/kg e 0,2 mg/kg, respectivamente. Resultados estes que variaram em virtude de diferentes condições de aquecimento no forno de microondas.

HOLLIFIELD (21) verificou a migração de oligômeros e plastificantes de susceptores para batatas fritas e óleo vegetal. Níveis de migração de oligômeros do PET, dietileno glicol dibenzoato, dipropileno glicol dibenzoato e diglicil éter bisfenol A, para batatas fritas, foram de 7,6, 11,0, 7,8 e 1,5 mg/kg, respectivamente. Níveis encontrados no óleo vegetal, na mesma ordem e excluindo diglicil éter bisfenol A, foram de 131, 131 e 90,4 mg/kg, respectivamente.

✎ Compostos voláteis provenientes de materiais de embalagem destinados ao cozimento em fornos convencionais e microondas, de modo geral, migram em quantidades muito pequenas. No entanto, a confirmação da presença de substâncias tóxicas, como por exemplo, o benzeno, são preocupantes, de modo que o conhecimento do grau de formação e migração de compostos voláteis torna-se muito importante, mesmo a baixas concentrações.

JICKELLS *et al* (23) verificaram que a formação de benzeno em poliéster termofixo era decorrente do uso de t-butil benzoato, empregado como agente iniciador para a produção deste material. Níveis de migração de benzeno encontrados em óleo de oliva aquecido neste material de embalagem a 175°C por uma hora foram de 1,9 a 5,6 mg/kg. Em materiais que não continham o iniciador, os níveis de migração de benzeno foram inferiores a 0,1 mg/kg.

JICKELLS *et al* (25) avaliaram a migração de estireno para alimentos, de embalagens constituídas de poliéster termofixo expostas a temperaturas entre 140 e 170°C por 35 a 90 minutos. Níveis de estireno determinados em batata e carne de vaca estiveram entre valores inferiores a 5 µg/kg até 5 µg/kg e entre 5 e 30 µg/kg, onde os materiais continham um nível residual do contaminante de 9 e 380 mg/kg, respectivamente. Níveis bastante superiores foram encontrados utilizando-se os mesmos materiais em testes realizados com óleo de oliva aquecido a 175°C por 2 horas. A migração de estireno esteve entre 0,01 e 0,49 mg/kg e entre 0,14 e 6,74 mg/kg onde os materiais continham um nível residual do contaminante de 9 e 380 mg/kg,

respectivamente. Os autores verificaram ainda, que a migração de estireno ocorreu em menor grau mediante uso repetido das embalagens.

RISCH (29) determinou a contaminação de pipocas acondicionadas em embalagens para microondas. Cerca de trinta substâncias foram identificadas em concentrações de partes por bilhão. Entre as substâncias identificadas destacaram-se o benzeno, tolueno, fenol, benzaldeído, furfural e diversos hidrocarbonetos de alto peso molecular.

GRAMSHAW & VANDENBURG (20) determinaram os níveis de migração de estireno e etil benzeno em toucinho acondicionado em embalagens de poliéster termofixo expostas a 175°C por 1,5 horas. A migração variou entre 6 e 2400 µg/kg para estireno e de menos que 6 µg/kg até 34 µg/kg para etilbenzeno.

5- CONSIDERAÇÕES FINAIS

A mudança de hábitos do consumidor do mundo moderno vem gerando uma grande demanda por produtos de conveniência e de alta qualidade, o que se verifica pela crescente aquisição dos fornos de microondas. A indústria de alimentos e a indústria de embalagens vêm-se estimuladas a satisfazer as necessidades deste mercado consumidor. No entanto, é preciso que a saúde pública seja preservada, tanto pelo controle na composição dos componentes de embalagens, bem como pelo controle da exposição do consumidor a estas substâncias, resultante do processo de migração aos alimentos. Embora tenham sido realizados estudos neste sentido, é muito difícil para os órgãos regulamentadores estabelecer limites de migração para embalagens expostas a altas temperaturas, visto que pouco se conhece sobre os compostos de degradação de componentes de embalagens nestas condições. Soma-se ainda, a grande diversidade na formulação de embalagens multi-camadas, onde a composição de adesivos e tintas de impressão é muito vasta. As indústrias e

os órgãos regulamentadores encontram-se, desta maneira, no grande impasse de solucionar a questão sobre a segurança do uso de embalagens para fornos convencionais e microondas. A grande tendência no mundo moderno, é o crescimento na utilização destes sistemas de embalagem, devido à sua grande conveniência. Resta, então, aos órgãos regulamentadores agilizar o processo de aprovação de embalagens para alimentos. Neste sentido, órgãos como o FDA e a Comunidade Européia tem se empenhado em solucionar estas questões. Novos conceitos vêm sendo introduzidos, como por exemplo, o **limiar de regulamentação** (“threshold of regulation”) adotado pelo FDA, que estabelece um nível de exposição, através da ingestão diária estimada, para qualquer substância não carcinogênica, abaixo do qual a embalagem seria aprovada para utilização em contato com alimentos. No entanto, esta questão ainda será bastante debatida e a solução será alcançada, provavelmente, a médio e longo prazo.

6- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq”, Brasil e à “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” - CAPES, Brasil, pela bolsa de Estudos concedida à Maria Teresa de A. Freire.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANON. Barrier and CPET: beyond impromptu. *Prepared Foods*, vol. 156, March, 110, 1987.
2. ANON. Browning glory, *Food Processing*, vol. 60, Nº 10, 19-20, 1991
3. ANON. Frozen dinners - foiled again? Old packaging takes on new look. *Quick Frozen Foods International*, vol. 28, Nº 4, 188-191, 1987.
4. ANON. Innovative package for Maggi microwave meals. *Food Engineering International*, vol. 15, Nº 5, 12, 1990

5. ASHBY, R. Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use. *Food Additives and Contaminants*, vol. 5, suppl. 1, 485-492, 1988.
6. BARNES, K.A.; DAMANT, A.P.; STARTIN, J.R. & CASTLE, L. Qualitative liquid chromatographic-atmospheric-pressure chemical-ionisation mass spectrometric analysis of polyethylene terephthalate oligomers. *Journal of Chromatography A*, vol. 712, 191-199, 1995.
7. BEGLEY, T.H. & HOLLIFIELD, H.C., High performance liquid chromatographic determination of migrating poly (ethylene terephthalate) oligomers in corn oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 38, 145-148, 1990.
8. BEGLEY, T.H. & HOLLIFIELD, H.C. Liquid chromatography determination of residual reactants and reaction by-products in polyethylene terephthalate. *Journal of Association and Official Analytical Chemistry*, vol. 72, N° 3, 468-470, 1989.
9. BEGLEY, T.H.; DENNISON, J.L. & HOLLIFIELD, H.C. Migration into food of polyethylene terephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging. *Food Additives and Contaminants*, vol. 7, N° 6, 797-803, 1990.
10. BEGLEY, T.H.; BILES, J.E. & HOLLIFIELD, H.C. Migration of an epoxy adhesive compound into a food-simulating liquid and food from microwave susceptor packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 39, 1944-1945, 1991.
11. BEGLEY, T.H. & HOLLIFIELD, H.C. Migration of dibenzoate plasticizers and polyethylene terephthalate cyclic oligomers from microwave susceptors packaging into food-simulating liquids and food. *Journal of Food Protection*, vol. 53, N° 12, 1062-1066, 1990.
12. BEST, D. Microwave formulation: A new wave of thinking. *Prepared Foods*, October, , 70-74, 1987.

13. BOOKER, J.L. & FRIESE, M.A. Safety of microwave-interactive paperboard packaging materials. *Food Technology*, vol. 43, Nº 5, 110-117, 1989.
14. CASTLE, L.; JICKELLS, S.M.; GILBERT, J. & HARRISON, N. Migration testing of plastics and microwave-active materials for high temperature food-use applications. *Food Additives and Contaminants*, vol. 7, Nº 6, 779-796, 1990.
15. FREIRE, M.T. de A.; DAMANT, A. P.; CASTLE, L & REYES, F.G.R. Thermal stability of polyethylene terephthalate (PET): Oligomers and Volatiles. *Journal of the A O A C International* (submetido para publicação).
16. GEORGE, R.M. Recent progress in product, package and process design for microwavable foods. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 4, Nº 12, 390-394, 1993.
17. GODDARD, K. Packaging for the microwave. *Food Manufacture*, vol. 61, Nº 11, 29-33, 1986.
18. GODDARD, K. The potential of PET. *Food Manufacture*, september, 22-, 23, 25, 1986.
19. GRAMSHAW, J.W.; VANDENBURG, H.J. & LAKIN, R.A. Identification of potential migrants from samples of dual-ovenable plastics. *Food Additives and Contaminants*, vol. 12, Nº 2, 211-222, 1995.
20. GRAMSHAW, J.W. & VANDENBURG, H.J. Compositional analysis of samples of thermoset polyester and migration of ethylbenzene and styrene from thermoset polyester into pork during cooking. *Food Additives and Contaminants*, vol. 12, Nº 2, 223-234, 1995.
21. HOLLIFIELD, H.C. Food and Drug Administration Studies of high-temperature food packaging. In: Food and Packaging Interactions II, *ACS Symposium Series*, vol. 43, 22-36, American Chemical Society, Washington DC, 1991.
22. HONNOR, R. Board bennefits. *Food Processing* (UK), vol. 57, Nº 2, 33, 34, 37, 1988.

-
23. 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*, vol. 7, Nº 2, 197-205, 1990.
24. JICKELLS, S.M.; GRAMSHAW, J.W.; CASTLE, L. & GILBERT, J. The effect of microwave energy on specific migration from food contact plastics. *Food Additives and Contaminants*, vol. 9, Nº 1, 19-27, 1992.
25. JICKELLS, S.M.; GANCEDO, P.; NERIN, C.; CASTLE, L. & GILBERT, J. Migration of styrene monomer from thermoset polyester cookware into foods during high temperature applications. *Food Additives and Contaminants*, vol. 10, Nº 5, 567-573, 1993.
26. McNEAL, T.P. & HOLLIFIELD, H.C. Determination of volatile chemicals released from microwave-heat-susceptor food packaging. *Journal of AOAC International*, vol. 76, Nº 6, 1268-1274, 1993.
27. MUDGET, R.E. Microwave properties and heating characteristics of foods. *Food technology*, vol.40, Nº 6, 84-93, 1986.
28. PADULA, M. & OLIVEIRA, L.M. de. Tendências em embalagens para uso em forno de microondas, In: Novas tecnologias de acondicionamento de alimentos. Centro de Tecnologia de Embalagem de Alimentos - ITAL, Campinas, 1988.
29. RISH, S. Safety assessment of microwave susceptors and other high-temperature packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, vol. 10, Nº 6, 655-661, 1993.
30. RUBBRIGHT, H. Microwavable packaging: what you should know. *Prepared Foods*, vol. 160, Nº 7, 67, 68, 70, 1991.
31. RUBBRIGHT, H.A. Packaging for microwavable foods. *Cereal Foods World*, vol. 35, Nº 9, 927-930, 1990.

32. SACHAROW, S. New developments in paper-based packaging. *Prepared Foods*, vol. 156, april, 110-111, 1987.
33. SCHIFFMANN, R.F. Food product development for microwave processing. *Food Technology*, vol. 40, Nº 6, 94-98, 1986.
34. SHERIDAN, L.A. New wave plastic packaging. *Microwave World*, vol. 8, Nº 4, 5-9, 1987.

CAPÍTULO 3

ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO DO MERCADO INTERNACIONAL DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS

**TRABALHO A SER SUBMETIDO À REVISTA: POLÍMEROS CIÊNCIA E
TECNOLOGIA**

ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO DO MERCADO INTERNACIONAL DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS

Maria Teresa de A. Freire, Felix G. R. Reyes, Paul M. Kuznesof & Gaston Vettorazzi

Resumo: Aspectos de legislação relacionados à aprovação de componentes de materiais de embalagem plástica para alimentos serão abordados. Comparações entre os sistemas de regulamentação adotados através de órgãos nacionais como o FDA, Comunidade Européia e Mercosul serão discutidos.

Palavras chave: legislação, embalagens, FDA, MERCOSUL, Comunidade Européia, migração, aditivos

Introdução

O mercado de embalagens para alimentos tem atravessado um processo de desenvolvimento tecnológico contínuo e rápido nas últimas décadas. A importância em se estabelecer um controle sobre os inúmeros componentes associados à fabricação de materiais para contato com alimentos tem ganho atenção especial, uma vez que os materiais empregados não podem ser considerados totalmente inertes ou inócuos. Este controle reflete principalmente a preocupação de órgãos regulamentadores com a saúde do consumidor, que pode estar sujeito à exposição crônica de substâncias presentes nestes artigos, decorrente de processos de migração.

Em paralelo aos aspectos de segurança do uso dos componentes de embalagens, encontra-se a

Maria Teresa de A. Freire e Felix G. R. Reyes, Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Caixa Postal 6121, CEP 13081-970, Campinas-SP, **Paul M. Kuznesof**, Chemistry Review Branch, Food and Drug Administration (FDA), 200 C, Street, SW, Washington DC 20204, USA, **Gaston Vettorazzi**, International Toxicology Information Centre, Paseo Ramón María de Lili, 1º4-D, E-20002, San Sebastian, Spain.

tendência cada vez maior em se harmonizar as regulamentações adotadas em diferentes países através dos chamados *Mercados Comuns*, que tem por objetivo romper barreiras de mercado, favorecendo a importação e exportação de produtos alimentícios. No entanto, esta tem sido uma tarefa árdua, uma vez que as exigências e experiências de cada país diferem sensivelmente entre si.

O controle no setor de embalagens para alimentos, em geral, é feito através de regulamentações que limitam a concentração das substâncias que irão compor as embalagens e através de ensaios de migração, que visam estimar o grau de contaminação dos alimentos com estas substâncias.

Outro aspecto a ser considerado, relaciona-se à introdução de novas substâncias nos materiais de embalagem, o que significa que ensaios toxicológicos podem ser necessários para se conhecer e/ou comprovar os efeitos negativos de uma eventual exposição ao agente químico. Ensaios toxicológicos demandam tempo e podem ser bastante dispendiosos. O nível e tipos de estudos toxicológicos a serem realizados dependem tanto do nível de ingestão diária estimada, como do nível de substâncias presentes no material de embalagem. Por esta razão, tem-se utilizado metodologias analíticas capazes de detectar quantidades muito pequenas de componentes do material de embalagem na própria embalagem, bem como em simulantes de alimentos, a fim de se confirmar a real necessidade da realização de estudos toxicológicos.

Neste sentido, esta revisão tem por objetivo abordar os diferentes critérios adotados na aprovação de substâncias a serem utilizadas em embalagens de alimentos por diversos países, bem como informar ao leitor as propostas mais recentes que tentam levar à harmonização legal neste setor.

A experiência Norte-americana

O primeiro sistema de regulamentação adotado no setor de embalagens para alimentos nos Estados Unidos da América, era também aplicado no Canadá e conhecido como *carta de não objeção*. Este sistema ainda é utilizado no Canadá e trata-se de petições analisadas caso a caso. Nos Estados Unidos, no entanto, este sistema foi substituído em 1958 pelo *Food and Drug Administration* (FDA). Neste período, foi definido o termo **aditivo de alimento** como “qualquer substância, cujo uso intencional a torna ou pode vir a torná-la um componente do alimento (incluindo qualquer substância de uso intencional para produção, embalagem, processamento, tratamento, transporte, ...)”. Concomitantemente a esta definição, foi também implantado o conceito de **aditivo direto** e **aditivo indireto**. Deste modo, aditivos indiretos são substâncias que não oferecem nenhum efeito funcional aos alimentos, mas que são esperadas a se tornarem componentes dos mesmos [1]. Cabe esclarecer que para um aditivo indireto, a expressão “*efeito técnico*”, refere-se ao efeito do aditivo sobre o material de embalagem ou equipamento de processo, mas não refere-se a alimentos [1].

De acordo com a legislação vigente, substâncias sancionadas antes de 1958 e substâncias reconhecidas como seguras (GRAS - generally recognized as safe), não necessitaram de reavaliação.

De acordo com Heckman [2], as características da legislação americana que a torna diferenciada das demais empregadas no mundo são:

- Conceito de aditivo de alimento indireto - no caso de embalagens de alimentos, embora colocadas nesta definição, o tratamento é o mesmo que o aplicado para aditivos de alimentos diretos, a menos que alguma substância esteja incluída na classificação de reconhecida como segura ou anteriormente ratificada.

- As regulamentações para aditivos de alimentos são bastante genéricas, de modo que as indústrias podem fabricar e vender produtos que já tenham sido anteriormente avaliados sem submeter-se a uma nova petição. No caso da fabricação de polímeros, diferentes processos de manufatura e agentes controladores de reação química, não são controlados, desde que não levem à contaminação dos alimentos e desde que a composição da resina esteja de acordo com especificações discriminadas nas regulamentações.
- Agentes controladores de reação química e processos de fabricação são considerados importantes segredos industriais e não necessitam ser regulamentados, a menos que seja necessário para fins de proteção da saúde pública, através da comprovação, por meio de ensaios analíticos, de que componentes do produto final *possam tornar-se componentes dos alimentos*.

Ainda segundo Heckman [2], substâncias com baixo potencial esperado de migração aos alimentos podem ser usados sem a permissão do FDA. No entanto, segundo Kuznesof [3], substâncias presentes em materiais destinados para contato com alimentos com qualquer potencial de migração aos mesmos, são aditivos indiretos e não podem ser usados sem autorização do FDA. O procedimento para os casos em que o potencial esperado de migração era extremamente baixo se dava através da concessão de cartas de não objeção pelo FDA. Este procedimento foi modificado em 1995, com a adoção do limiar de regulamentação ou “threshold of regulation, que será discutido posteriormente [4].

Como o FDA determina a exposição dos consumidores aos componentes de embalagens

Esta é uma questão de preocupação internacional e, conseqüentemente, gera diferenças entre os sistemas legais adotados mundialmente.

Neste contexto encaixam-se, entre outros parâmetros, as técnicas analíticas que visam estimar o nível de migração do aditivo ao alimento. No entendimento do FDA, a combinação destes dados com informações sobre o grau de utilização dos materiais de embalagem que contêm o aditivo fornecem os dados reais de exposição. Através deste critério, determina-se a real necessidade de realização de estudos toxicológicos, bem como se estabelece a base para a elaboração das regulamentações relativas à composição dos materiais destinados a contato com alimentos.

Para se determinar o grau de utilização dos diversos materiais, definiu-se o termo **fator de consumo** (FC), que descreve a provável porção da dieta que entra em contacto com algum material específico de embalagem. O fator de consumo é dado pela razão entre o peso de todo alimento que está em contato com uma categoria específica de embalagem e o peso total de todos os produtos alimentícios na dieta diária que estão em contato com algum tipo de embalagem. Estes fatores de consumo são fornecidos em documentos, que são recomendações desenvolvidas pelo FDA, e variam de acordo com o tipo de embalagem, isto é, vidro, metal, polímeros, etc. Para a estimativa destes valores, são utilizadas diversas informações como tipos de alimentos consumidos, tipo de alimento que entra em contacto com a superfície da embalagem, número de unidades de embalagem para cada categoria de alimento, distribuição de tamanho das embalagens, e razão entre o peso do produto embalado e o peso da embalagem. Estes valores podem, no entanto, sofrer alterações, caso alguma nova informação seja adicionada.

Para se medir o grau de migração de componentes de embalagens aos alimentos, deve-se considerar a natureza dos mesmos, uma vez que o nível de migração varia sensivelmente entre produtos aquosos, alcoólicos, e gordurosos. Por esta razão, foram calculados os **fatores de distribuição** para cada tipo de alimento (f_i), que indica a fração do alimento, aquosa, alcoólica ou

gordurosa, que entra em contato com a embalagem. Assim, como os fatores de consumo, os valores de f_i calculados variam de acordo com o tipo de embalagem empregado.

O cálculo da concentração total do aditivo presente nos alimentos consumidos na dieta diária que entram em contacto com o material de embalagem ($\langle M \rangle$) é dado pela somatória da multiplicação individual dos valores de f_i pelos respectivos valores de migração (M_{fs}) medidos nos simulantes de alimentos (fs) apropriados. Simulantes de alimentos são substâncias de composição química simples comparada à composição química de alimentos reais, cujo uso tem por finalidade facilitar, agilizar e reduzir custos de procedimentos analíticos utilizados em estudos de migração. Entre os simulantes de alimentos empregados em estudos de migração, cita-se a água destilada e solução aquosa de ácido acético para a categoria de alimentos aquosos não ácidos e ácidos, respectivamente; soluções etanólicas para a categoria de alimentos alcoólicos; óleos comestíveis, gorduras sintéticas e solventes orgânicos, para as categorias de alimentos gordurosos.

$$\langle M \rangle = \sum (f_i \cdot (M_{fs}))$$

Assumindo-se que um indivíduo consuma 3000 g de alimento por dia (sólidos e líquidos), calcula-se a concentração do aditivo na dieta, conhecida por ingestão diária estimada (IDE):

$$IDE = 3000 \text{ g alimento /pessoa/dia} \times \langle M \rangle \times FC$$

Além de todas as considerações mencionadas, quando a substância é sancionada, assume-se ainda que qualquer produto idêntico comercializado terá a mesma composição e que o produto será distribuído por todo o mercado consumidor, o que é uma aproximação bastante conservadora [1].

Os dados obtidos de ingestão diária estimada são em seguida, comparados aos dados de ingestão diária aceitável (IDA). A IDA é a quantidade de uma substância química, expressa em mg de substância/kg de peso corpóreo que, à luz dos conhecimentos atuais, pode ser ingerida diariamente

pelo homem durante toda a vida, sem que provoque efeitos adversos à saúde. Se o valor de IDE for menor que o valor da IDA, o uso do aditivo é permitido. Caso contrário, o solicitante pode obter, em alguns casos, uma regulamentação através de restrições para o uso do aditivo, o que reduz o valor de IDE.

A política adotada pelo FDA para a regulamentação de aditivos indiretos

O FDA estabeleceu uma política conhecida como **Limiar de Regulamentação** (“Threshold of Regulation”) que pode ser aplicada para aditivos de alimentos indiretos para os quais os níveis de migração aos alimentos resultem numa exposição menor ou igual a 0,5 µg/kg do aditivo na dieta diária, eliminando a necessidade da emissão de regulamentação. De acordo com esta política, a informação sobre o uso proposto de um aditivo passa por um processo abreviado junto ao FDA, em oposição ao longo processo geralmente aplicado para a regulamentação de aditivos de alimentos. A obtenção de informações no sentido de se verificar se uma substância obedece aos critérios estabelecidos pelo limiar de regulamentação, é dada pelo “FDA’s Office of Premarket Approval”. Para se determinar se uma substância preenche os requisitos necessários para ser excluída das listas de regulamentação, são necessárias as seguintes informações [1]:

- Informação sobre a composição química da substância;
- Informações detalhadas sobre as condições de uso propostas para a substância (por exemplo, temperatura, tipo de alimento com o qual a substância entrará em contato, duração do contato e se o material de embalagem sofrerá uso repetido ou será utilizado uma única vez);
- Informação que permitirá ao FDA estimar a concentração de ingestão diária na dieta resultante do uso proposto do aditivo. Esta informação pode consistir de:

1. Dados de migração obtidos sob as condições de uso mais severas (temperatura/ tempo), utilizando-se simulantes de alimentos adequados;
2. Quantidade da substância usada na fabricação do material de embalagem;
3. Níveis residuais da substância presente no material de embalagem.

Em casos onde a migração em simulantes de alimentos ou em alimentos não for detectada, ou quando a substância não for detectada no material de embalagem através de metodologias analíticas disponíveis, devem ser relatados os dados validados de limite de detecção ou limite de quantificação para o método. Nos casos onde forem apresentados somente dados dos níveis de uso na fabricação do material de embalagem ou dados relativos aos níveis residuais da substância no material de embalagem, o FDA calculará a concentração na dieta sob a condição mais severa de uso, assumindo 100% de migração da substância ao alimento.

- Para materiais de embalagem destinados a uso repetido, deve-se estimar a quantidade de alimento que entra em contacto com uma unidade de área específica sobre o tempo de vida útil esperado do material de embalagem.

A experiência da Comunidade Européia

A adoção de controle sobre os materiais de embalagem na Europa teve início na Alemanha no mesmo período em que os Estados Unidos da América publicaram , em 1958 através do FDA, o capítulo 21 do Código de Regulamentações Federais para controle de embalagens. As legislações e recomendações adotadas na Alemanha naquele período eram baseadas na composição dos materiais, isto é, fixavam os níveis máximos de comonômeros em copolímeros e níveis de aditivos na formulação,

expressando os dados em porcentagem de peso. Substâncias novas ou quantidades maiores podiam ser utilizadas desde que fossem fornecidos dados toxicológicos e de migração, entre outros. Posteriormente, implantou-se na Europa, um sistema de controle diferente, baseado no controle por migração. Esta filosofia, foi primeiramente adotada na Itália, em 1963, seguida pela Bélgica, em 1976 e Espanha, em 1977. De acordo com o novo sistema, aditivos, monômeros e demais ingredientes não são controlados por limite de composição, mas através de dados de migração aos alimentos e simulantes de alimentos [5].

Na década de 70, os países membros da Comunidade Européia constataram a necessidade de harmonizar a legislação, estabelecendo diretivas sobre materiais e artigos destinados ao uso para contato com alimentos. A primeira conquista se deu através da publicação da Diretiva 76/893/EEC na qual se define o objetivo da Comunidade Européia em estabelecer a legislação sobre os materiais específicos para contato com alimentos. A partir desta, vem-se publicando as demais regulamentações, das quais a mais importante é a Diretiva 90/128/EEC [6], que estabelece a lista de monômeros e outras substâncias de partida que podem ser usadas para contato com alimentos. Estas Diretivas compõem as chamadas **listas positivas**. Estas listas tem por princípio a obrigatoriedade de aprovação para as substâncias utilizadas em materiais específicos. Desta maneira, qualquer substância que não conste da lista tem seu uso vetado e nenhuma substância nova pode ser autorizada, a menos que a aplicação seja acompanhada de documentação específica fornecendo a relação entre os riscos e benefícios a serem avaliados.

Para se limitar o número de ensaios analíticos de migração, adotou-se o conceito e a medida de **migração global**. Este princípio estabelece limites para todos os migrantes do material de embalagem, isto é, quantifica-se tanto as substâncias conhecidas, ou seja, aquelas que são adicionadas na formulação do material, como as desconhecidas que podem ser formadas durante a produção ou

conversão do material de embalagem. É bom lembrar que testes de migração global, em geral, são gravimétricos, isto é, quantificam somente as substâncias não voláteis e não identificam as substâncias migradoras. Conforme publicado na Diretiva 90/128/EEC [6], “o limite de migração global fornece a medida de quão inerte é um material, bem como é uma medida de se evitar qualquer mudança na composição dos alimentos, e mais ainda, reduz a necessidade de se adotar limites de migração específica ou outras restrições, portanto oferecendo um controle efetivo”. O artigo 2 da referida Diretiva estabelece que materiais plásticos não devem transferir seus componentes aos alimentos em quantidades que excedam 10 mg/dm^2 (limite de migração global). No entanto este limite deve ser de 60 mg dos componentes por kg de alimento, em alguns casos específicos discriminados no referido artigo.

Como a Comunidade Européia controla contaminantes de embalagens para alimentos

No entendimento da Comunidade Européia, a interação entre alimento e embalagem é fator preponderante para a determinação da exposição do consumidor a contaminantes de embalagem. Para a avaliação de qualquer risco à saúde humana, considera-se a identidade da substância que migra ao alimento, as quantidades que migram na dieta diária total e o perfil toxicológico de cada substância. A Diretiva 82/711/CEE [7] estabelece as regras básicas para os testes de migração, discriminando simulantes e condições de ensaio (tempo e temperatura). Esta Diretiva sofreu modificação em 1993 (Diretiva 93/8/CEE) [8], onde novas normas básicas foram estabelecidas para a verificação de migração. Foram acrescentados novos simulantes aos já adotados, além de novas condições de ensaio justificadas por razões técnicas, como emprego de altas temperaturas, por estarem mais de acordo com determinadas situações encontradas na prática. A Diretiva 85/572/CEE [9] contém a lista dos simulantes de alimentos empregados para os ensaios de migração.

De acordo com Feigenbaum *et al* [10], as interações entre embalagens e alimentos são de dois tipos:

- Interação baseada somente em transferência de massa, onde se inclui migração, odores estranhos e perda de aroma;
- Interações constituídas de reações químicas e transferência de massa.

No caso de contaminação dos alimentos devido a interações envolvendo somente a transferência de massa, as conseqüências podem ser organolépticas e toxicológicas. Com relação à lista positiva de substâncias utilizadas para a manufatura de plásticos, a base científica de regulamentação disponível controla apenas a migração dos constituintes de materiais plásticos, através das informações obtidas junto às indústrias químicas. Quando a contaminação dos alimentos ocorre devido a interações que envolvem reações químicas, o “Scientific Committee on Human Food” (SCF) solicita um conjunto de informações no dossiê de avaliação da substância (Commission of the European Communities 1991, seção 2). Estas informações incluem [10,11]:

“Propriedades químicas e estabilidade:

- Estabilidade da substância no produto final
- Informação sobre decomposição ou transformação que a substância possa sofrer durante o seu processo de manufatura
- Informação sobre possíveis reações químicas da substância migradora com os componentes dos alimentos”.

Se as substâncias químicas forem reativas sob as condições mencionadas, estudos toxicológicos e de migração devem ser realizados também para os produtos de reação, a fim de se obter a avaliação completa sobre a segurança do uso da substância.

A proposta da Comunidade Europeia para o controle de exposição do consumidor a contaminantes de embalagens

Em paralelo a política do **Limiar de Regulamentação** (“Threshold of regulation”) adotada pelo FDA, a Comunidade Europeia estabeleceu o sistema chamado **Modulação de Regulamentação** (“Modulation of regulation”), mais consistente com o sistema de listas positivas. Este sistema tem por objetivo, especificar ao máximo, as informações necessárias sobre uma substância química, de modo a tornar possível ao SCF avaliar o risco associado à utilização de materiais para contato com alimentos. O sistema de Modulação de Regulamentação, pode ser utilizado pelas indústrias químicas como uma árvore de decisões. O princípio baseia-se no fato de que quando uma substância exibe um alto nível de migração, o custo de testes toxicológicos será muito alto. Desta maneira, o SCF classificou as substâncias em listas, de acordo com as informações toxicológicas disponíveis até o presente. A classificação das substâncias é dada na Tabela 1. As listas de 0 a 4 incluem substâncias de uso autorizado que cumprem com restrições especificadas e estão incluídas na Seção A da lista positiva na Diretiva 90/128/EEC. As listas de 6 a 9 contêm cerca de 80% dos monômeros e 60% dos aditivos [12]. Todos os monômeros, bem como outras substâncias iniciadoras estão incluídas na Seção B da lista positiva na Diretiva 90/128/EEC [6].

O desenvolvimento e uso posteriores de uma nova substância, só ocorrerão quando houver justificativa tecnológica e comercial. Os princípios da Modulação de Regulamentação determinam os estudos toxicológicos a serem realizados de acordo com o nível de migração medido em simulantes de alimentos nas piores condições de exposição (Tabela 2). De acordo com os critérios estabelecidos, novos aditivos e monômeros pertencerão provavelmente à primeira categoria apresentada na Tabela 2, ou seja, apresentarão uma migração inferior a 50 µg/kg de alimento sob as piores condições previsíveis de exposição. A Comunidade entende que este sistema funciona como um filtro, favorecendo o

emprego de substâncias com baixo potencial de migração, contribuindo para a preservação da saúde pública. No entanto, a Comunidade reconhece a necessidade de validação de métodos analíticos bastante sensíveis para que este sistema seja efetivo [10].

Tabela 1- Lista de classificação do SCF para substâncias utilizadas em materiais para contato com alimentos.

Lista	Descrição
0	Ingredientes de alimentos ou metabólitos normais ao organismo humano para os quais não se necessita estabelecer a IDA.
1	Aditivos de alimentos para os quais se deve estabelecer IDA, t-IDA, IDTM, IDTMP, ISTP, através da Comunidade ou pelo JECFA.
2	Substâncias para as quais o SCF estabeleceu IDT ou t-IDT.
3	Substâncias para as quais IDA ou IDT não puderam ser estabelecidas, mas de uso permitido até o presente.
4	Substâncias como monômeros para os quais a migração não é detectável
5	Substâncias que não devem ser utilizadas devido ao alto grau de toxicidade.
6	Substâncias para as quais há suspeita de toxicidade e para as quais os dados toxicológicos são insuficientes. Classificação baseada na avaliação de substâncias de estrutura química semelhante para as quais há indicação de atividade carcinogênica ou outro tipo de toxicidade grave.
7	Substâncias para as quais existem alguns dados toxicológicos, porém insuficientes para se estabelecer IDA ou IDT. SCF especifica informações adicionais a serem fornecidas.
8	Substâncias para as quais os dados são insuficientes ou inadequados.
9	Substâncias e grupo de substâncias que não puderam ser avaliadas devido a falta de especificações.
W	“lista de espera” - substâncias não incluídas em listas positivas dos Estados membros.

SCF - “Scientific Committee on Food”, JECFA - Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, IDA - ingestão diária aceitável, t-IDA - ingestão diária aceitável temporária, IDTM - ingestão diária tolerável máxima, IDMTMP - ingestão diária máxima tolerável provisória, ISTP - ingestão semanal tolerável provisória
 Fonte: Synoptic document N° 7 [11], Barlow [12]

Como alternativa para a determinação dos valores de migração apresentados na Tabela 2, pode-se calcular o nível máximo de migração assumindo que 100% da substância de interesse migra do material de embalagem ao alimento ou simulante de alimento [11].

Tabela 2- Estudos de toxicidade necessários para a aprovação e inclusão de uma substância na lista positiva.

Migração *	Estudos toxicológicos propostos
(mg/kg de simulante)	
0 - 0,05	Mutagênese
0,05 - 5,00	Mutagênese + bioacumulação + estudo de exposição oral por 90 dias
5 - 60	Mutagênese + bioacumulação + estudo de exposição oral por 90 dias + absorção, excreção, distribuição, metabolismo + teratogenicidade + reprodução + estudos de longa duração para carcinogênese

(*) Ensaios realizados nas piores condições de exposição

Fonte: Feigenbaum *et al* [10], Barlow, [12], Synoptic document Nº 7[11].

Resta definir as piores condições de exposição, ou seja, as condições que mais favorecem a migração de componentes de embalagens aos alimentos. Tem-se constatado que a maior parte dos monômeros e aditivos são lipofílicos, bem como são os materiais plásticos. Sendo assim, os testes de migração realizados com simulantes de alimentos gordurosos determinam a necessidade do desenvolvimento de estudos toxicológicos. É nesta etapa onde são encontradas as maiores dificuldades, uma vez que a quantificação de contaminantes de embalagens em simulantes de alimentos gordurosos é bastante difícil e os limites de detecção são em geral mais altos que os encontrados para simulantes de alimentos aquosos ou alcoólicos. Este fato está relacionado com a natureza dos simulantes gordurosos e suas interações com os materiais de embalagem. Diversos fatores influenciam

a interação entre simulante e plástico, como a estrutura e massa molecular da substância migradora, afinidade da substância migradora com o material plástico e/ou aditivos, solubilidade da substância migradora no simulante e a razão entre o peso molecular da substância migradora e o peso molecular do simulante. Com todas estas variáveis, verifica-se na prática uma extensa variação de resultados obtidos em estudos de migração obtidos com simulantes de alimentos gordurosos. A Comunidade Européia considera ainda, que a determinação da migração específica de aditivos de embalagens é muito difícil se não houver conhecimento prévio da composição do material de embalagem, uma vez que inúmeros compostos podem ser utilizados na fabricação dos mesmos [10].

A experiência Brasileira e o Mercado Comum do Sul - MERCOSUL

A aprovação do emprego de materiais de embalagem plástica no Brasil era controlada pela Resolução 45/77 da extinta CNNPA, que regulamentava polímeros, resinas e aditivos para a elaboração ou revestimento de embalagens, utensílios e equipamentos de transporte, armazenamento e acondicionamento, destinados a entrar em contato com alimentos e bebidas. A Resolução incluía três anexos onde eram listados resinas e polímeros, aditivos para resinas e polímeros e polímeros e elastômeros. As substâncias listadas deveriam atender as condições, limitações e especificações indicadas. De acordo com a legislação, “os materiais não deveriam ceder qualquer substância que pudesse tornar-se nociva à saúde, tais como monômeros, compostos de baixo peso molecular, compostos intermediários, catalisadores, solventes ou agentes emulsificantes”. A legislação também determinava que a avaliação de artigos e equipamentos destinados a entrar em contato com alimentos deveria ser realizada através de cessão de migração global e em casos particulares, da migração específica de certos constituintes. Para tanto a referida legislação apresentava uma tabela que incluía as

condições de ensaio e os simulantes de alimentos a serem aplicados de acordo com a categoria dos alimentos, isto é, aquosos, gordurosos, alcoólicos e sólidos secos. A Resolução 45/77 também dispunha sobre a determinação de compostos específicos como formaldeído, peróxidos, aminas aromáticas e cloreto de vinila, entre outros [13].

Assim como ocorreu na Comunidade Européia, os países da América do Sul decidiram formar o Mercado Comum do Sul, **MERCOSUL**, que se firmou em 26 de março de 1991, com a finalidade de romper barreiras de mercado. Os países até agora envolvidos com o MERCOSUL incluem Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai. Para fins de harmonização das legislações existentes em cada um dos países, vários subgrupos de trabalho foram constituídos, entre os quais o **Subgrupo de Trabalho III, Normas Técnicas**, integrados por diferentes comissões. Dentre elas, a **Comissão de Alimentos Industrializados** é a responsável pela harmonização dos quatro países em diferentes áreas específicas, incluindo a **Subcomissão de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos**.

A Tabela 3 fornece as Resoluções MERCOSUL já publicadas e adotadas pelos quatro países. Os critérios gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos são descritos na Resolução Nº 03/92, onde as terminologias adotadas são definidas. Cita-se como exemplo, o termo **migração global ou total**, definido na referida Resolução como “a quantidade de componentes transferida dos materiais em contato com alimentos para os alimentos ou seus simulantes, nas condições usuais de emprego, elaboração e armazenamento, ou nas condições equivalentes de ensaio”. Ressalta-se, no entanto, que a definição de migração global e específica, bem como limites de migração já constavam da antiga Resolução 45/77.

A Resolução Nº 56/92 [14] que dispõe sobre embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos, determina que “o limite de migração global é de 50 mg/kg de simulante, para embalagens e equipamentos com capacidade superior ou igual a 250 ml, para embalagens e equipamentos em que

Tabela 3- Resoluções da Subcomissão de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos

Nº da Resolução	Título
03/92	Critérios gerais de embalagens e equipamentos alimentícios em contato com alimentos [19]
30/92	Embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos: classificação de alimentos e simuladores [15]
36/92	Ensaio de migração total de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos [20]
55/92	Embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica destinados a entrar em contato com alimentos [16]
56/92	Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos [14]
16/93	Disposições para embalagens plásticas retornáveis destinadas a entrar em contato com bebidas não alcoólicas carbonatadas [21]
27/93	Disposições sobre embalagens e equipamentos metálicos em contato com alimentos - modificada pela Res. Nº 48/93 [22]
28/93	Corantes e pigmentos em embalagens e equipamentos plásticos que entram em contato com alimentos deverão obedecer regulamentos [23]
47/93	Determinação do monômero de cloreto de vinila residual [24]
48/93	Embalagens metálicas - modificada o ponto 2.8.2 da Resolução Nº 27/93 - migração de metais pesados [25]
86/93	Determinação de monômero de estireno residual [26]
87/93	Lista positiva de polímeros e resinas para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos [17]
19/94	Embalagens e equipamentos celulósicos destinados a entrar em contato com alimentos [27]
94/94	Determinação da migração específica ácido tereftálico em embalagens e equipamentos de polietileno tereftalato destinados a entrar em contato com alimentos [28]
95/94	Lista positiva de aditivos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos [18]
10/95	Determinação da migração total de materiais plásticos utilizando azeite de oliva como simulante de alimento gorduroso [29]
11/95	Determinação da migração específica etileno glicol (EG) e dietilenoglicol (DEG) em embalagens e equipamentos de polietileno tereftalato destinados a entrar em contato com alimentos [30]
12/95	Ensaio de migração total de embalagens e equipamentos celulósicos destinados a entrar em contato com alimentos [31]

não seja possível estimar a área de superfície em contato e no caso de elementos de vedação ou objetos de área pequena. O limite de 8 mg/dm² de área de superfície, é adotado para embalagens e equipamentos com capacidade inferior a 250 ml e no caso de material plástico genérico”. De acordo com as normas adotadas pelo MERCOSUL, as regulamentações devem incluir listas positivas, definidas como “relações taxativas de substâncias que provaram ser fisiologicamente inócuas em ensaios com animais e cujo uso está autorizado para a fabricação de materiais em contato com alimentos”.

A Resolução 30/92 [15] dispõe sobre embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos e fornece tanto a classificação de alimentos como a seleção dos simulantes de alimentos adotados para ensaios de migração. A Resolução 36/92 [16] dispõe sobre ensaios de migração total em embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos, fornecendo as condições dos ensaios de migração.

A Resolução 87/93 [17] apresenta a lista positiva de polímeros e resinas permitidos, bem como uma lista de polímeros e resinas que estão em processo de aprovação pendente. Inclui-se ainda, na referida Resolução, limites de composição e migração específica, restrições de uso e critérios para inclusão e exclusão de novos componentes na lista positiva.

A Resolução 95/94 [18] contém a lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. A referida Resolução contém ainda, as restrições de uso e migração específica e critérios para inclusão de novos componentes na lista positiva.

Pode-se observar que a legislação MERCOSUL, além de manter vários conceitos da antiga legislação CNNPA [13] e de ter harmonizado conceitos com os demais países integrantes do Mercado

Comum do Sul, tem também adotado muitos dos princípios estabelecidos pela Comunidade Européia, e seguido recomendações de grupos internacionalmente reconhecidos como o “Codex Alimentarius”. No entanto, a política do “Limiar de Regulamentação” proposta pelo FDA também tem sido considerada pelo MERCOSUL. O Brasil, bem como os demais países integrados no Mercado Comum do Sul tem experimentado as dificuldades para a harmonização já bem conhecidas pelo FDA e pela Comunidade Européia. Por esta razão, o MERCOSUL tem se valido da experiência destes países, no sentido de se posicionar da melhor maneira possível de acordo com as propostas oferecidas por ambos os mercados para facilitar futuras relações internacionais de interesses comuns.

Considerações Finais

Este artigo de revisão teve como objetivo salientar as principais medidas adotadas para que seja alcançada a harmonização no controle de embalagens plásticas para contato com alimentos, de forma que barreiras de mercado sejam rompidas, facilitando o processo de exportação e importação de produtos alimentícios. O processo de harmonização, no entanto, tem sido longo e lento, devido às diferentes experiências e critérios adotados pelos diversos países mencionados.

Os pontos principais que causam divergência e dificultam o processo de harmonização estão principalmente relacionados à adoção dos critérios de avaliação da exposição do consumidor aos contaminantes de embalagem. O mercado como um todo tem sentido a necessidade de acelerar o processo de autorização do uso de novas substâncias a serem introduzidas nos materiais de embalagem, bem como reduzir os custos envolvidos, que estão relacionados principalmente com estudos toxicológicos realizados em animais de laboratório para averiguação dos efeitos negativos de componentes químicos ao organismo humano. Outro aspecto refere-se a manutenção dos segredos

industriais, o que segundo a Comunidade Européia dificulta a realização dos ensaios analíticos para a quantificação de componentes de embalagens que possam migrar aos alimentos.

A tendência de harmonização legal, não somente no setor de alimentos, vem se firmando nesta última década, onde novos mercados comuns vem se formando, como é o caso do MERCOSUL. Apesar dos diferentes pontos de vista citados neste artigo, verifica-se que um grande esforço tem sido feito para que um mesmo objetivo seja alcançado, através de propostas como aquelas apresentadas pelo FDA e Comunidade Européia.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” - CNPq, Brasil e à “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” - CAPES, Brasil, pela Bolsa de Estudos concedida à Maria Teresa de A. Freire.

Referências Bibliográficas

1. CRB, Chemistry Review Branch, FDA, Food and Drug Administration, Recommendations for chemistry data for indirect food additive petitions, June 1995, Food & Drug Administration, Washington D.C., 20204, 33p.
2. HECKMAN, J.H., 1994, United States of America and European regulation of food packaging: finding common ground to reach a common goal, *Food Additives and Contaminants*, Vol 11, Nº 2, 271-283.
3. KUZNESOF, P.M.K., 1996, Comunicação Pessoal.

4. FDA, Food and Drug Administration, 1995, Food Additives; threshold of regulation for substances used in food-contact articles. *Federal Register*, vol. 60, Nº 136, Monday, July 17, 36582-36596.
5. NERIN, C., 1995, Legislação Europeia, in *Materiais Plásticos em Contato com alimentos, Curso Intensivo*, Unicamp/ILSI Brasil, CETEA/ITAL, Campinas, São paulo, Brasil.
6. EEC, Commission Directive 90/128/EEC, de 23 de fevereiro 1990 relativa a limites e testes de migração; lista de monômeros e substâncias de partida; retifica L75/90; amplia 89/109/CEE, 1990.
- 7- EEC, Commission Directive 82/711/EEC, estabelecendo as regras básicas para testes de migração em simulantes (simulantes e condições de ensaio: temperatura e tempo).
- 8- EEC, Commission Directive 93/8/EEC. Modificação da Diretiva 82/711/CEE que estabelece regras básicas para testes de migração em simulantes (simulantes e condições de ensaio: temperatura e tempo).
- 9- EEC, Commission Directive 85/572/EEC, estabelecendo a lista de simulantes para provas de migração.
- 10- FEIGENBAUM, A.E., BOUQUANT, J., DUCRUET, V.J., EHRET-HENRY, J., MARQUÉ, D.L., RIQUET, A.M., SCHOLLER, D. and WITTMANN, J.C., 1994, Guidelines of the commission of the European communities: a challenge for the control of packaging, *Food Additives and Contaminants*, Vol. 11, Nº 2, 141-154.
11. SYNOPTIC DOCUMENT Nº 7, May 1994, Draft of provisional list of monomers and additives used in the manufacture of plastics and coatings intended to come into contact with foodstuffs, **Commission of the European Communities**, Directorate-General III, Industry, Industrial

affairs III: consumer goods industries, Foodstuffs - Legislation and scientific and technical aspects.

- 12- BARLOW, S.M., 1994, The role of the Scientific committee for Food in evaluating plastics for packaging. *Food Additives and Conatminants*, vol. 11, Nº 2, 249-259.
13. Associação Brasileira das Indústrias de alimentação - ABIA., 1989, Compendio da legislação de alimentos: atos do Ministério da Saúde. São Paulo, v. 1.
- 14- **MERCOSUL** Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Resolução 56/92 do Grupo mercado Comum, Montevidéo, 1992.
- 15- **MERCOSUL** Embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos: classificação de alimentos e simuladores. Resolução 30/92 do Grupo mercado Comum, Montevidéo, 1992.
- 16- **MERCOSUL** Embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica destinados a entrar em contato com alimentos. Resolução 55/92 do Grupo mercado Comum, Montevidéo, 1992.
17. **MERCOSUL** Lista positiva de polímeros e resinas para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Resolução 87/93 do Grupo mercado Comum, Montevidéo, 1993.
- 18- **MERCOSUL** Lista positiva de aditivos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. Resolução 95/94 do Grupo mercado Comum, Montevidéo, 1994.
- 19- **MERCOSUL** Critérios gerais de embalagens e equipamentos alimentícios em contato com alimentos. Resolução 03/92 do Grupo mercado Comum, Montevidéo, 1992.
20. **MERCOSUL** Ensaio de migração total de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Resolução 36/92 do Grupo mercado Comum, Montevidéo, 1992.
21. **MERCOSUL** Disposições para embalagens plásticas retornáveis destinadas a entrar em contato com bebidas não alcoólicas carbonatadas. Resolução 16/93 do Grupo mercado Comum, Montevidéo, 1993.

22. **MERCOSUL** Disposições sobre embalagens e equipamentos metálicos em contato com alimentos - modificada pela Res. Nº 48/93. Resolução 27/93 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1993.
23. **MERCOSUL** Corantes e pigmentos em embalagens e equipamentos plásticos que entram em contato com alimentos deverão obedecer regulamentos. Resolução 28/93 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1993.
24. **MERCOSUL** Determinação do monômero de cloreto de vinila residual Resolução 47/93 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1993.
25. **MERCOSUL** Embalagens metálicas - modificada o ponto 2.8.2 da Resolução Nº 27/93 - migração de metais pesados Resolução 48/93 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1993.
26. **MERCOSUL** Determinação de monômero de estireno residual Resolução 86/93 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1993.
27. **MERCOSUL** Embalagens e equipamentos celulósicos destinados a entrar em contato com alimentos Resolução 19/94 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1994.
28. **MERCOSUL** Determinação da migração específica ácido tereftálico em embalagens e equipamentos de polietileno tereftalato destinados a entrar em contato com alimentos. Resolução 94/94 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1994.
29. **MERCOSUL** Determinação da migração total de materiais plásticos utilizando azeite de oliva como simulante de alimento gorduroso. Resolução 10/95 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1995.
30. **MERCOSUL** Determinação da migração específica etileno glicol (EG) e dietilenoglicol (DEG) em embalagens e equipamentos de polietileno tereftalato destinados a entrar em contato com alimentos. Resolução 11/95 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1995.

31. **MERCOSUL** Ensaio de migração total de embalagens e equipamentos celulósicos. Resolução 12/95 do Grupo mercado Comum, Montevideo, 1995.

**LEGISLATION ASPECTS OF THE INTERNATIONAL MARKET OF PLASTIC
MATERIALS INTENDED TO CONTACT FOODSTUFFS.**

Maria T. de A. Freire, Felix G. R. Reyes & Gaston Vettorazzi

Abstract: Regulation aspects applied in food contact materials area is discussed in this review paper. Different regulation systems adopted in several national organizations like FDA, European Community and the Common Market of South American Countries will be compared.

key words: legislation, packaging, FDA, MERCOSUL, European Union, migration, aditive

CAPÍTULO 4

THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET): OLIGOMER DISTRIBUTION AND FORMATION OF VOLATILES

TRABALHO A SER SUBMETIDO À REVISTA: JOURNAL OF THE AOAC
INTERNATIONAL

Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate (PET): Oligomer Distribution and Formation of Volatiles

MARIA TERESA DE A. FREIRE †, LAURENCE CASTLE ‡, FELIX G. R. REYES †

† Department of Food Science, State University of Campinas - UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz, C.P. 6121, CEP 13081-970, Campinas-SP, BRAZIL.

‡ Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Science laboratory, Colney Lane, Norwich NR4 7UQ, United Kingdom

ABSTRACT

Two ovenable PET (polyethylene terephthalate) samples were investigated under severe heating conditions and oligomers and volatile substances were analysed as potential migrants to foods. Metallic catalyst residues were determined by ICP-MS (inductively-coupled plasma mass spectrometry) which revealed the two samples were made by different processes with magnesium and antimony in one and manganese, cobalt and titanium in the other. The samples were tested for migration into water, 3% acetic acid and 15% ethanol solution for 1 hour at 95 °C. Overall migration and the specific migration of terephthalic acid, ethylene glycol and diethylene glycol were all very low. The plastics were heated at 150 °C, 260 °C and 270 °C, for 5 min, 30 min and 60 min. Oligomer analysis by LC/MS (liquid chromatography-MS) showed that the concentration of the second series opened chain oligomers increased up to 15-fold on heating whereas the major oligomer fraction, the cyclic trimer, tetramer, pentamer and hexamer showed only minor concentration changes with heating. Volatiles evolved by the samples were trapped on Tenax trap and identified by GC/MS (gas chromatography-MS). They were few in number and low in concentration and none merited migration tests. It is concluded that even when tested up to melting point, PET plastics of this type have good temperature stability and are well suited for high-temperature food contact applications.

Keywords: polyethylene terephthalate, migration, high temperature, microwave oven, conventional oven, polymer degradation

Introduction

The packaging industry, in Brazil, has invested intensively in plastics over recent years. Consumption in 1991 was about 1.8 Mtonnes, with 21% (390,000 tons) used for packaging. The food packaging sector in turn used 205 Kt and usage is estimated to reach 497 kt in 1997 (1).

The characteristics required for a packaging material vary according to the nature of the food product, condition of use, and shelf life desired and several combinations of plastic materials can be used in order to provide the best performance for a specific purpose.

Advance in food packaging technology has made available to consumers a wide variety of “convenient foods” which can be placed from the freezer to microwave or conventional oven. The most popular polymer used for these products is PET (polyethylene terephthalate) due to its excellent toughness and chemical inertness both in freezer compartment and in oven use. Some of the available packages include coated paperboard and pressed pulp trays laminated with PET film, crystallised PET, and cross-linked thermoset polyester articles. One of the most recent developments intended for high temperature application is the microwave susceptor which employs a metalized PET film to convert microwave energy to heat. Susceptors are used mainly for pizzas, french fries and microwavable popcorn. For these products, the package is exposed to temperatures between -18 °C and 200 °C (2).

The continuous ownership of microwave ovens by consumers and increased consumption of convenience foods have generated concern among governmental institutions, which are responsible for regulations of materials intended to come in contact with foods and for establishing migration limits for packaging components to foods. There is a large body of information on package components such as monomers, and additives. In contrast, there is little information about the degradation products that may form when plastics are heated to high temperatures. For polyester, some of the migrants already

investigated are the cyclic oligomers (3-5), styrene monomer (6,7), benzene (8), ethylbenzene and benzaldehyde (7), volatiles released by susceptor packaging (9,10) and volatiles liberated from dual-ovenable cookware (11). Data on PET degradation, are mainly related to the kinetics of hydrolytic degradation process (12), or concentrate in techniques to identify PET degradation products at high temperatures (13).

It is important to determine the formation of oligomers and volatile compounds as a function of high temperature, in order to verify if the levels formed of these substances are significant from a migration standpoint. The aim of this work was to examine two typical PET plastics for high temperature applications by study of the formation of oligomers and volatile substances exposing PET films to severe heating conditions.

Experimental

Materials

PET samples were supplied by RHODIA (Rhône Poulenc Group, Brazil). Films were coded as F1010 and F1021 and were of a type designed for roasting bags and for PET/paperboard trays, respectively. Samples were also provided as pellets and were coded as P1032 and P1043. According to the manufacturer, film F1010 was composed of polymer P1032 whereas film F1021 was largely P1032 but with a thin layer of P1043 to confer printability.

Apparatus

- (a) Liquid chromatograph — PYE UNICAM PU 4025 UV detector set at 254 nm with a Rheodyne 20 μ L injection loop; pump Gilson model 302, Gilson dynamic mixer model 811, Gilson manometric module 802 C; Trivector trilab 2000 multi channel chromatography data system coupled to an Apple II computer remote switch module 502 A.
- (b) Liquid chromatograph/mass spectrometer (LC-APCI-MS) — Gilson 231 XL autosampler (50 μ l) (Villiers-le-Bel, France) fitted with a 200 μ l Rheodyne loop, Spectra-Physics SP8800-020 tertiary pump, VG Platform mass spectrometer operated in positive-ion atmospheric-pressure chemical ionisation mode (Fisons Instruments, Manchester, UK), Spectroflow 757 UV detector set at 254 nm (Kratos, Manchester, UK) connected in series between the LC system and the mass spectrometer. VG Platform tuning parameters made on a PET cyclic trimer standard: corona: 3.22 kV, high voltage lens 0 kV, extraction 20 V, focus, 25 V, source temperature 120 °C, APCI probe temperature 600 °C, low mass resolution 14.3, high mass resolution 14.9, ion energy 0.9 V, ion energy ramp 0, and multiplier 650. Mass range: 50 - 1800 daltons using a mixture of polyethylene glycol 300, 600, 1000 and 1540 at a scan time of 5 seconds.
- (c) LC column — octyl bonded silica column Lichrosorb RP8 (100 x 3 mm I.D.) (Chrompack, Millharbour, UK) fitted with a 0.5 μ m pre column filter.
- (d) Nuclear magnetic resonance (NMR) — Bruker spectrometer AC 250 set to 250 MHz.
- (e) Infra Red spectrometer — Perkin Elmer 2050 calibrated with a film of polystyrene.
- (f) Gas chromatograph (GC) — GC 8000 coupled to a MD 800 quadrupole detector (Fisons Instrument, Crawley, UK); analytical column of 60m x 0.25 mm ID coated with polydimethylsiloxane (0.25 μ m) (Restek RTX-1); helium as the carrier gas at 1mL/min; injection port maintained at 250 °C;

column programmed from 40 °C (held 5 minutes), raised at 30°C/ minute to 150 °C and 20 °C/minute to 250 °C (held 10 minutes); injections of 1µL made in split mode (20:1); ionisation for mass spectrometry by electron impact (70 eV) at mass range between 50 and 500 atomic mass units.

Reagents

- (a) LC grade solvents: water, dichloromethane, acetonitrile and methanol - Rathburns (Walkerburn, UK).
- (b) Analytical grade solvents: propan-2-ol, acetone, acetic acid, ethanol, and diethyl ether - Rathburns (Walkerburn, UK).
- (c) Hexafluoropropan-2-ol (HFIP), N, N-dimethyl acetamide, deuterated and all other chemicals - Aldrich Chemical Co. (Gillingham, UK).
- (d) Tenax TA grade of particle size 60-80 mesh - Phase Separations, Clwyd, UK.
- (e) LC mobile phase - Solvent A- water-acetonitrile-acetic acid (85+15+0.5 v/v/v); solvent B- acetonitrile-water (85+15 v/v); gradient elution at 0.64 mL/min: 5 to 60% B in 8 min, 60 to 70% B in 9 min, 100% B for 10 min, from 100 to 5% B in 1 min.

Procedures

PET cyclic trimer

A standard of the cyclic trimer of PET was obtained by extracting PET pellets (10 g) with dichloromethane (200 mL) for 48 hours with shaking at room temperature. The solvent was removed and the residue dissolved in a minimum of HFIP. The cyclic trimer was precipitated by the addition of

acetone (10 mL), filtered and dried. It was confirmed as the cyclic trimer by LC-MS (liquid chromatograph-mass spectrometry) and ^1H NMR (proton nuclear magnetic resonance spectrometry of a cyclic trimer solution at 10 mg/mL in deuteriochloroform containing 0.03% tetramethyl silane). LC analysis indicated a purity of around 92%.

Infrared Analysis

Films were analysed directly by transmission. Pellets were dissolved in HFIP and analysed as a cast film. Samples were scanned between 5200 and 450 cm^{-1} .

Analysis for Metals

Analysis of the plastics for catalyst residues was by microwave-assisted acid digestion followed by inductively-coupled plasma mass spectrometry as described by Fordham et al. (14). Reagent blanks were taken through the entire procedure and used to subtract background spectra. An indium internal standard was added at 100 $\mu\text{g/mL}$ and used to generate semi quantitative, multi-element data based on a response curve produced by a multi-element solution containing 50 $\mu\text{g/L}$ of Mg, Al, Ti, Mn, Co, Ge and Sb.

Heating experiments

PET samples (0.1 to 1.0 g) were heated in sealed vials (24 mL capacity) by immersion in a hot oil bath at 150, 260 and 270 $^{\circ}\text{C}$ for 5, 30 and 60 minutes.

Oligomer analysis

The oligomer content of the samples was determined by dissolution in HFIP/dichloromethane (3+7) and precipitation of the high polymer using acetone (3). Identification of oligomers was carried out by LC/MS for the PET samples heated at 270 °C. Quantification of oligomers was carried out by LC with UV detector at 254 nm.

Volatile analysis of heated PET samples

For the analysis of volatiles evolved by the heated PET samples, a diffusion trapping method using Tenax was employed (15). PET film (1 g) was placed in a headspace vial (24 mL capacity) and Tenax TA (30 mg, contained in a open 2 mL vial) was placed in the headspace vial alongside the film sample. A mixture of internal standards was added (6 µL of a solution containing 1 mg/mL of toluene, 1,4 dichlorobenzene, cyclohexylbenzene, benzophenone and phenyl decane). The vial was sealed with a special septum intended for high temperature use and heated in the oil bath at 260 °C and 270 °C for 60 minutes. The sample was then placed in an oven at 100 °C for 2 days (to allow diffusion trapping on Tenax to occur) and then removed to a freezer overnight prior to further work-up. The Tenax was placed in a small glass column and trapped substances were eluted with 0.5 mL diethyl ether.

Migration Tests¹

Overall migration was carried out according to EC directive 90/128/EEC (16) under conditions of 1 hour at 95 °C (distilled water and 3% w/v acetic acid). Exposure was by total immersion (17,18).

¹ Analytical method described in Annex 1.

For the specific migration tests, simulants were exposed as above, and analysed for the migration of terephthalic acid (TPA), monoethylene glycol (MEG) and diethylene glycol (DEG) according to European prestandard methods (19,20).

Results and Discussion

Infrared analysis

Infrared analysis confirmed the polymer samples (films and pellets) as PET with good library match with authentic PET spectra.

Catalyst residues

The PET samples were analysed for trace metals in order to identify the main catalysts used. Different catalysts were employed for P1032 and P1043 pellets, but films F1010 and F1021 showed similar composition (Table 1). Magnesium, manganese and cobalt, are catalysts used for ester interchange, when dimethyl terephthalate or terephthalic acid reacts with up to a two-fold excess of ethylene glycol, to form low molecular weight oligomers. Antimony is a polymerisation catalyst (21). According to Jaquis *et al*, (21), titanium compounds are not generally used for PET manufacture because of the formation of highly coloured complexes with acetaldehyde by-products. Nevertheless, it was identified in P1043 pellets.

Taking into account the metals identified in the PET films, it can be confirmed that F1021 film is composed mainly of P1032 pellets with a very thin coating of PET composed of P1043 for printing.

Migration Tests

Low migration levels were found for the two PET films (Table 2). All overall migration, were well below the restriction limits established by Directive 90/128/EEC of 10 mg/dm² (60 mg/kg), and by Directive 56/92 MERCOSUL, of 8 mg/dm² (16,22). These results agree with the findings of Ashby (23) who found low overall migration values under all conditions of use of PET. The specific migration of terephthalic acid monomer was also well below the limit of 7.5 mg/kg of food or food simulant established by the European Community and MERCOSUL (16,24) and the highest value seen was just 1.4 mg/dm² with the acetic acid simulant. Similarly, migration of monoethylene glycol and diethylene glycol was less than 3 mg/kg. The combined migration limit on these two glycols is 30 mg/kg in food or food simulants (16,25).

Analysis for Oligomers

The profile of oligomers extracted from PET did not change markedly with heating until conditions of 270°C for 60 minutes were applied. Typical chromatograms of the oligomer distribution before and after heating film F1010 are shown in Figures 1a and 1b, respectively. The analytical recovery of oligomers extraction, using the cyclic trimer as a reference spiked at 15 or 25 mg/kg, was good and averaged 105%.

The peaks in Figure 1 were identified by LC-MS with an APcI (atmospheric pressure chemical ionisation mode) interface. As is typical for chemical ionisation, the spectra were characterized by intense pseudo-molecular ions with few fragment ions of significant magnitude. This analysis revealed two series of oligomers²; the first with MEG + TPA (TPA_nMEG_n) and the second series with one MEG monomer replaced by a DEG unit (TPA_nMEG_{n-1}) (26).

² Structures of PET oligomers and their mass spectra are described in Annexes 2, 6 and 7, respectively.

Change in oligomer distribution

Figures 2 and 3 show the change in oligomer profile brought about by heating the PET samples. From Figure 2, it can be seen that the profile of cyclic oligomers TPA_nMEG_n in film F1010 was rather constant even after heating up to 260 °C. this temperature corresponds to the melting point for the samples (data provided by the manufacturer). Almost identical profiles were seen for film F1021 (data not shown). In contrast, the non-cyclic oligomers tentatively identified as $\text{TPA}_2\text{MEG}_1\text{DEG}_1$, $\text{TPA}_3\text{MEG}_2\text{DEG}_1$ and $\text{TPA}_4\text{MEG}_3\text{DEG}_1$ showed a marked increase in abundance on heating (Figure 3). These oligomers containing one DEG unit generally eluted on the leading edge of “all-MEG” oligomers and quantification was difficult. Nevertheless it was clear that the open chain oligomers were the main products of PET degradation with 5- up to 20- fold increases in concentration. Heating time was an important factor and the open trimer in F1010 film increased 5- fold on heating at 260 °C for 5 minutes, 9- fold after 30 minutes and 16- fold after 60 minutes. At 270 °C for 30 minutes and 60 minutes the increase was 9- and 17- fold respectively (Figure 3). Taking into account that the concentration of cyclic trimer, tetramer, pentamer and hexamer remained stable at 260 °C and 270 °C, the profiles observed suggest that formation of the open-chain oligomers comes from breakdown of the main polymer chains and that degradation can start at temperatures close to 260 °C which is just below the melting point of the polymer.

Formation of volatiles

Figure 4 shows a representative chromatogram of volatiles released when the PET films were heated at 260 °C/60 minutes. Among the compounds identified were p-xylene, benzaldehyde, butylbenzoate, 2,4-dimethylpropylbenzoate, diethylterephthalate and methylvinylterephthalate.

According to Peters *et al* (27), during degradation process of PET there is a change in functional group concentration with an increase in carboxyl groups and a decrease in hydroxyl groups. When all the hydroxyl end groups are removed, anhydride formation occurs. It has been proposed by the authors that benzoic acid and vinyl benzoate could be produced from a simple repeat segment. In addition, vinyl benzoate may decompose further to yield benzoic acid and acetophenone. Other substances could also be produced as terephthalic acids, acetaldehyde, acid anhydrides, benzene, ethylene dibenzoate, acetylene, carbon monoxide and dioxide through decomposition of the repeat unit in the chain (2-benzoyloxyethyl terephthalate). The authors suggested that degradation occurs primarily via scission of the main chain in a random manner to yield carboxyl end groups and a vinyl product which can combine to form an ethylidene product which decomposes further. Acetaldehyde was detected by the authors at 288 °C and the other substances at 310 °C and above.

Kinoshita *et al* (13), used thermogravimetric analysis coupled to infrared technique to identify possible pyrolysis compounds of PET, obtained at temperatures between 350 °C and 600 °C. Benzoic acid and carbon dioxide were the main compounds identified, followed by carbon monoxide and benzoic acid derivatives. The author suggested that ether and ethylene linkages are cleaved during thermal degradation of PET. Data obtained at 400 °C and 500 °C showed the presence of dimethyl phthalate, diethyl terephthalate and alkyl vinyl esters.

Acetaldehyde and benzene were not detected in the present work. Some of the other substances reported by Peters *et al* (27) and Kinoshita *et al* (13), were identified in the present work, even though lower temperatures were employed, in relation to those used by the quoted authors.

Conclusions

The obtained results suggest that some degradation of PET can start at temperatures close to the melting point of the plastic (260 °C), with release of volatile substances and an increase in low molecular weight oligomers concentration. Heating to the melting point represents a self-limiting abuse situation and the data suggest that PET has good thermal stability and is well suited for high temperature applications in contact with food.

Acknowledgments

The authors acknowledge Rhodia - Rhône Poulenc Group for supplying PET samples. Maria Teresa de A. Freire is grateful for the fellowship from “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico” - CNPq, Brazil, and “Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” - CAPES.

References

- (1) Wallis, G. (1993) Perspectivas do mercado de embalagens no Brasil. In: I APRI, *8th World Conference on Packaging*, 48-77, 20-23 June, São Paulo, Brasil.
- (2) Woods, K.D. (1991) in *Food and Packaging Interactions II*, Eds. Risch, S.J. and Hotchkiss, J.H., ACS Symposium Series, vol. 473, publ. American chemical society, Washington DC, 111-117.
- (3) Begley, T.H.; Hollifield H. (1989) *Journal of Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 468-470.
- (4) Begley, T.H.; Denninson, J. L.; Hollifield, H.C. (1990) *Food Additives And Contaminants*, **7**, 797-803.
- (5) Begley, T.H.; Hollifield, H.C. (1990) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **38**, 145- 148.

-
- (6) Jickells, S.M.; Gancedo, P.; Nerin, C.; Castle, L. & Gilbert, J. (1993) *Food Additives And Contaminants*, **10**, 567-573.
- (7) Gramshaw, J.W. & Vandenburg, H.J. (1995) *Food Additives and Contaminants*, **12**, 223-234.
- (8) Jickells, S.M.; Crews, C.; Castle, L. & Gilbert, J. (1990) *Food Additives And Contaminants*, **7**, 197-205.
- (9) HOLLIFIELD, H.C., Food and Drug Administration Studies of high temperature food packaging, 1991. Food and Packaging Interactions II, Eds. Risch, S.J. and Hotchkiss, J.H., *ACS Symposium Series*, vol. **473**, publ. American chemical society, Washington DC, 22-36.
- (10) Risch, S.J.; Heikkila, K. & Williams, R. (1991) in *Food and packaging interactions II*, Eds. Risch, S.J. and Hotchkiss, J.H., *ACS Symposium Series*, vol. **473**, publ. American Chemical Society, Washington DC, 2-10.
- (11) Gramshaw, J.W.; Vandenburg, H.J.; Lakin, R.A. (1995) *Food Additives And Contaminants*, **12**, 211-222.
- (12) Campanelli, J.R.; Kamal, M.R. & Cooper, D.G. (1993) *Journal of Applied Polymer Science*, **48**, 443-451.
- (13) Kinoshita, R.; Teramoto, Y.; Nakano, T. & Yoshida, H. (1992) *Journal of Thermal Analysis*, **38**, 1891-1900.
- (14) Fordham, P.J., Gramshaw, J.W., Castle, L., Crews, H.M., Thompson, D., Parry, S.J. & Mccurdy, E. (1995) *Journal of Atomic Spectrometry*, **10**, 303-309.
- (15) Booker, J.L. & Friese, M.A. (1989) *Food Technology*, **43**, 110-118.

- (16) EEC, 1990, Commission Directive 90/128/EEC of 23 February 1990 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Communities* **L349**, 26-47.
- (17) EEC, 1982, Council Directive 82/711/EEC laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of the European Communities* **L297**, 26-30.
- (18) EEC, 1985, Council Directive 85/572/EEC 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. *Official Journal of the European Communities* **L372**, 14-21.
- (19) CEN, 1994, European Committee for Standardisation. Draft European Prestandard: Methods of test for plastic materials and articles in contact with foodstuffs - Methods of test for the determination of terephthalic acid in food simulants.
- (20) CEN, 1996, European Committee for Standardisation. CEN/TC194/SC1/WG2/N98. Materials and articles in contact with foodstuffs. Part 7. Determination of monoethylene glycol and diethylene glycol in food simulants. last version. ENV XXX-7.
- (21) Jaquis, D.B.G., Borman, W.F.H. & Campbell, R.W. (1980) Polyesters, Thermoplastic - in - Kirk, R.E. Othmer, D.F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, John Wiley & Sons, vol. 18, New York, p. 531-574.
- (22) MERCOSUL Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contacto com alimentos. Resolução 56/92 do Grupo Mercado Comum, Montevideo, 1992.
- (23) Ashby, R. (1988) *Food Additives and Contaminants*, **5**, 485-492.

-
- (24) **MERCOSUL** Determinação da migração específica ácido tereftálico em embalagens e equipamentos de polietileno tereftalato destinados a entrar em contato com alimentos. Resolução 94/94 do Grupo Mercado Comum, Montevideo, 1994.
- (25) **MERCOSUL** Determinação da migração específica etileno glicol (EG) e dietilenoglicol (DEG) em embalagens e equipamentos de polietileno tereftalato destinados a entrar em contato com alimentos. Resolução 11/95 do Grupo Mercado Comum, Montevideo, 1995.
- (26) Barnes, K.A., Damant, A.P., Startin, J.R. & Castle, L. (1995) *Journal of Chromatography, A*, **712**, 191-199.
- (27) Peters, R.H. & Still, R.H. (1979) *Applied Fibre Science*, **2**, 355-373.

Table 1- Catalysts present in PET samples (mg/kg)

Sample	Mg	Al	Ti	Mn	Co	Ge	Sb
F1010 film	35	10	2	nd ^(a)	nd ^(a)	nd ^(a)	320
F1021 film	50	15	2	1	2	nd ^(a)	320
P1032 pellets	35	1	1	nd ^(a)	nd ^(a)	nd ^(a)	420
P1043 pellets	nd ^(a)	nd ^(a)	75	55	100	nd ^(a)	nd ^(a)

nd = none detected

(a) Detection limits: Mg = 6 mg/kg, Al = 4 mg/kg, Mn 0.07 mg/kg, Co = 0.04 mg/kg, Ge = 1 mg/kg,

Sb = 0.09 mg/kg (14)

Table 2- Migration results for PET films

Sample	Simulant	Overall Migration (mg / dm ²) / (s _A)	TPA migration (mg / L)	MEG + DEG migration (mg / L)
10.10	water	< 0.1 / (0.058)	< 0.8	< 3.0
10.10	15% (v/v) ethanol solution	0.2 / (0.058)	< 0.8	< 3.0
10.10	3% (w/v) acetic acid solution	1.4 / (0.25)	< 0.8	nt
10.21	water	0.2 / (0.1)	< 0.8	< 3.0
10.21	15% (v/v) ethanol solution	0.2 / (0.1)	< 0.8	< 3.0
10.21	3% (w/v) acetic acid solution	1.3 / (0.26)	< 0.8	nt

(s_A) = absolute standard deviation

TPA = terephthalic acid, MEG = ethylene glycol, DEG = diethylene glycol

Heating conditions: 95°C for 60 minutes or at 90°C for ethanol solution.

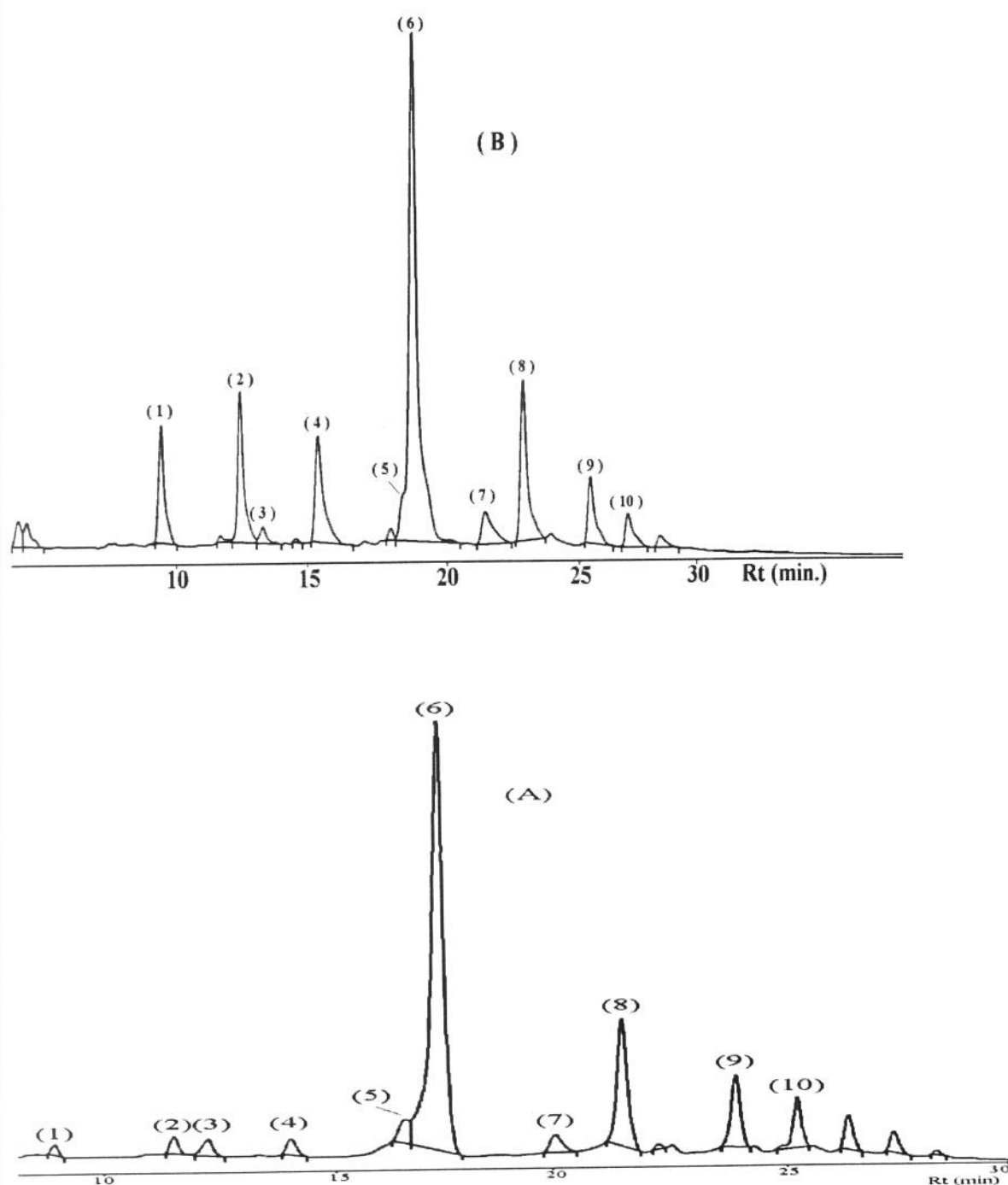


Figure 1- Typical chromatograms obtained for PET samples. (A) not heated, (B) heated PET. (1) Second series opened dimer, (2) second series opened trimer, (3) second series cyclic dimer, (4) second series opened tetramer, (5) second series cyclic trimer, (6) cyclic trimer, (7) second series cyclic tetramer, (8) cyclic tetramer, (9) cyclic pentamer, (10) cyclic hexamer.

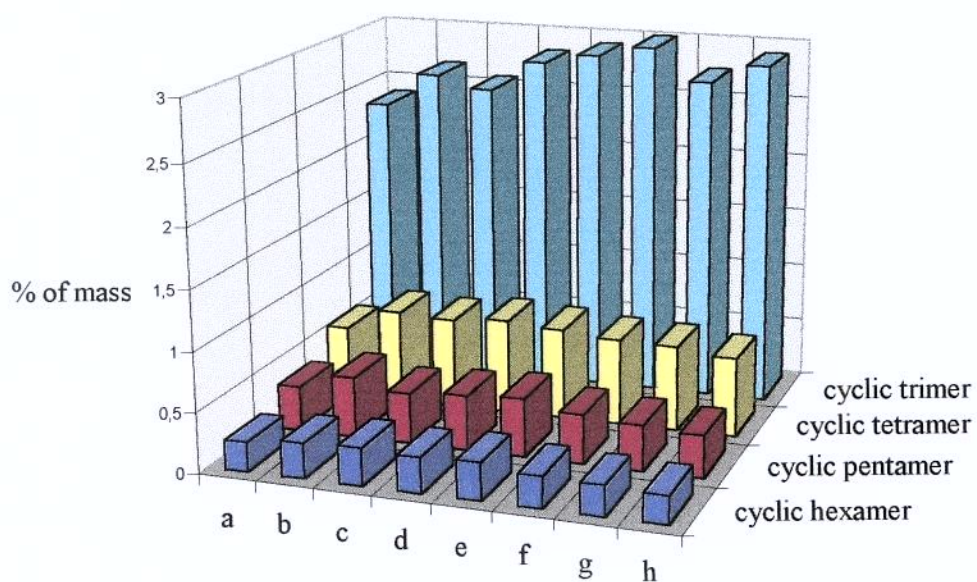


Figure 2- High temperature effect on the first series oligomers from F1010 PET film. (a) not heated, (b) 150 °C/30 min, (c) 150 °C/60 min, (d) 260 °C/5 min, (e) 260 °C/30 min, (f) 260 °C/60 min, (g) 270 °C/30 min, (h) 270 °C/60 min.

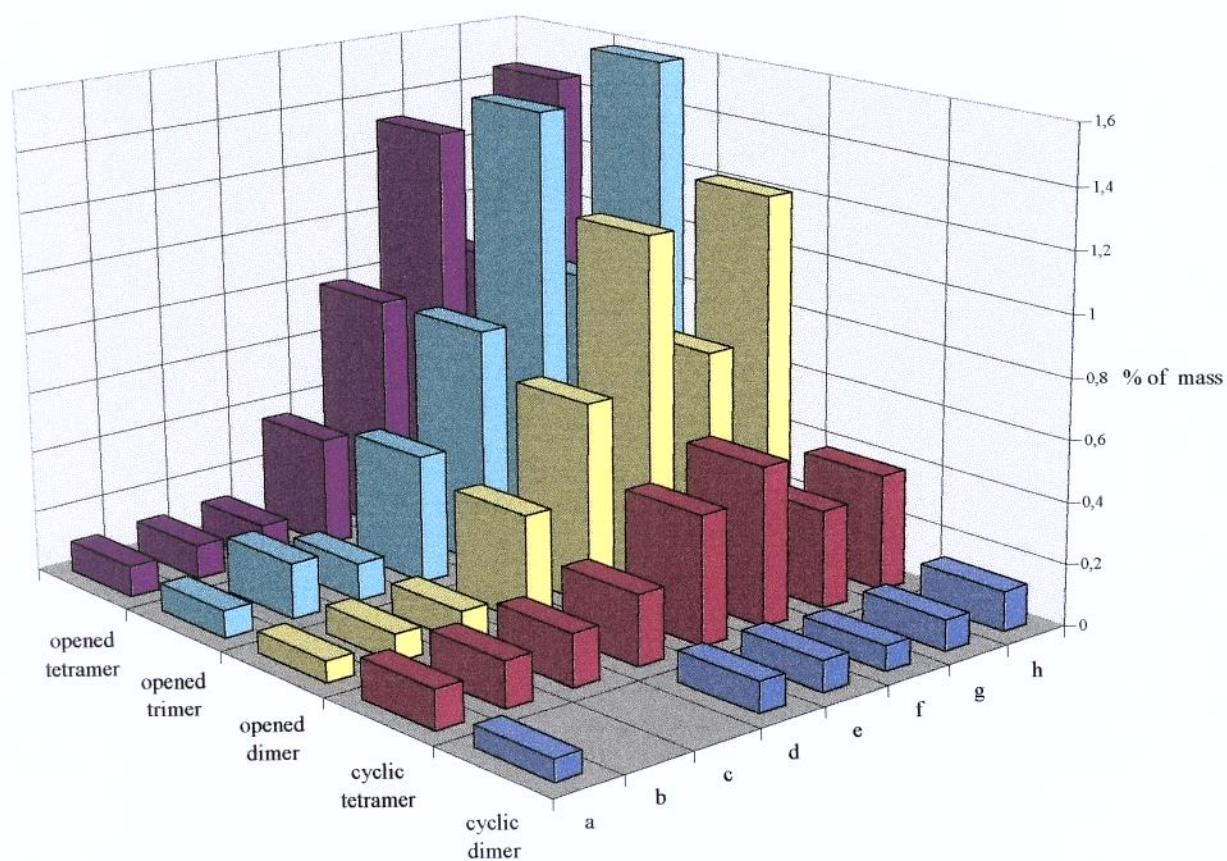


Figure 3- High temperature effect on the second series oligomers from F1010 PET film. (a) not heated, (b) 150 °C/30 min, (c) 150 °C/60 min, (d) 260 °C/5 min, (e) 260 °C/30 min, (f) 260 °C/60 min, (g) 270 °C/30 min, (h) 270 °C/60 min.

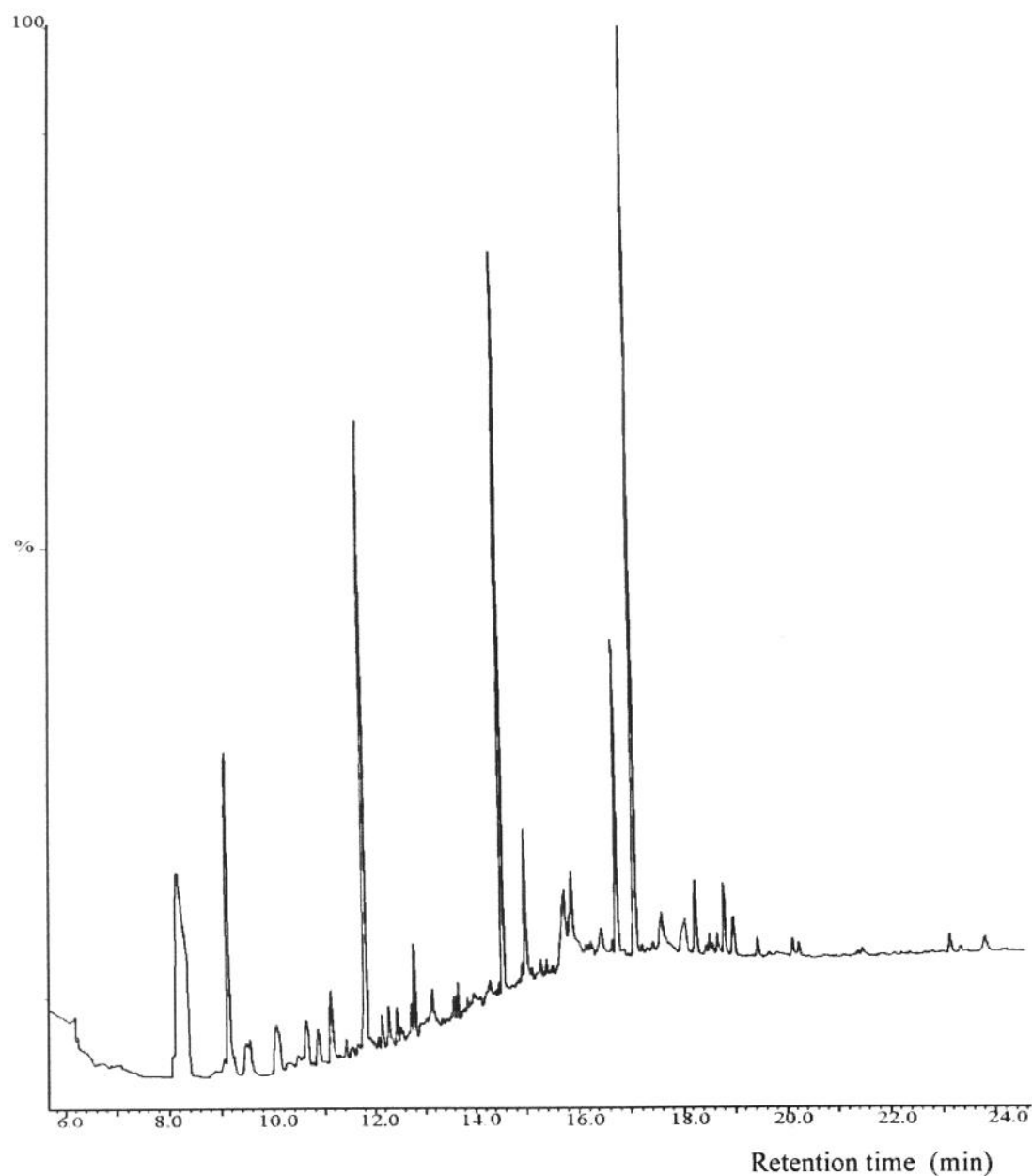


Figure 4- Chromatogram obtained by GC/MS for the PET film F1021 heated at 270°C. Column: 100% polydimethylsiloxane (0,25 df, 60 m x 0,25 I.D). p-xylene: rt = 10.1 min; benzaldehyde: rt = 11.1 min; butyl benzoate: rt = 15.4 min; 2,4 dimethyl propyl benzoate: rt = 16.4 min; methyl vinyl terephthalata: rt = 17.4 min; diethyl terephthalate: rt = 19.0 min.

CAPÍTULO 5

ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMBALAGENS DE POLIETILENO TEREFALATO (PET): DETERMINAÇÃO DE OLIGÔMEROS

TRABALHO A SER SUBMETIDO À REVISTA: POLÍMEROS CIÊNCIA E
TECNOLOGIA

ESTABILIDADE TÉRMICA DE EMBALAGENS DE POLIETILENO TEREFALATO (PET): DETERMINAÇÃO DE OLIGÔMEROS

Maria Teresa de A. Freire¹, Felix G. R. Reyes & Laurence Castle

Resumo: Embalagens plásticas para alimentos contendo polietileno tereftalato (PET) foram submetidas a diversas condições de aquecimento (120, 150 e 230 °C, durante 50 minutos). Oligômeros foram identificados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE/EM) e quantificados por CLAE com detector UV e usados como parâmetro de avaliação da estabilidade térmica do PET. Pequenas variações foram verificadas na distribuição dos oligômeros unicamente nas amostras aquecidas a 230 °C, o que sugere estabilidade térmica do PET nas condições de aquecimento utilizadas. Os resultados obtidos indicam que o uso do polímero é adequado para utilização como material de embalagem para alimentos a serem aquecidos em fornos convencionais ou de microondas.

Palavras-chave: polietileno tereftalato, embalagem, migração, estabilidade térmica

¹ **Maria T. de A. Freire e Felix G. R. Reyes**, Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Caixa postal 6121, CEP 13081-970, Campinas, SP. **Laurence Castle**, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Science Laboratory, Colney Lane, Norwich NR4 7UQ, United Kingdom

Introdução

O polietileno tereftalato (PET) tem sido, nos últimos anos, largamente utilizado como material de embalagem para alimentos. O PET é utilizado tanto na forma de garrafas para bebidas carbonatadas, bebidas alcoólicas e óleos vegetais, como na forma de filme simples ou laminado com outros materiais para os mais variados tipos de produtos alimentícios. O sucesso da aplicação do PET deve-se às suas propriedades físico-mecânicas, como rigidez, brilho, estabilidade térmica, estabilidade à luz, assim como propriedades de barreira a gases [1,2].

Uma das mais recentes aplicações do PET, encontra-se no mercado de produtos de conveniência, especialmente refeições semi-prontas, onde a embalagem é retirada do congelador e aquecida diretamente em forno convencional ou de microondas [3]. Para esta aplicação específica, a embalagem pode ser exposta a temperaturas que variam entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1,4,5]. Dados da literatura apontam que embalagens de cartão laminadas com PET suportam temperaturas de 220°C por um período de até 35 minutos, tempo suficiente para que uma refeição esteja totalmente aquecida [5].

Características de crocância e escurecimento, desejáveis para alguns produtos alimentícios, na maioria das vezes, não são obtidas em fornos de microondas. Com o propósito de superar esta deficiência na utilização do forno de microondas, introduziu-se no mercado o “susceptor”, que é um material basicamente formado de PET metalizado com alumínio [3,6,7]. Este material transforma a energia proveniente da radiação microondas em calor, causando desidratação superficial do alimento, produzindo crocância e escurecimento [6]. As principais embalagens encontradas no mercado que utilizam “susceptors” destinam-se a pizza, pipoca e batatas fritas [8].

Paralelamente à tendência do crescimento da utilização de artigos plásticos para contato com alimentos, surge a necessidade de um reaproveitamento, economicamente viável, com o propósito de evitar o acúmulo destes materiais no ambiente [2,9,10,11,12]. A maior barreira para a utilização

de plásticos reciclados para contato com alimentos está diretamente relacionada com a proteção do consumidor, que pode estar sujeito à exposição de substâncias tóxicas devido a processos de migração de componentes das embalagens para os alimentos. Tais contaminantes, em materiais reciclados, podem ter origem da remoção incompleta de resíduos de alimentos, bem como do mau uso da embalagem por parte do consumidor antes da realização da reciclagem. Além disso, contaminantes podem ser formados durante o processo de reciclagem, como resultado da degradação térmica tanto do material de embalagem, como de aditivos incorporados ao mesmo [13].

Estudos sobre a estabilidade térmica do PET indicam a formação de ésteres vinílicos e de grupos carboxílicos terminais como produtos de degradação [14,15]. Outras consequências da degradação observadas incluem descoloração, formação de substâncias voláteis (acetaldeído e dióxido de carbono, principalmente), formação de anidridos, de ácido tereftálico e de oligômeros [14,15]. A presença de resíduos de catalisadores, bem como ligações de dietileno glicol ao longo dos grupos carboxila terminais influenciam a taxa e processo da degradação do PET [14].

Tendo em vista a importância da aplicação do polietileno tereftalato como material de embalagem para produtos alimentícios submetidos a altas temperaturas, este trabalho teve por objetivo avaliar a estabilidade térmica do polímero através do estudo dos oligômeros.

Material e Métodos

Material

Embalagens de PET foram coletadas no mercado consumidor de Campinas, SP, Brasil e em Norwich, Reino Unido. As amostras incluíram garrafas de PET, “roasting bags”, “susceptor”,

bandejas de papel cartão revestidas com PET e laminados de PET com estrutura básica de PET/PEBD².

Solventes grau HPLC (água, cloreto de metileno, acetonitrila e metanol) e solventes grau analítico (ácido acético) foram obtidos de Rathburns (Walkerburn, UK). Hexafluoropropan-2-ol (HFIP), N,N-dimetil acetamida e todos os outros produtos químicos utilizados foram obtidos de Aldrich Chemical Co. (Gillingham, UK).

Condições de Teste

As amostras de PET foram submetidas a altas temperaturas de acordo com as condições descritas na Tabela 1. Bandejas, filmes multi-camada delaminados manualmente e “roasting bags” foram consideradas embalagens para utilização em temperaturas máximas encontradas em fornos convencionais e de microondas [1,4,5]. Laminados que tiveram suas camadas removidas com solvente foram aquecidas em temperaturas abaixo do ponto de fusão do PEBD. Garrafas foram aquecidas em temperaturas acima do ponto de ebulição da água, tomando-se por hipótese esta condição como aplicável em etapas de lavagem e secagem do polímero em processos de reciclagem secundária de materiais plásticos.

TABELA 1- Condições de aquecimento para amostras de PET

Amostra	T (°C)	Tempo (min)
Filmes multi-camadas delaminados com solvente	120	50
Garrafas	150	50
“Roasting bags”	230	50
Filmes multi-camadas delaminados manualmente	230	50
Bandejas delaminadas	230	50

² PEBD = polietileno de baixa densidade

Análise de Oligômeros

O trímero cíclico foi extraído de pellets de PET, conforme metodologia descrita por Freire *et al* [16], para posterior utilização como padrão externo na quantificação de oligômeros.

A extração dos oligômeros foi realizada dissolvendo-se 0,1g de PET em 10 mL de HFIP/cloreto de metileno (3:7 v/v) e precipitando-se o polímero de alta massa molecular em acetona. Os solventes foram evaporados e o resíduo diluído em N, N dimetil acetamida [17]. A identificação dos oligômeros foi realizada através de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (espectro de massas Fisons Instruments, Manchester, UK e detector UV Spectroflow (254 nm) - Kratos, Manchester, UK), conforme descrito por Freire *et al* [16]. Para a quantificação por CLAE (injetor tipo Rheodyne (20 µL), cromatógrafo PYE UNICAM PU 4025 e) com detecção por UV (254 nm), utilizou-se uma coluna Hichrom S5 C8 (250 x 4,6 mm). Utilizou-se eluição por gradiente com solvente A composto de água-acetonitrila-ácido acético (85:15:0,25 v/v/v) e solvente B composto de acetonitrila-água (85:15 v/v). Utilizou-se programação linear com fluxo de 1,5 mL/min: de 5 a 60% de B em 8 min, de 60 a 70% de B em 9 min, 100% de B por 10 min, de 100 a 5% de B em 1 min [17].

Resultados e Discussão

Em todas as amostras de PET foi verificada a presença de oligômeros cíclicos de primeira e segunda série, bem como de oligômeros alicíclicos da segunda série. Na Figura 1 é apresentado um cromatograma típico da separação dos mesmos. Para todas as amostras, o trímero cíclico foi o oligômero predominante, seguido pelo tetrâmero, pentâmero e hexâmero. Concentrações menores de oligômeros alicíclicos da segunda série também foram quantificados (dímero a tetrâmero). Os oligômeros de segunda série apresentam um acréscimo de 44 unidades de massa em relação aos respectivos oligômeros da primeira série, resultante da substituição de uma molécula de etileno

glicol (MEG) por uma molécula de dietileno glicol (DEG). “Roasting bags” apresentaram a maior concentração de trímero cíclico comparada às demais categorias de amostras analisadas.

Diferenças na concentração total de oligômeros, verificadas em amostras de mesma categoria (Tabela 2), podem ser consequência dos processos diferentes de produção do polímero, bem como a diferenças no processo de transformação da resina de PET.

A Figura 2 mostra a distribuição dos oligômeros em garrafas de PET antes e após aquecimento a 150 °C. Verificou-se que não houve diferença significativa ($p < 0,05$), na concentração de oligômeros totais nas garrafas aquecidas a 150 °C em relação à concentração inicialmente presente nestas amostras (Tabela 2). Estes resultados indicam que o PET é estável

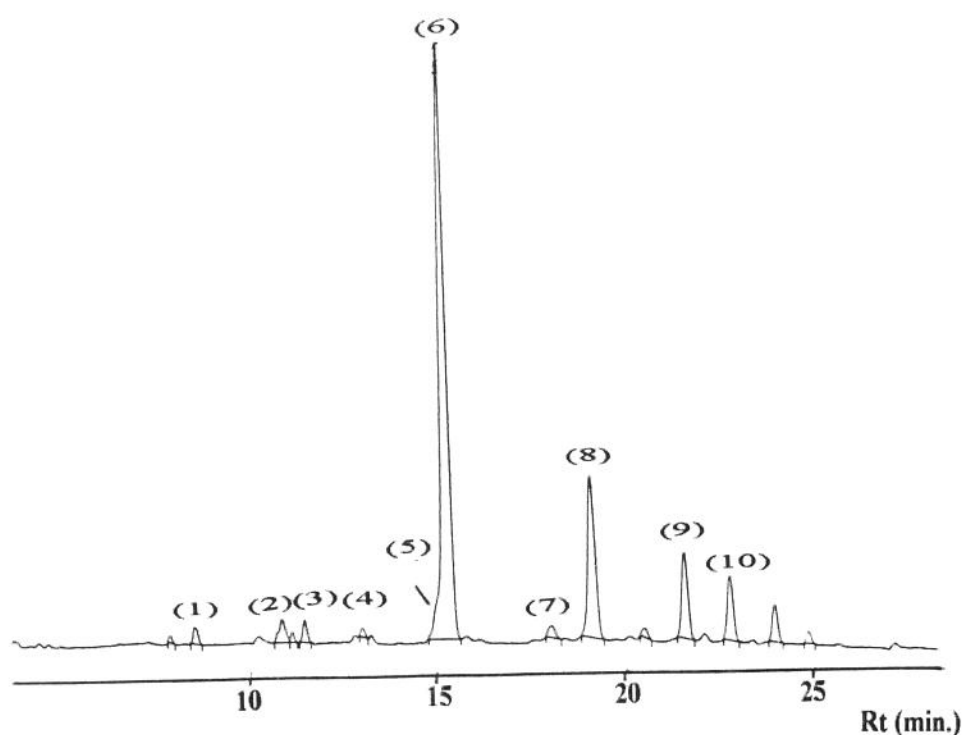


Figura 1- Cromatograma típico da separação de oligômeros do PET por CLAE. (1) dímero de cadeia aberta da segunda série, (2) trímero de cadeia aberta da segunda série, (3) dímero cíclico da segunda série, (4) tetrâmero de cadeia aberta da segunda série, (5) trímero cíclico da segunda série, (6) trímero cíclico, (7) tetrâmero cíclico da segunda série, (8) tetrâmero cíclico, (9) pentâmero cíclico, (10) hexâmero cíclico.

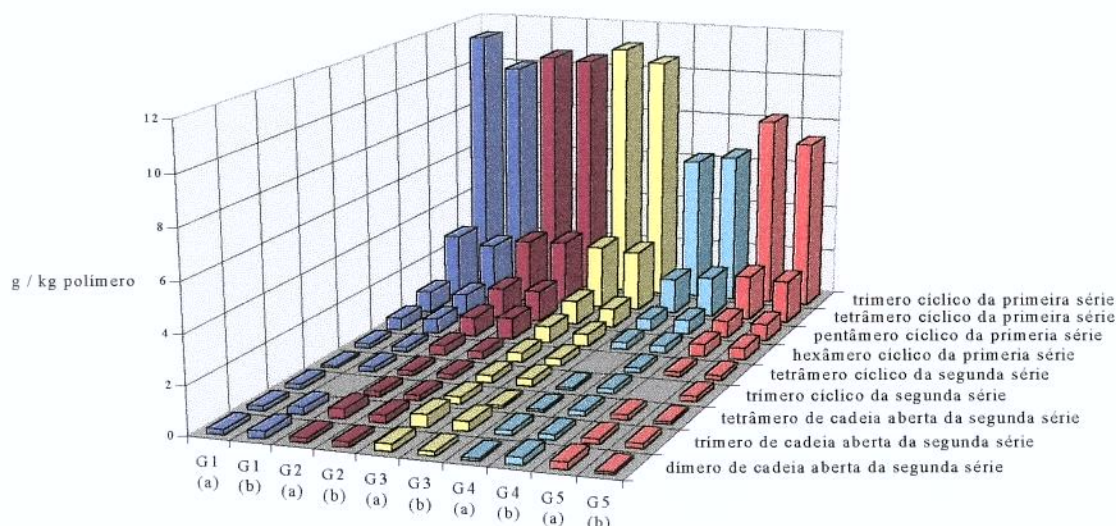


Figura 2- Efeito da temperatura na distribuição de oligômeros para amostras garrafas de PET (G1a G5). (a): amostra não aquecida, (b) aquecimento a 150 °C/50 minutos.

nessa condição de aquecimento. Esta é uma informação importante para aspectos de reciclagem secundária, onde o PET é moído, lavado e submetido a processo de secagem [13], onde temperaturas de 135° a 180°C podem ser utilizadas visando que o conteúdo de umidade atinja valores iguais ou inferiores a 0,002% [18]. Quando a umidade é superior a 0,02%, as propriedades físicas do PET podem ser alteradas se especialmente a viscosidade intrínseca que pode ser seriamente reduzida durante o processo de extrusão [18].

Na Figura 3 estão apresentados os resultados relativos ao efeito do aquecimento, a 120 °C, sobre os oligômeros de PET extraídos de filmes multi-camadas. Verificou-se que não houve diferença significativa ($p < 0,05$), na concentração de oligômeros totais nos laminados de PET aquecidos a 120 °C, em relação à concentração inicialmente presente nestas amostras, confirmando a boa estabilidade do PET a temperaturas inferiores a 150 °C (Tabela 2).

Tabela 2- Concentração dos oligômeros totais (g/kg) para amostras de PET antes e após aquecimento a diferentes temperaturas, durante 50 minutos.

Amostra	T (°C)	Valor médio ^a (s _A) ^b	
		antes do aquecimento	após aquecimento
<i>Garrafas</i>			
G1	150	17,0 (1,5)	14,6 (1,1)
G2	150	17,0 (1,1)	16,4 (1,4)
G3	150	16,7 (1,0)	15,6 (0,3)
G4	150	8,8 (0,3)	9,5 (0,6)
G5	150	11,7 (1,0)	10,9 (0,3)
<i>Filmes multi-camadas</i>			
L1 - PET/imp./met./adesivo/PEBD pigm.	120	18,7 (0,6)	17,3 (0,4)
L2 - PET/imp./met./adesivo/PEBD	120	21,5 (1,6)	21,1 (1,1)
L3 - PET/imp./met./PEBD pigm.	120	18,0 (1,0)	18,8 (0,5)
L4 - verniz/imp./PET/met./adesivo/PEBD	120	14,7 (1,9)	13,9 (1,1)
DL1 - Cartão/adesivo/PET	230	20,8 (1,7)	18,9 (1,0)
DL2 - PET/adesivo/alumínio/PEBD	230	21,7 (3,2)	23,3 (1,8)
DL3 - Cartão/adesivo/PET	230	11,2 (0,8)	17,8 (0,1)
<i>Roasting bags</i>			
RB1	230	24,0 (0,6)	30,4 (3,0)
RB2	230	23,7 (0,7)	33,2 (0,9)
RB3	230	30,4 (1,4)	32,6 (3,7)
RB4	230	27,6 (1,9)	27,1 (3,0)
<i>Susceptor</i>			
S1	230	22,9 (0,9)	30,2 (2,8)

(a) Valor médio de 4 determinações, (b) s_A = estimativa de desvio padrão absoluto.

O efeito do aquecimento, a 230 °C, sobre os oligômeros do PET para bandejas, filmes delaminados, “roasting bags” e “susceptors” está apresentado nas Figuras 4 e 5. A esta temperatura verificou-se alteração no nível de oligômeros, sendo que a maior contribuição para esta alteração foi o aumento de concentração do dímero, trímero e tetrâmero alicíclicos da segunda série. Verificou-se diferença significativa ($p < 0,05$), entre os oligômeros totais determinados antes e após o aquecimento em uma das amostras delaminadas (DL3), duas de “roasting bags” (RB1, RB2), e no ‘susceptor’ (S1) (Tabela 2). Estes resultados sugerem a ocorrência de degradação térmica, com depolimerização da cadeia principal do polímero, para estas amostras. A diminuição na concentração do pentâmero e hexâmero cíclicos observada nas amostras aquecidas a 230 °C sugere ainda, degradação dos oligômeros cíclicos inicialmente presentes.

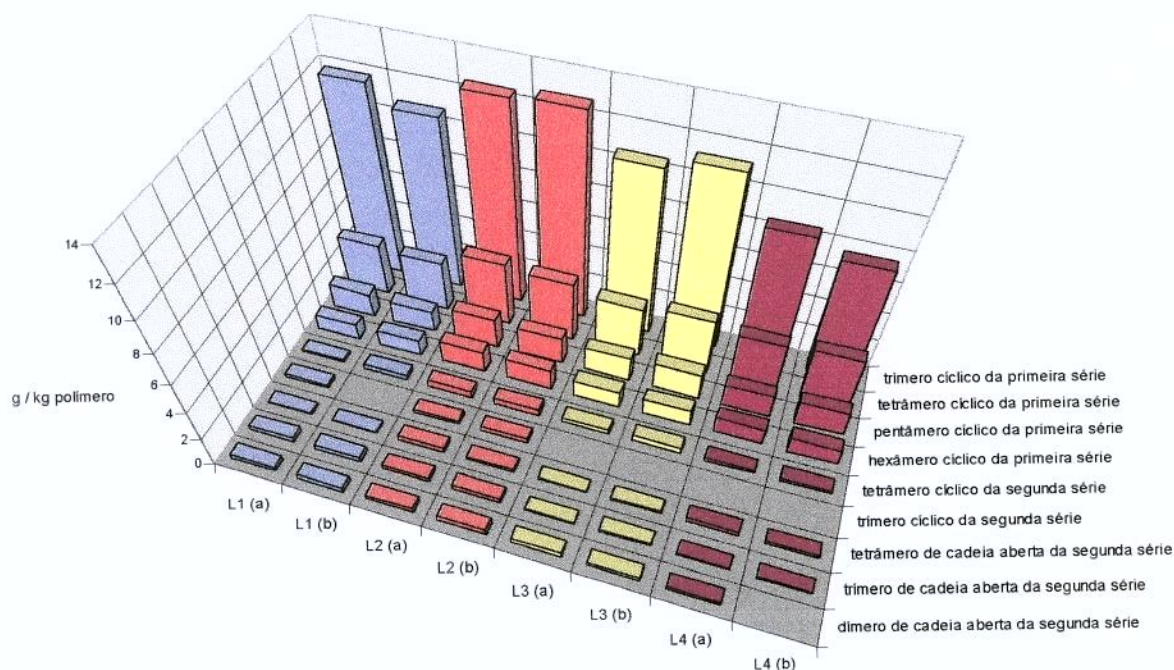


Figura 3- Efeito da temperatura na distribuição de oligômeros de filmes multi- camadas de PET (L1 a L4). (a): amostra não aquecida, (b) aquecimento a 120 °C/50 min.

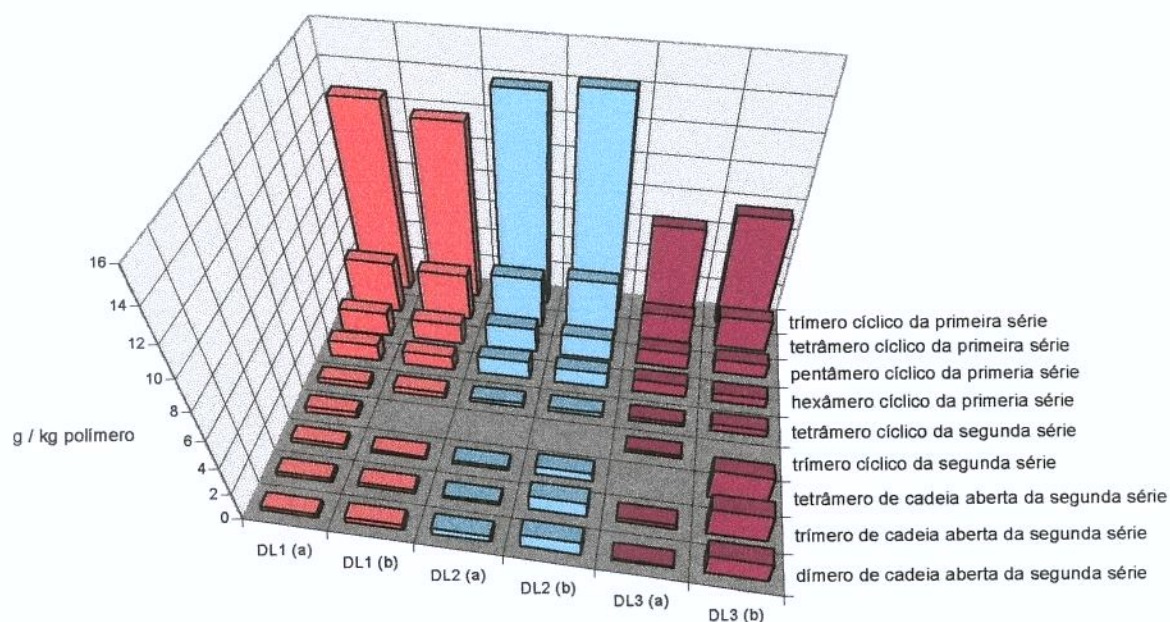


Figura 4- Efeito da temperatura na distribuição de oligômeros de filmes multi-camadas delaminados de PET (DL1 a DL3). (a): amostra não aquecida, (b) aquecimento a 230°C/50 min.

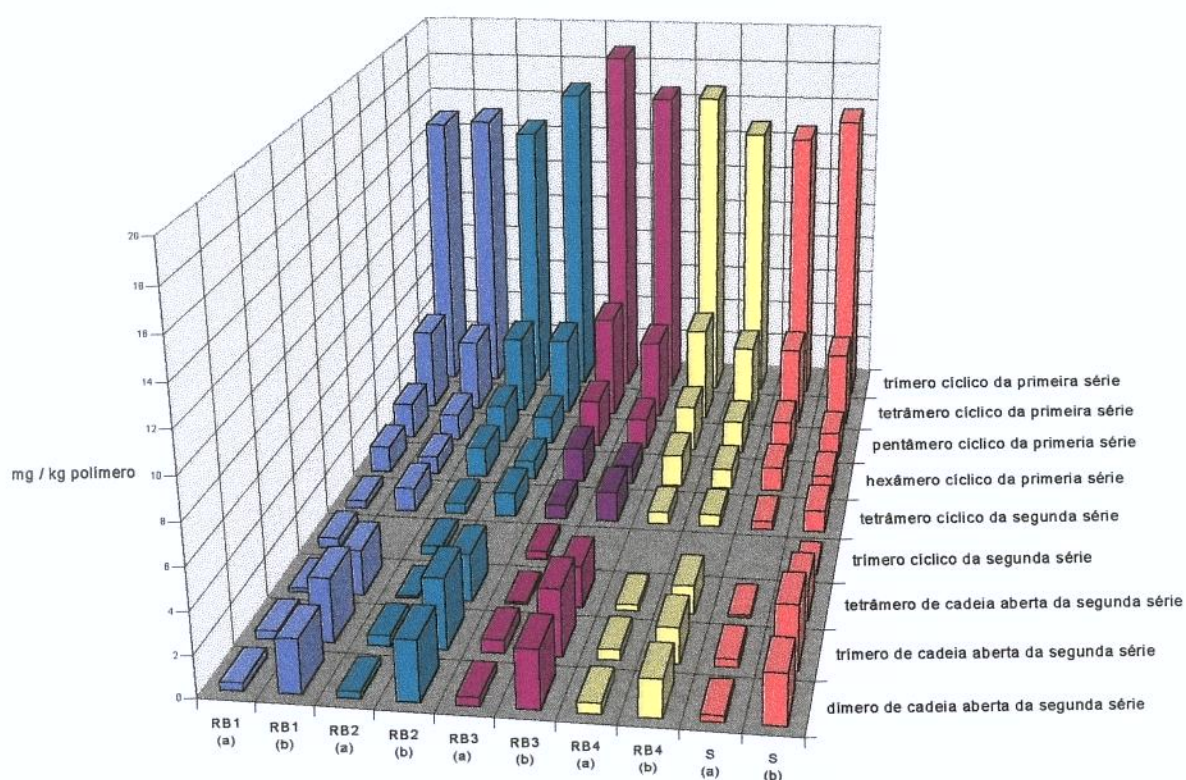


Figura 5- Efeito da temperatura na distribuição de oligômeros em amostras de “roasting bags” (RB1 a RB4) e susceptor (S): amostra não aquecida, (b) aquecimento a 230°C/50 min.

A formação de oligômeros ocorre durante o processo de polimerização do PET [19] e tem-se comprovado que a concentração destas substâncias aumenta durante o processo de extrusão [14].

O mecanismo pelo qual ocorre o aumento na formação de oligômeros cíclicos durante o processo de degradação oxidativa do PET, ainda não é esclarecido. Entretanto, tem sido associado à depolimerização aleatória da cadeia principal por mecanismo de radicais livres [24].

Conclusão

Os resultados obtidos sugerem que o PET é estável quando aquecido a temperaturas abaixo de 230 °C, durante 50 minutos, o que indica que embalagens de PET são adequadas para aquecimento de alimentos em fornos convencionais e de microondas (220 °C). A estabilidade apresentada pelo PET, em relação à composição de oligômeros, quando aquecido a altas temperaturas sugere ainda, que o polímero é adequado para reutilização em processos de reciclagem secundária.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq”, Brasil e à “Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior” - CAPES, Brasil, pela Bolsa de Estudos concedida à Maria Teresa de A. Freire.

Referências Bibliográficas

- 1- Goddard, K. - The potential of PET. Food Manufacture, September, 22-25, (1986).
- 2- Holton, E.E., Asp, E.H. & Zottola, E.A. -, Food packaging trends in the 1990s: A consumer and environmental update. Cereal Foods World, 40 (7), 491-493, (1995).
- 3- Anon - The technology behind ready to eat foods. Food Engineering International, 16 (1), 38-421 (1991).

-
- 4- Goddard, R. - (a) Packaging for the microwave. Food Manufacture, November, 29-33 (1986).
 - 5- Honnor, R. - Board benefits. Food Processing, UK, February, 57 (2), 33, 34, 37, (1988).
 - 6- Rubbright, H.A. - Packaging for microwave foods. Cereal Foods World, 35 (9), 927-930, (1990).
 - 7- Poindexter, K. - Innovations in paperboard packaging. Cereal Foods World, 40 (7), 479-481, (1995).
 - 8- Sheridan, L.A. - New wave plastic packaging. Microwave World, 8 (4), 5-9, (1987).
 - 9- Anon - Packaging waste management. Food Technology, 44 (7), 98-101, (1990).
 - 10- Sloan, A.E. - Consumers, the environment, and the food industry. Food Technology, 47 (8), 72-91, (1993).
 - 11- Elliot, L. - Recycling and valorisation. Soft Drinks Management International, June, 22, 24, (1994).
 - 12- Parker, G. - Saving energy in packaging. British Food Journal, 93 (3), 19-22, (1991).
 - 13- Castle, L. - Recycled and re-used plastics for food packaging? Packaging Technology and Science, 7 (6), 291-297, (1994).
 - 14- Jabarin, S.A. - Poly (ethylene terephthalate) degradation (chemistry and kinetics). The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, Inc, (CD ROM), 20p, (1996).
 - 15- Peters, R.H.& Still, R.H. - Degradation behaviour of polymers, Applied Fibre Science, 2, 355-373, (1979).
 - 16- Freire, M.T. de A., Damant, A.P., Castle, L. & Reyes, F.G.R. - Thermal Stability of polyethylene terephthalate (PET) intended for food contact: oligomers and volatiles. Submitted to Journal of the AOAC International.

- 17- Begley T.H. & Hollifield, H.C. - Liquid Chromatographic determination of residual reactants and reaction by-products in polyethylene terephthalate. *Journal of the Association Analytical Chemistry*, 72 (3), 468-470, (1989).
- 18- ICI - Imperial Chemical Industries P.L.C. Middlebrough, Melinar - Polyethylene terephthalate, 35p, Catálogo técnico, (1989).
- 19- Jabarin, S.A. - Poly (ethylene terephthalate) (Chemistry and Preparation). *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Inc, (CD ROM), 13p, (1996).

**THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) FOOD
PACKAGING: DETERMIANTION OF OLIGOMERS**

Maria T. de A. Freire, Felix G. R. Reyes & Laurence Castle

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET) food packaging materials were submitted to different heating conditions (120, 150 and 230 °C, for 50 min). Oligomers were identified by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC/MS) and quantified by HPLC with UV detector, and used as parameter for the evaluation of thermal stability of the polymer. Small changes in oligomer distribution were observed only for samples heated at 230 °C, suggesting that PET is stable at the heating conditions employed. The results also suggest that the polymer is suitable as food packaging material intended for use in conventional and microwave ovens.

Key-words: polyethylene terephthalate, package, migration, thermal degradation

CAPÍTULO 6

THERMAL STABILITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOOD CONTACT MATERIALS: FORMATION OF VOLATILES FROM RETAIL SAMPLES AND IMPLICATIONS FOR RECYCLING

TRABALHO A SER SUBMETIDO À REVISTA: FOOD ADDITIVES AND
CONTAMINANTS

Thermal Stability of Polyethylene Terephthalate Food Contact Materials: Formation of Volatiles from Retail Samples and Implications for Recycling

M. T. DE A. FREIRE †, L. CASTLE ‡, F. G. R. REYES † AND A. P. DAMANT. ‡

† Department of Food Science, State University of Campinas - UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz, C.P. 6121, CEP 13081-970, Campinas-SP, BRAZIL.

‡ Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Science Laboratory, Colney Lane, Norwich NR4 7UQ, UNITED KINGDOM

PET packaging materials have been tested for volatile content after exposure to high temperatures. Samples included laminates, bottles and roasting bags and were heated at 120, 150 and 230 °C for 50 min, according to sample type. Volatiles released from the material were trapped on Tenax, identified by GC-MS and assessed against 10 µg/kg migration threshold limit. Few volatiles were found for samples composed only of PET. Volatiles from laminates varied according to the sample structure, but the main substances identified were not related to PET, but probably came from printing inks and adhesives. It is concluded that the migration potential of PET in high temperature applications is very low and that the formation of volatiles during use is unlikely to cause any special problems in polymer recovery in recycling schemes provided that other packaging residues are removed effectively.

Key words: PET high temperature, polymer degradation, migration, microwave oven, recycling

Introduction

The food packaging sector plays an important role in consumers daily life. The dynamic involving food processors, food packaging manufacturers and consumer requirements have brought, as a consequence, a continuous and rapid development of new packaging materials, introducing into the market a large number of options which reaches the consumers table. This dynamism involves not only the industry, but also the bodies responsible for making regulations and enforcing controls on the quality and safety of the packaged foods.

The control of food packaging is administered in different ways, according to different countries and common markets. According to Heckman (1994), there are in essence three regulatory systems in use. The first, named "No-objection" letter system involves a case-by-case treatment. This system is applied in Canada, Denmark and Switzerland. The second, applied in USA, involves pre-clearance through generic regulations and is in fact a modified positive list system with jurisdictional exclusions that can be statutorily based, or can be granted or affirmed by the FDA (US Food and Drug Administration) in formal or informal advisory opinions. The third approach, applied in Germany and in several European countries, takes a strict positive list based on toxicological conclusions, where no substance may be used in making a package or packaging material unless it is on 'a positive list'. In the last six years, South American countries have also been involved in a common market, the **MERCOSUL**, comprising Brazil, Argentina, Paraguay and Uruguay. Regulations on food packaging area have followed the strict positive list approach, as it is used in the European Union (EEC, 1990; Rossi, 1987).

There can be occasions where a food contact material can contain potential migrants although these may not necessarily be specifically permitted by inclusion in a positive list. A good example is the situation of degradation compounds from packaging materials exposed to high temperatures. Polyethylene terephthalate (PET) containing materials are widely used for a range of applications including use in microwave and conventional ovens. Early use of PET included boil-in-

bag packaging. Later uses involve heating food items in the package, such as film lids of PET covered paperboard for ovenable entrees and dinners (Sheridan, 1987; Jenkins & Harrington, 1991). Ovenable PET covered paperboard trays have been used for several ready to eat products (Anon, 1986; Rubbright, 1990). Crystallized polyester (CPET), a dual ovenable material, offers a wide temperature performance ranging from 190 °C to 230 °C (Anon, 1986; Sheridan, 1987; Rubbright, 1991). Susceptors, metallized PET films, transform microwave energy into heat and are used to provide browning and crisping for pizzas, or can also be applied for popcorns and chips packages (Lingle, 1987; Rosenkranz & Higgins, 1987). Temperatures experienced under these conditions can be higher than 200 °C (Rubbright, 1990).

In a previous work, it was demonstrated that PET degradation occurred at temperatures of 260°C and above (Freire *et al*), with a marked increase in low molecular weight oligomers. Migration studies on PET oligomers have concentrated mainly on microwave susceptor packaging. Levels ranging from 0.2 mg/kg to 7 mg/kg were found by Begley *et al* (1990) and Begley & Hollifield (1990) into several food types and similar levels were determined by Hollifield (1991). Lower migration of total PET oligomers into food was found by Castle *et al* (1990), with concentration ranging between 0.2 and 3.5 mg/kg. Other PET materials, like roasting bags, trays and susceptor pads were evaluated by Castle *et al* (1989), where migration to food varied between 0.02 and 2.7 mg/kg, at 204 °C. Few data are available concerning potential volatile migrants from ovenable plastics. Some of these studies have concentrated on susceptors (Booker & Friese, 1989; Hollifield, 1991; McNeal & Hollifield, 1993; Risch, 1993) and thermoset polyester (Gramshaw *et al*, 1995; Gramshaw & Vandenburg, 1995).

PET is also notable in that it is the plastic receiving the most attention with respect to possible recovery by re-use or recycling. The re-use of PET refillable containers has been adopted in several countries. Plastic bottles used in this manner must be cleansed by washing and sanitising so that contaminant residue levels, including any food residue, are low enough so as not to

adulterate the food. Recycling methods include *primary recycling* of plastics which involves plant scraps which have never had consumer exposure, *second (or physically) recycling* which involves grinding of packaging material and washing of the resin under vacuum and heat treatment, followed by melting and reforming to the polymer, and *tertiary recycling* involving plastic depolymerization by methanolysis, glycolysis or hydrolysis and later reconstitution to the polymer (FDA, 1992; Castle, 1994; Bayer *et al*, 1995). The main concern related to recycling and re-use procedures is the risk of package contamination due to absorption of food components, contamination by “misuse”, contamination due to high temperature and chemical sterilising (Overton, 1994; Nerin, 1995) and the accumulation of oligomers in the physically recycled material due to breakdown of polymer chains (Castle, 1994). In the last few years, FDA has developed an informal guidance document which discusses the basis for some recent opinions that they have given for specific recycling applications, and comments on the agency’s developing regulatory policy on the use of recycled plastic for construction of food-contact articles (FDA, 1992). Also, FDA has adopted the concept named “*threshold of regulation*”, based on review of toxicological data for hundreds of compounds. It is considered that if a substance is below 0.5 µg/kg in the diet and is not a carcinogen, then it poses only an insignificant threat to public health, and therefore, need not be regulated (Castle, 1994; Sadler, 1995). According to MERCOSUL regulations (MERCOSUL 1992, 1993), secondary and tertiary recycled materials are not yet specifically permitted for food package purposes. Nevertheless, in-house industry scraps can be reworked into food contact materials or articles. Some work has been undertaken recently in order to verify the suitability of recycled PET to food contact applications. Komolprasert & Lawson (1995) carried out an experiment through a small scale washing and drying process, using PET chips made from 2-L beverage bottles individually contaminated with several chemicals including polar and non polar volatile and non-volatile substances, and heavy metals. Results showed that effectiveness in removing the contaminants from PET chips varied with the contaminant and washing conditions.

Tertiary recycling through glycolysis, followed by a purification step and repolymerization in the presence of virgin raw materials was evaluated by Richard *et al* (1992). The resulting polymers, containing 10 and 20% of recycled PET, showed comparable properties to those of virgin bottle polymer. Additionally, the possibility of using a “functional barrier to migration in a multilayer PET material, with the recycled resin buried between two layers of virgin resin has been investigated (Castle, 1994; Begley & Hollifield, 1995).

Considering the importance of migration and regulation aspects in food package contaminants area, the work reported here has focused on degradation compounds of PET, heated under severe conditions, and their possible impact on migration during first use and in affecting the suitability of the PET for recycling.

Experimental

Materials

PET packaging materials were collected from retail stores in Campinas, SP, Brazil and in Norwich, UK. Samples included PET bottles, roasting bags, susceptor film, PET covered paperboard trays and several PET laminates. Some of PET bottles employed in this study contained the food product. These samples were rinsed with water at room temperature prior to analysis. Tenax TA was obtained from Phase Separations (UK).

Infrared Analysis

Films were analysed using a Perkin Elmer 2050 spectrometer calibrated with a film of polystyrene. Bottles were analysed using a Spectra-Tech IR Plan Microscope with Redundant Aperturing. Samples were scanned between 5200 and 450 cm^{-1} .

Test Conditions

High temperature tests were carried out according to Table 1. Laminates generally had in their structures low density polyethylene (LDPE). When possible, samples were manually delaminated and only the PET layer was tested. Delaminated films, trays and roasting bags were heated at temperatures similar to those found in conventional or microwave ovens. A temperature below LDPE melting point was used for those samples which were not delaminated, because degradation compounds of LDPE were not desired.

Volatile analysis

Volatile analysis was carried out using a diffusing concentration method with a Tenax trap. For the experiment, 1 g of each PET film was placed in a 24 mL headspace vial. Tenax TA (30 mg) was added to 2 mL vial and placed into the headspace vial alongside the PET. Samples received 6 μ L of an internal standard mixture solution at 1mg/mL, containing d8-toluene, d3-acetophenone, d5- chlorobenzene, d10-p-xylene, cyclohexylbenzene, d5-benzophenone and phenyl decane. Vials were sealed with a special septa intended for high temperature use. Vials were heated in an oil bath according to conditions described in Table 1. After heating, the samples were placed in an oven at 100 °C for 2 days and then removed to a freezer overnight. Tenax was placed in glass columns, trapped substances were eluted in 0.5 mL diethyl ether and analysed by GC/MS.

GC-MS analysis

Analysis used a Fisons Instrument (Crawley, UK) GC 8000 coupled to a MD 800 quadrupole detector. A Restek cross-linked 100% dimethyl polysiloxane (60m x 0.25 mm ID) column with 0.25 μ m df was employed at splitless mode with helium gas at 140 kPa. Injection port was maintained at 250 °C. A linear temperature programme was used: 45 °C for 1 minute, 12 °C/

minute to 300 °C, 300 °C (hold for 10 minutes). Ionisation for mass spectrometry was by electron impact (70 eV) at mass range between 50 and 500 atomic mass units.

Results and Discussion

Criteria for volatile compound analysis

In order to distinguish the substances which could be important from migration standpoint, certain criteria of analysis were employed. A contamination level of interest was selected by means of the EC legislation, which establishes specific migration limits (SML) for monomers and other starting substances which may be used in the manufacture of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. A level of interest of 10 µg/kg food was adopted which is the SML for the carcinogenic monomer vinyl chloride, as described in Directive 78/142 EEC. In order to apply this figure to the compositional analysis performed here, we had two assumptions. i) a worst-case assumption of 100% migration, ii) the conventional ratio of 1kg food in contact with 6 dm² packaging (Directive 90/128/CEE). Thus, using the peak height of internal standards and assuming a chromatographic response factor of 1, the level of interest in compositional analysis was taken as 1.7 µg/dm² (i.e., 10µg from 6 dm² packagaing in contact with 1 kg food).

Substances released from heated PET bottles

Figure 1 shows a typical chromatogram obtained for PET bottles. Few volatile substances were released by individual bottles heated at 150°C, and these are shown in Table 2. For the samples which had contained a beverage, substances like flavouring agents were identified. Some of the substances had their identity confirmed by GC-MS, analysing an extract of the food product in dichloromethane. This is an important information regarding recycling aspects, since the

remaining contaminants, if not removed during the recovery procedure, will represent a new source of contamination. Other chemicals, showed structures related to antioxidants. Toluene was identified in all bottles analysed. It is unlikely that toluene could be a degradation compound from PET, since the good stability of PET under this heating condition has been demonstrated in a previous work (Freire *et al*). Its presence could be interpreted as contamination from inks or adhesives present in bottle labels. Although some of the identified substances were clearly above the level of interest of $1.7 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, they could also be assessed against their own SML, as described in the “Synoptic document N°7”, an European Union provisional list of monomers and additives used in the manufacture of plastics and coatings intended to come into contact with foodstuffs. For instance, the SML established for toluene is $1.2 \text{ mg}/\text{kg}$ food, which is equivalent to $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ when we apply the assumptions described above. It means that although the concentration of toluene is above the level of interest selected for this study, concentrations found in bottles are unlikely to cause any concern, when compared to the limit established by the Synoptic document. According to the same document, the specific migration limit established for DEHP is $3.0 \text{ mg}/\text{kg}$ food, which is equivalent to $500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$. According to this information, it is unlikely the concentration of DEHP (di-2-ethylhexylphthalate) found in this work for one of the analysed PET bottles ($5.5 \mu\text{g}/\text{dm}^2$) to cause any hazard to human health even considering 100% migration into food.

Substances released from heated multilayer films

Delaminated multilayer films, heated at 230°C , exhibited different profiles for volatile substances, as shown in Table 3. The substances included antioxidant derivatives, printing ink components and degradation products of paper. The majority of substances identified occurred in the samples due to incomplete removal of paper residues from PET. Degradation products of PET included derivatives of terephthalic acid esters. Estimated concentrations of contaminants for these

samples were less than $1.0 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, except for 2 furancarboxaldehyde which was about $10 \mu\text{g}/\text{dm}^2$.

Figure 2 shows a typical chromatogram obtained for a heated delaminated PET covered paperboard tray.

Substances released from heated laminates

Laminates heated at 120°C , showed different composition for volatile substances. These differences were expected, since there are several combinations of chemicals in adhesive and printing ink manufacture. The main substances identified for these samples included degradation compounds of antioxidants and high boiling point hydrocarbons (Table 4). The last substances were probably formed by degradation of polyethylene or they were solvents or carriers used in the printing inks. The levels of contaminants determined for these samples were generally below $10 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, exception for some probable components from printing inks. Toluene was identified, but the concentration was well below $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$. The estimated concentration found for dimethyl phthalate was below the specific migration limit established by Synoptic document of $3.0 \text{ mg}/\text{kg}$ (or $500 \mu\text{g}/\text{dm}^2$) and the same was true for xylene ($\text{SML} = 1.2 \text{ mg}/\text{kg}$, equivalent to $200 \mu\text{g}/\text{dm}^2$).

Substances released from roasting bags and susceptor film

None of the substances identified from roasting bags heated at 230°C (Table 5) were above the $1.7 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ level of interest for unidentified substances. On the other hand, some of the substances identified in these materials, although found in estimated levels of no concern from migration standpoint, demonstrated that there was an external contamination of the package, probably during storage prior to reaching the consumer. In sample RB1 two substances were identified, 1,4 dichloro benzene and naphthalene. These compounds together compose mothballs. This result indicated that there was migration, coming from the environment or from impregnated paper nearby, causing a low level of contamination. Contamination with 1,4 dichlorobenzene has

been reported by Ishida *et al* (1994) who suggested that the contamination could have come from polluted air or the package could have been contaminated through insect repellent impregnated in other plastics in the vicinity. O-W Lau *et al* (1994) reported the contamination of sterilised milk drinks with naphthalene at 10 and 30 $\mu\text{g/kg}$ on purchase, rising to 80-270 $\mu\text{g/kg}$ after storage. The LDPE packaging contained 1 to 2 mg/kg of naphthalene. Although the source of contamination was not identified by the authors, they suggested that contamination took place due to a polluted environment. Roasting bags, analysed in the present work, showed the lowest contamination level related to laminates and bottles, estimated concentrations of contaminants were generally around $0.1 \mu\text{g/dm}^2$.

Conclusions

The majority of chemicals released by PET containing materials did not come from PET itself, but likely from the other layers containing paper, adhesives or printing inks. Estimated concentrations were, generally, very low, indicating no hazard to public health. Nevertheless, the detection of degradation products from other materials that are fabricated with PET to make usable packages, indicates that their stability at high temperature should always be checked. Also, the contamination with some chemicals, although in very low levels as it occurred with dichlorobenzene in one of the roasting bags, shows the importance of proper handling and cleansing procedures for polymer recovery intended to food contact application. Thus, the suitability of PET for high temperature applications depends largely on the other materials used in fabrication. Similarly, the quality and suitability of recovered PET relies on the effective removal of these other materials as well as extraneous contaminants that may have been picked-up in use.

Acknowledgements

The authors acknowledge Rhodia - Rhône Poulenc Group for supplying PET samples. Maria Teresa de A. Freire is grateful for a scholarship from “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq”, and from “Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior”.

References

- ANON, 1986, Packaging for the microwave. *Food Manufacture*, **November**, 29-33.
- BAYER, F.L., MYERS, D.V. & GAGE, M.J., 1995, Consideration of poly (ethylene terephthalate) recycling for food use. In: *Plastics, Rubber and Paper Recycling*, ACS Symposium Series 609, , American Chemical Society, Washington DC, chapter 13, 152-160.
- BEGLEY, T.H., DENNISON, L. & HOLLIFIELD, H.C., 1990, Migration into food of polyethylene terephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging. *Food Additives and Contaminants*, **7**, 797-803.
- BEGLEY, T.H., & HOLLIFIELD, H.C., 1990, Migration of dibenzoate plasticizers and polyethylene terephthalate cyclic oligomers from microwave susceptor packaging into food-simulating liquids and food. *Journal of Food Protection*, **53**, 1062-1066.
- BEGLEY, T.H. & HOLLIFIELD, H.C., 1995, Food packaging made from recycled polymers. Functional barrier considerations, In: *Plastics, Rubber and Paper Recycling*, ACS Symposium Series 609, American Chemical Society, Washington DC, chapter 36, 445-457.
- BOOKER, J.L. & FRIESE, M.A., 1989, Safety of microwave-interactive paperboard packaging materials. *Food Technology*, **May**, 110-117.
- CASTLE, L., 1994, Recycled and reused plastics for food packaging? *Packaging Technology and Science*, **7**, 291-297.

- CASTLE, L., JICKELLS, M.J., GILBERT, J. & HARRISON, N., 1990, Migration testing of plastics and microwave-active materials for high-temperature food-use applications. *Food Additives and Contaminants*, **7**, 779-796.
- CASTLE, L., MAYO, A., CREWS, C. & GILBERT, J., 1989, Migration of Poly (ethylene terephthalate) (PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and into bottled beverages. *Journal of Food Protection*, **52**, 337-342.
- FDA, 1992, Points to Consider for the Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations. Food and Drug Administration, Center of Food Safety and Applied Nutrition (HFS-245), Washington, DC 20204.
- EEC, 1978, Council Directive 78/142/EEC of 30 January relating to materials and articles which contain the monomer of vinyl chloride. *Official Journal of the European Communities* **L44/15**.
- EEC, 1990, Commission Directive 90/128/EEC of 23 February relating to plastics materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. *Official Journal of European Communities*, **L349**, 26-47.
- FREIRE, M.T.de A., CASTLE, L. & REYES, F.G., Thermal stability of polyethylene terephthalate (PET): oligomers and volatiles. *Journal of the AOAC International* (submitted to publication).
- GRAMSHAW, J.W., VANDENBURG, H.J. & LAKIN, R.A., 1995, Identification of potential migrants from samples of dual-ovenable plastics. *Food Additives and Contaminants*, **12**, 211-222.
- GRAMSHAW, J.W. & VANDENBURG, H.J., 1995, Compositional analysis of samples of thermoset polyester and migration of ethylbenzene and styrene from thermoset polyester into pork during cooking. *Food Additives and Contaminants*, **12**, 223-234.

- HECKMAN, J.H., 1994, United States of America and European regulation of food packaging: finding common ground to reach a common goal. *Food Additives and Contaminants*, **11**, 271-283.
- HOLLIFIELD, H.C., 1991, Food and Drug Administration studies of high-temperature food packaging. In: *Food and Packaging Intereactions II*, ACS Symposium Series 473, publ. American Chemical Society, Washington DC, 22-36.
- JENKINS, W.A. & HARRINGTON, J.P., 1991, Packaging foods with plastics, Technomic Publishing Company, Inc (Lancaster, Pennsylvania, USA), 326p.
- KOMOLPRASERT, V. & LAWSON, A., 1995, Residual contaminants in recycled Poly (ethylene terephthalate), In: *Plastics, Rubber and Paper Recycling*, ACS Symposium Series 609, publ. American Chemical Society, Washington DC, chapter 35, 435-444.
- ISHIDA, H., SUGIYAMA, N., TAKAHATA, K., HATTO, M., 1994, Adsorption of p-dichlorobenzene by foods and residue after cooking. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, **35**, 305-309. Apud: Food Science and Technology abstracts, AN: 95-03-C0111 (CD ROM).
- LAU, OI-WAH, WONG, SIU-KAY, 1994, Naphthalene contamination of sterilized milk drinks contained in low-density polyethylene bottles. *Analyst*, **119**, 1037-1042.
- LINGLE, R., 1987, Fine tuning microwavable packaging. *Prepared foods*, October, 76-82.
- McNEAL, T.P. & HOLLIFIELD, H., 1993, Determination of volatile chemicals released from microwave-heat-susceptor food packaging. *Journal of the AOAC International*, **76**, 1268-1275.
- MERCOSUL, 1992, Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Resolução 56/92 do Grupo mercado Comum, Montevideo.
- MERCOSUL, 1993, Disposições para embalagens plásticas retornáveis destinadas a entrar em contato com bebidas não alcoólicas carbonatadas. Resolução 16/93 do Grupo

Mercado Comum, Montevideo.

- NERIN, C., 1995, Reciclagem, In: *Materiais Plásticos em Contato com Alimentos*, Curso Intensivo, UNICAMP/ILSI Brasil, Campinas, São paulo, Brasil, 5 p.
- OVERTON, B.W., 1994, Impact of recycling and environmental legislation. *Food Additives and Contaminants*, **11**, 285-293.
- RICHARD, R.E., BOON, W.H., MARTIN-SHULTZ, M.L. & SISSON, E.A., 1992, Incorporating postconsumer recycled Poly (ethylene terephthalate): A new polyester. In: *Emerging Technologies in Plastics Recyclin*, G. D. Andrewa and P. M. Subraminiam (eds), ACS Symposium Series 513, ACS, Washington DC, chapter 15, 196-204.
- RISCH, S., 1993, Safety assessment of microwave susceptors and other high-temperature packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, **10**, 655-661.
- ROSENKRANZ, T. & HIGGINS, P., 1987, The technology of microwave-absorbing materials for microwave packaging. *Microwave world*, **8**, 10-15.
- RUBBRIGHT, H., 1990, Packaging for microwavable foods. *Cereal foods world*, **35**, 927-930.
- RUBBRIGHT, H., 1991, Microwavable packaging: what you should know. *Prepared foods*, **June**, 67-70.
- SADLER, G.D., 1995, Recycling of polymers for food use: A current perspective. In: *Plastics, Rubber and Paper Recycling*, ACS Symposium Series 609, publ. American Chemical Society, Washington DC, chapter 31, 381-388.
- SHERIDAN, L.A., 1987, New wave plastic packaging. *Microwave world*, **8**, 5-9.
- SYNOPTIC DOCUMENT Nº 7, May 1994, Draft of provisional list of monomers and additives used in the manufacture of plastics and coatings intended to come into contact with foodstuffs, **Commission of the European Communities**, Directorate-General III, Industry, Industrial affairs III: consumer goods industries, Foodstuffs - Legislation and scientific and technical aspects.

Table 1- Heating conditions for PET retail samples

Sample	T (°C)	Time (min)
Multilayer films	120	50
Bottles	150	50
Roasting bags	230	50
Delaminated multilayer films	230	50
Delaminated trays	230	50

Table 2- Compounds identified from PET bottles, isolated by static headspace analysis at 150°C/50 min , followed by solvent extraction and analysed by GC/MS.

Substance	Bottle ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Comments
Toluene	BT01-BT04 (14 - 26)	Likely from paper or adhesive
Isopropyl toluene	BT04, BT05 (1 - 5)	Flavouring agent
Methyl- (1-methyl ethenyl)- benzene	BT05 (2)	Flavouring agent
Bis- (2-ethyl hexyl) phthalate (DEHP)	BT05 (6)	Plasticiser
Ethyl Dodecanoate	BT04 (5)	Solvent carrier
1 dotriacontanol	BT04 (1)	Solvent carrier
1 methyl 2 (2 phenyl ethenyl) benzene	BT04 (1)	Source unknown
1,2 dihydro -1 - phenyl naphthalene	BT01-BT04 (2 - 8)	Source unknown
p- benzoquinone	BT02 (2)	Degradation product of BHT ⁽¹⁾
2,5 cyclohexadiene 1,4 dione 2,6 bis (11, dimethyl ethyl)	BT03 (2)	Degradation product of BHT ⁽¹⁾
Dimethyl terephthalate	BT01 (1)	Reagent for PET manufacture

(1) BHT = butylated hydroxy toluene.

Table 3- Compounds identified from delaminated PET multilayer films, isolated by static headspace analysis at 230°C/50 min, followed by solvent extraction and analysed by GC/MS.

Substance	Multilayer film ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Comments
2-furancarboxaldehyde	DL1, DL3 (2 - 10)	Degradation product of paperboard
2 ethyl 5 methyl furan	DL1 (1)	Degradation product of paperboard
3 hydroxy 2 methylbenzaldehyde	DL1 (1)	Degradation product of paperboard
5 methyl 2-furancarboxaldehyde	DL1 (4)	Degradation product of paperboard
5 (hydroxymethyl) 2- furancarboxaldehyde,	DL3 (0.6)	Degradation product of paperboard
5 -hexyldihydro 2 - (3H)-furanone,	DL3 (0.3)	Degradation product of paperboard
2ethyl 1-hexanol-	DL1 (1)	Reagent for manufacture of DEHP ⁽¹⁾ , used as plasticiser
2,5 diphenyl quinone	DL2 (3)	Component of dye
Formic acid octyl ester	DL3 (4)	Source unknown
Methyl vinyl terephthalate	DL3 (0.2)	Degradation product of PET

(1) Bis- 2- ethyl hexyl phthalate.

Table 4- Compounds identified from PET multilayer films, isolated by static headspace analysis at 120°C/50 min, followed by solvent extraction and analysed by GC/MS.

Substance	Multilayer film ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Comments
Toluene	L1, L3, L4 (4 - 32)	Solvent carriers for inks
2 ethyl 1-hexanol,	L1 (3)	Reagent for manufacture of DEHP ⁽¹⁾ , as plasticiser
Dimethyl phthalate	L1 (2)	Plasticiser
2,5 diphenyl quinone	L1 (15)	Component of dye
Dimethyl terephthalate	L1 (6)	Plasticiser
1,2,4,5 benzene tetracarboxylic acid	L1 (3)	Solvent carriers for inks or PE oligomers
2,6,10,15- tetramethyl heptadecane	L1, L3 (3 - 27)	Solvent carriers for inks or PE oligomers
p - xylene	L3 (3)	Residual reactant of TPA ⁽²⁾ manufacture
2,5 cyclohexadiene-1,4, dione,2,6 bis (1,1 dimethyl ethyl)	L3, L4 (8 - 30)	Degradation product of BHT ⁽³⁾ , used as antioxidant
4-(2,2,3,3 - tetramethyl butyl) phenol	L4 (0.5)	Degradation product of BHT ⁽³⁾ , used as antioxidant
2,6 Bis (1,1 dimethylethyl) 4- ethyl phenol	L4 (6)	Degradation product of BHT ⁽³⁾ , used as antioxidant
Tetracontane	L3 (0.4)	Solvent carriers for inks or PE oligomers
2,6,10,14,18 pentamethyl eicosane	L3 (1)	Solvent carriers for inks or PE oligomers
5 methyl, 1 phenyl 1 hexanone,	L3 (0.6)	Source unknown
2,6,10,14 tetramethyl nonadecane	L3, L4 (0.5 - 1)	Solvent carriers for inks or PE oligomers
squalene	L3, L4 (1 - 2)	Solvent carriers for inks or PE oligomers
2 pentyl furan	L4 (1)	Source unknown
2-octanoyl furan	L4 (1)	Source unknown
2,5 dimethyl tridecane,	L4 (3)	Solvent carriers for inks or PE oligomers
1 methyl naphthalene,	L4 (1)	Solvent carriers for inks or PE oligomers
1,6 dimethyl naphthalene	L4 (0.3)	Solvent carriers for inks or PE oligomers

(1) DEHP = bis- 2- ethyl hexyl phthalate. (2) TPA = terephthalic acid. (3) BHT = butylated hydroxy toluene.

Table 5- Compounds identified from PETroasting bags and susceptor, isolated by static headspace analysis at 230°C/50 min, followed by extraction and analysed byGC/MS.

Substance	PET sample ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Comments
1,4 dichloro benzene	RB01,RB02 (0.2 - 1.4)	External contamination
1,2,3 trichloro benzene	RB01 (0.02)	External contamination
Naphthalene	RB01 (0.04)	External contamination
p- xylene	S01 (0.4)	Contaminant from TPA ⁽¹⁾ manufacture
Dimethyl terephthalate	RB04 (0.1)	PET monomer

(1) TPA = terephthalic acid.

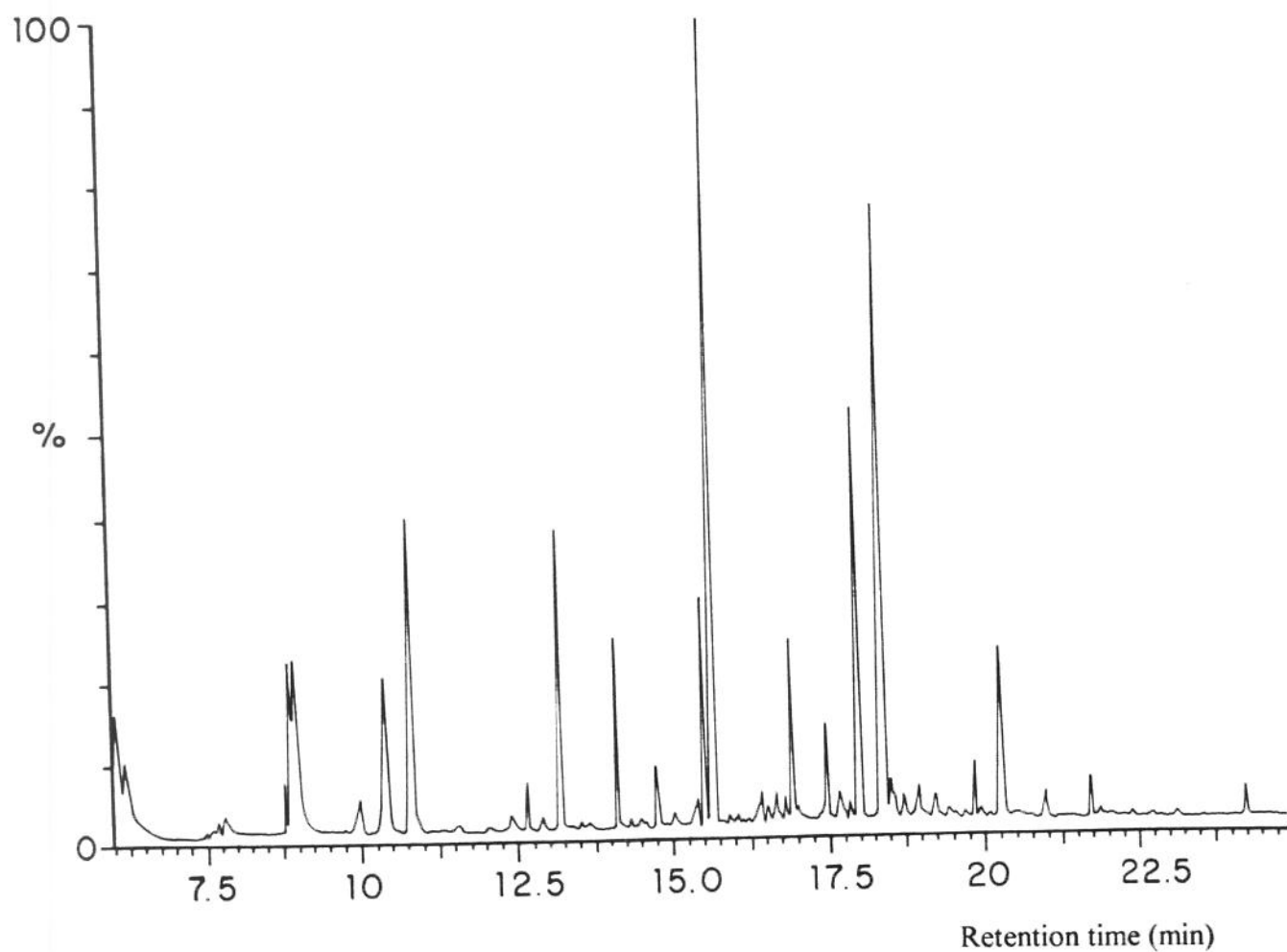


Figure 1- Typical chromatogram for PET bottles, heated at 150 °C/50 min, obtained by GC/MS. Column: 100% polydimethylsiloxane (0.25 μ m df, 60m x 0.25 mm DI). Toluene: rt = 8.9 min, isopropyl toluene: rt = 12.9 min, ethyl dodecanoate: rt = 17.3 min, 1- dotriacontanol: rt = 17.8 min, 1-methyl-2-(2 phenyl ethenyl) benzene: rt = 18.8 min, 1,2 dihydro 1 phenyl naphthalene: 19.6 min.

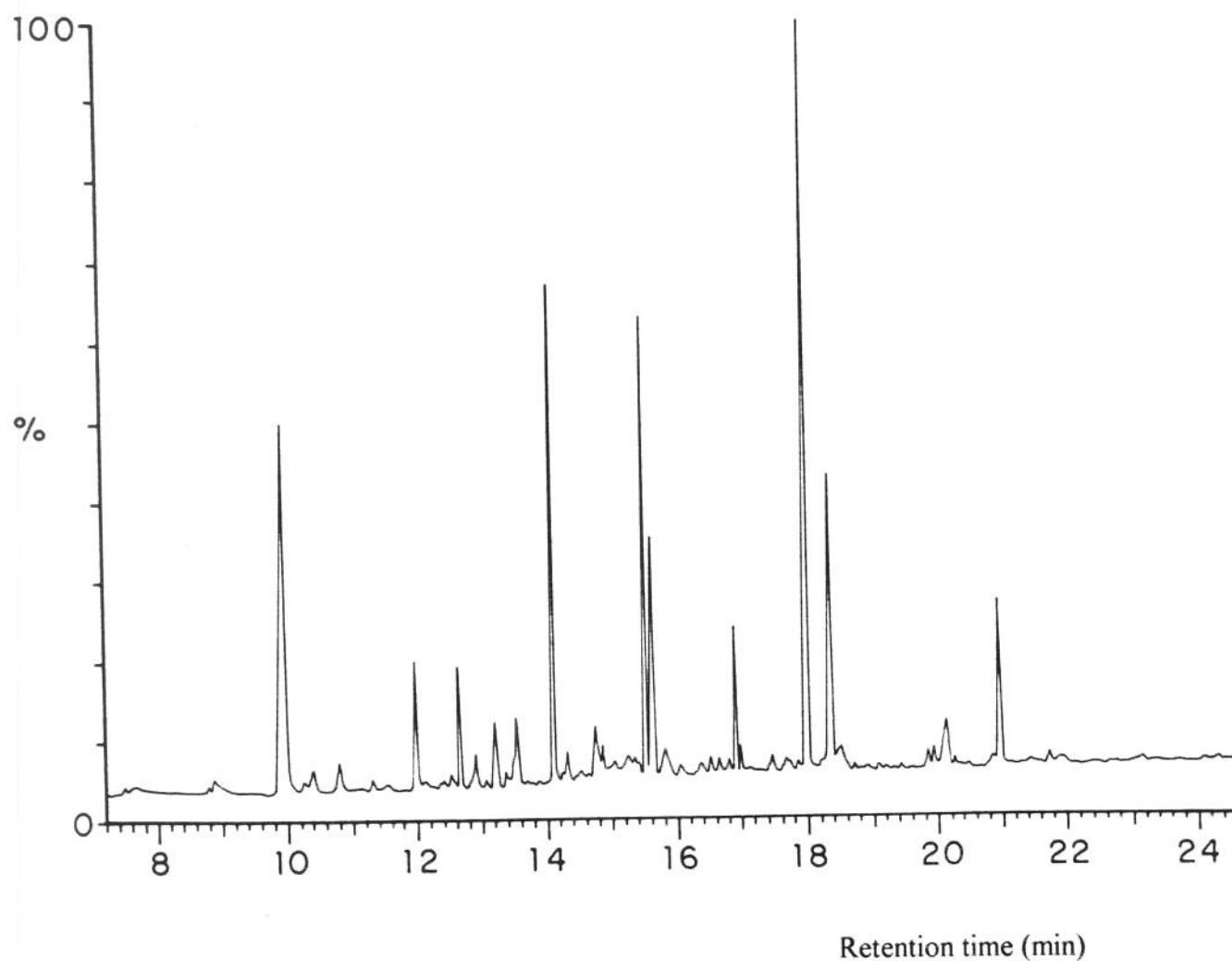


Figure 2- Typical chromatogram for PET covered paperboard trays, heated at 230 °C/50 min, obtained by GC/MS. Column: 100% polydimethylsiloxane (0.25 μ m df; 60m x 0.25 mm DI). 2-Furancarboxaldehyde: rt = 10.0 min, 2-ethyl-5methyl furan: rt = 11.3 min, 5-methyl 2-furancarboxaldehyde: rt = 12.0 min, 2-ethyl hexanol: rt = 12.9 min, 3-hydroxy-2 methylbenzaldehyde: rt = 14.3 min.

CONCLUSÃO GERAL

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que o PET apresenta boa estabilidade térmica quanto a composição de oligômeros e substâncias voláteis, quando aquecido a temperaturas inferiores a 230 °C durante 50 minutos. No entanto, é importante que haja um monitoramento sobre os demais componentes de embalagens compostas, como os laminados de PET, uma vez que substâncias provenientes de cartão, tintas de impressão e aditivos, bem como seus compostos de degradação, foram detectadas em temperaturas superiores a 120 °C.

A boa estabilidade térmica do PET nas condições estudadas, também demonstra que o polímero é adequado para posterior reutilização em processos de reciclagem, desde que resíduos de outros materiais sejam removidos. Deste modo, a adequação do PET tanto para emprego a altas temperaturas, como para posterior reciclagem depende amplamente de outros materiais presentes na estrutura da embalagem.

ANEXOS

Métodos para Ensaio de Migração

Para exposição de filmes de PET aos solventes simulantes, água destilada e solução 3% (p/v) de ácido acético, utilizou-se a condição de ensaio de 95°C por 1 hora. Para exposição a solução etanólica 15% (v/v) utilizou-se uma temperatura de 90°C por 1 hora. A exposição das amostras foi realizada por imersão total (EEC, 1982, 1985).

Preparo das amostras de (EEC 1982, 1985)

Para os testes de migração global e específica, utilizou-se uma área de 1 dm² de filme, cortado em quatro retângulos iguais (25 mm x 100 mm). As tiras de PET foram fixadas em suportes de aço inoxidável e separadas entre si através de placas perfuradas feitas de aço inoxidável (do mesmo tamanho das tiras de PET). A amostra foi colocada em tubo de vidro contendo 100 mL do simulante previamente aquecido. Os testes foram realizados em triplicata. Outros dois tubos contendo apenas 120 mL de simulante para teste de migração global, e 100 mL para testes de migração específica, foram utilizados como brancos.

Ensaio de Migração global PET (Diretiva 90/128/EEC)

Ao final da exposição da amostra de PET aos simulante, as tiras de filme foram retiradas dos tubos e o solvente simulante foi transferido a placas de petri (capacidade 150 mL) pré pesados (previamente mantidos em dessecador). O tubo foi lavado com mais 20 mL de solvente simulante puro, que foram adicionados à placa de petri. O solvente simulante foi evaporado em placa aquecedora quase até a secura. O processo de evaporação do solvente foi concluído em estufa mantida a 100°C. A placa foi transferida para dessecador e pesada até obtenção de um valor constante.

Cálculo da migração global:

$$M = \frac{(m_a - m_b) \times 1000}{A} \quad \text{mg/dm}^2$$

M é a migração global medida no simulante, em mg/dm² de área de superfície de amostra que contacta um alimento, **ma** é a massa do resíduo da amostra que ficou imersa no simulante após a evaporação (em g), **mb** é a massa, medida em gramas, do resíduo obtido somente do simulante (branco) e **A** é a área de superfície da amostra (em dm²).

Ensaio de Migração de Ácido Tereftálico (CEN 1994, 1995)

- Padrões

Preparou-se uma solução estoque de ácido tereftálico em metanol (0,5 mg/mL). Para padrão interno, utilizou-se uma solução estoque de ácido ortoftálico em propan-2-ol (1 mg/mL). Foram preparadas soluções em concentrações intermediárias de 20, 40, 100, 200 e 400 mg/l, que continham o padrão interno de ácido ortoftálico em concentração de 200 mg/mL. Foi também preparada, uma solução contendo somente o padrão interno na concentração de 200 mg/l (ponto zero da curva de calibração). Preparou-se a curva padrão de ácido tereftálico adicionando-se, em erlenmeyers de 100 mL, 2 mL de cada padrão intermediário e 50 mL de água destilada.

- Solução tampão pH 3,6

Acetato de sódio tri hidratado (25,0 g) foi dissolvido em 350 mL de água, e adicionado de ácido ortofosfórico (5,0 ± 0,1 mL). Para obtenção de pH 3,6 ± 0,2 utilizou-se ácido acético glacial (aproximadamente 50 mL). Completou-se o volume a 500 mL com água destilada.

- Análise por CLAE

Para análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector UV (242 nm), utilizou-se uma coluna de sílica octadecil (ODS) C18, de fase reversa (250 mm x 4,6 mm). Utilizou-se procedimento de eluição isocrática (injeção de 10µL) a 1,5 mL/min. A fase móvel foi preparada adicionando-se 150 mL de metanol a 150 mL da solução tampão de pH 3,6 e completando-se o volume a 1 l com água destilada.

Ensaio de Migração de Etileno Glicol e Dietileno Glicol (CEN 1994, 1995)

- Padrões

Para a obtenção da curva padrão, preparou-se uma solução estoque de etileno glicol (MEG) e dietileno glicol (DEG) em metanol (7,5 mg/mL). Como padrão interno, utilizou-se uma solução estoque de butan-1,4-diol em metanol (10 mg/mL). Foram preparadas soluções em concentrações intermediárias de 150, 300, 750, 1500 e 3000 mg/l de MEG + DEG que continham o padrão interno de butan-1,4-diol na concentração de 0,8 mg/mL. Foi também preparada, uma solução contendo somente o padrão interno na concentração de 600 mg/l (ponto zero da curva de calibração). Preparou-se a curva padrão adicionando-se água destilada em balões volumétricos de 50 mL (até a marca) e 1 mL de cada padrão intermediário de MEG e DEG.

- Análise por CG

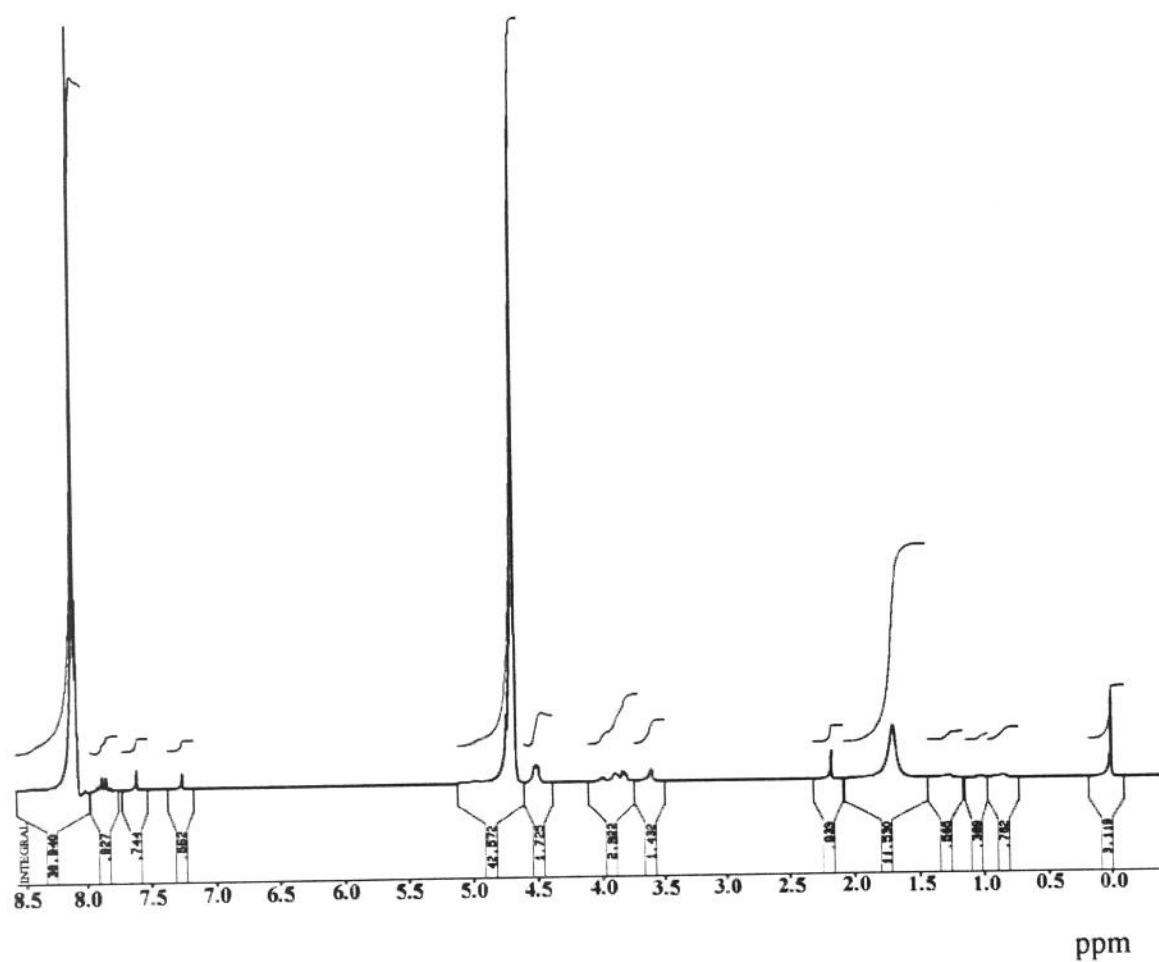
Para análise por cromatografia gasosa (1µL de amostra) com injetor on-column e detecção por ionização de chama, utilizou-se uma coluna capilar WCOT CP-wax 57 CB (polietileno glicol como fase estacionária) com espessura de filme df de 0,2µm (25m x 0,25mm). Utilizou-se hélio como gás de arraste. O injetor foi mantido a 120°C e o detector a 250°C. O forno foi aquecido a 100°C (mantido por 2 min.), então a 180°C com aumento de 10°C/minuto (mantido por 4 min).

Tabela 1- Fórmulas químicas dos oligômeros de primeira série do polietileno tereftalato

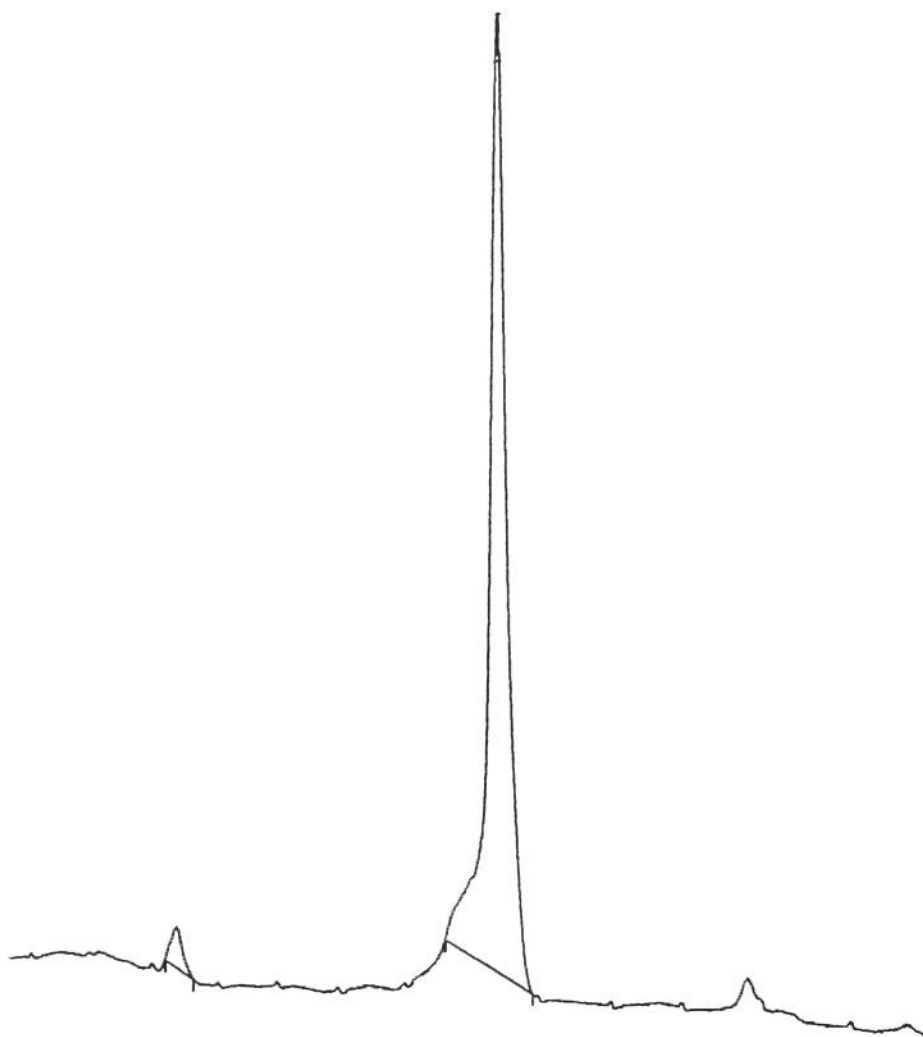
Nome	Fórmula química (+H ⁺)	Massa Molecular
Trímero cíclico	C ₃₀ H ₂₅ O ₁₂	577
Tetrâmero cíclico	C ₄₀ H ₃₃ O ₁₆	769
Pentâmero cíclico	C ₅₀ H ₄₁ O ₂₀	961
Hexâmero cíclico	C ₆₀ H ₄₉ O ₂₄	1153

Tabela 2- Fórmulas químicas dos oligômeros de segunda série do polietileno tereftalato

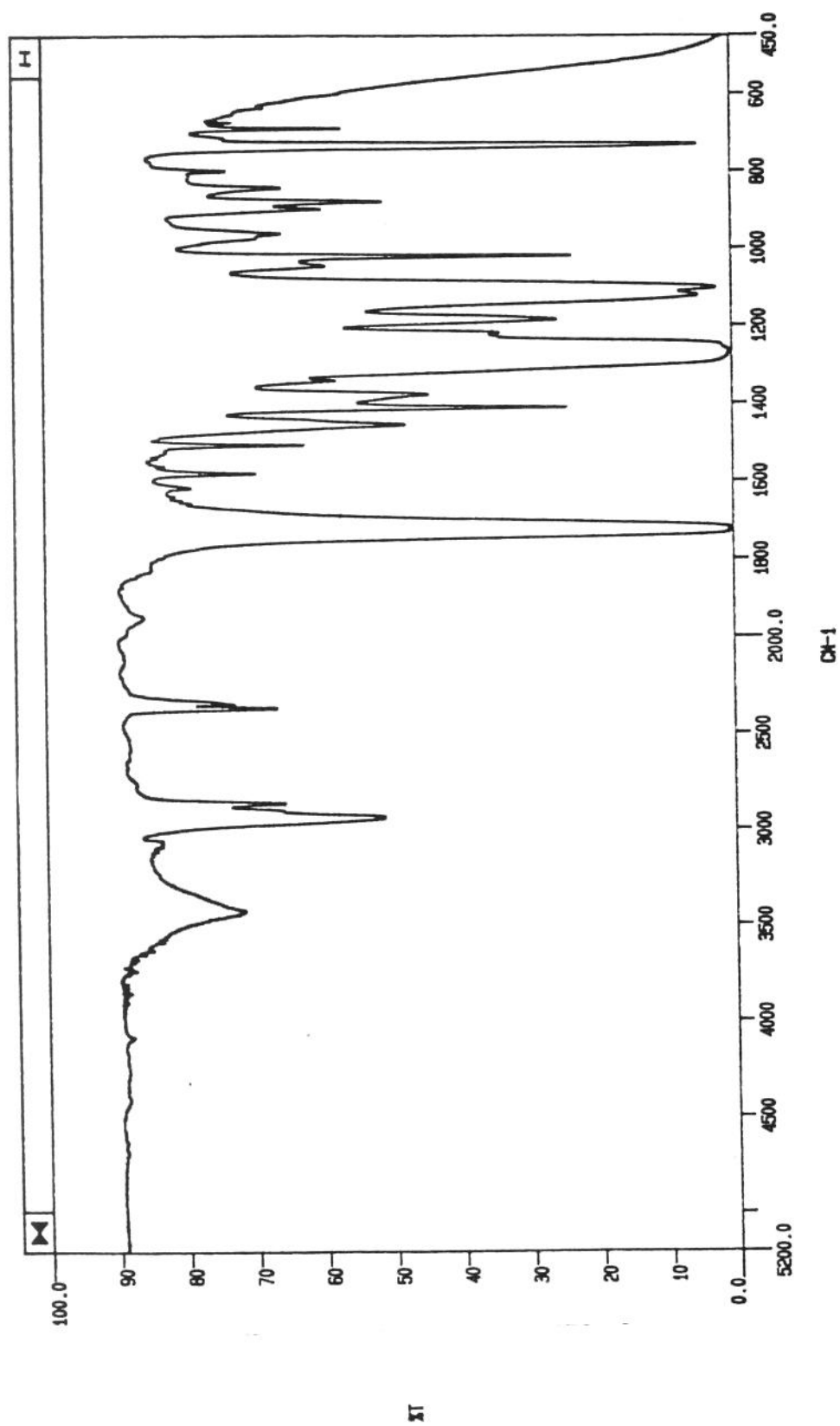
Nome	Fórmula química (+H ⁺)	Massa molecular
<i>Alicíclicos</i>		
Dímero	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	447
Trímero	C ₃₂ H ₃₀ O ₁₄	639
Tetrâmero	C ₄₂ H ₃₈ O ₁₈	831
<i>Cíclico</i>		
Dímero	C ₂₂ H ₂₀ O ₉	429
Trímero	C ₃₂ H ₂₈ O ₁₃	621
Tetrâmero	C ₄₂ H ₃₆ O ₁₇	813
Pentâmero	C ₅₂ H ₄₅ O ₂₁	1005



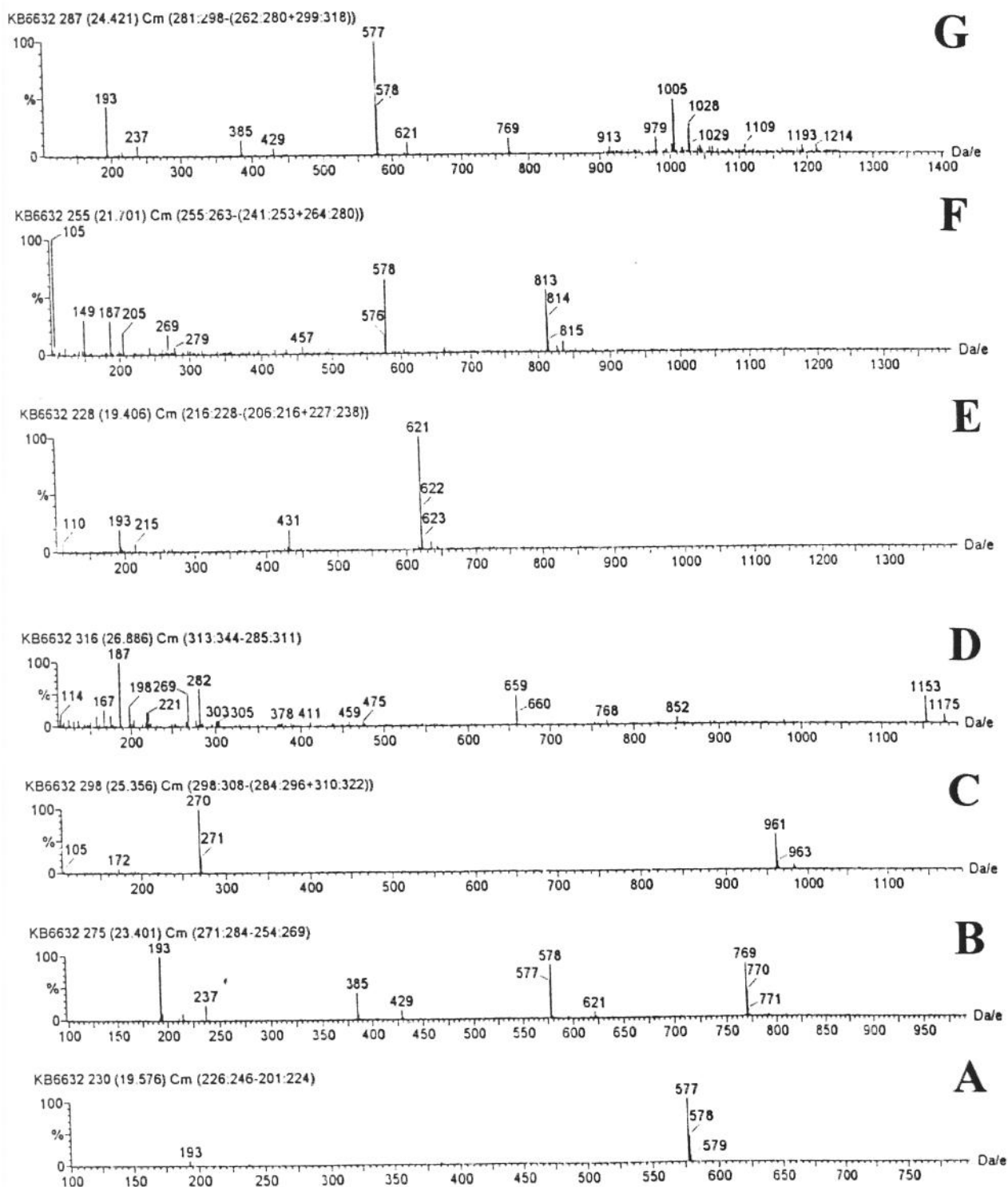
ANEXO 3- Espectro de ressonância magnética nuclear de próton do trímero cíclico purificado, extraído de pellets de polietileno tereftalato.



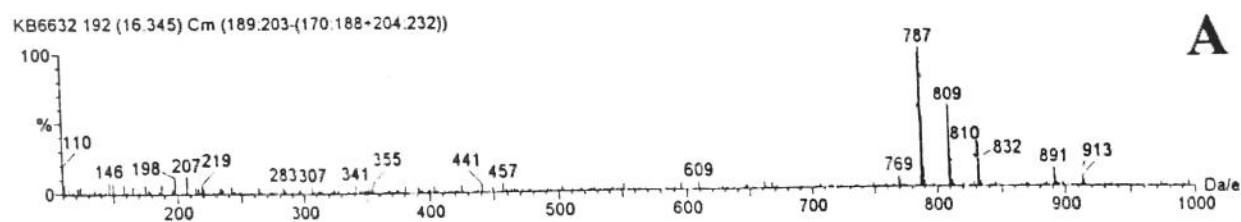
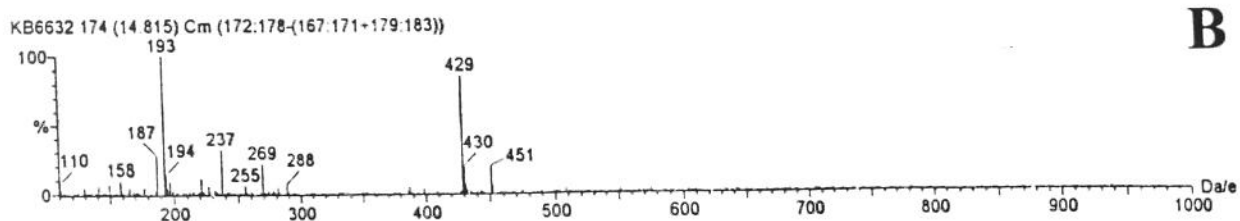
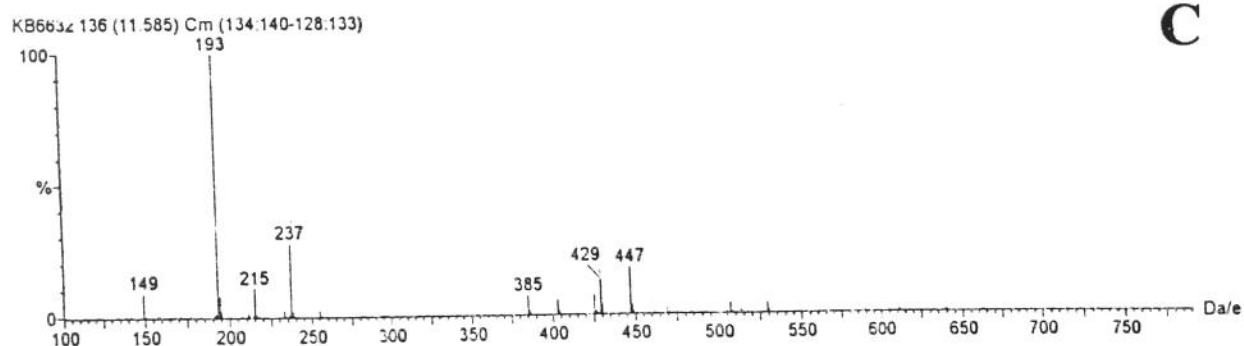
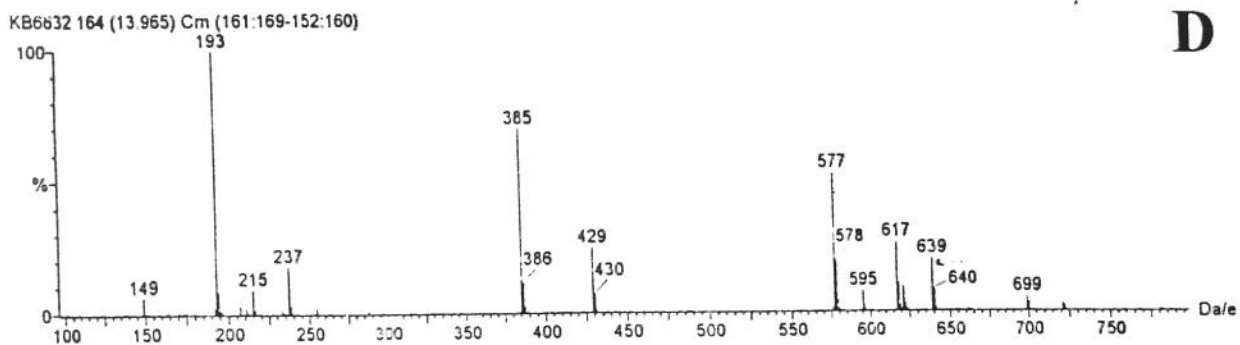
ANEXO 4- Cromatograma obtido por cromatografia líquida de alta eficiência do trímero cíclico purificado, extraído de pellets de polietileno tereftalato (PET). coluna de fase reversa Lichrosorb RP8 (100 x 3 mm D.I.). Tempo de retenção = 18 min.



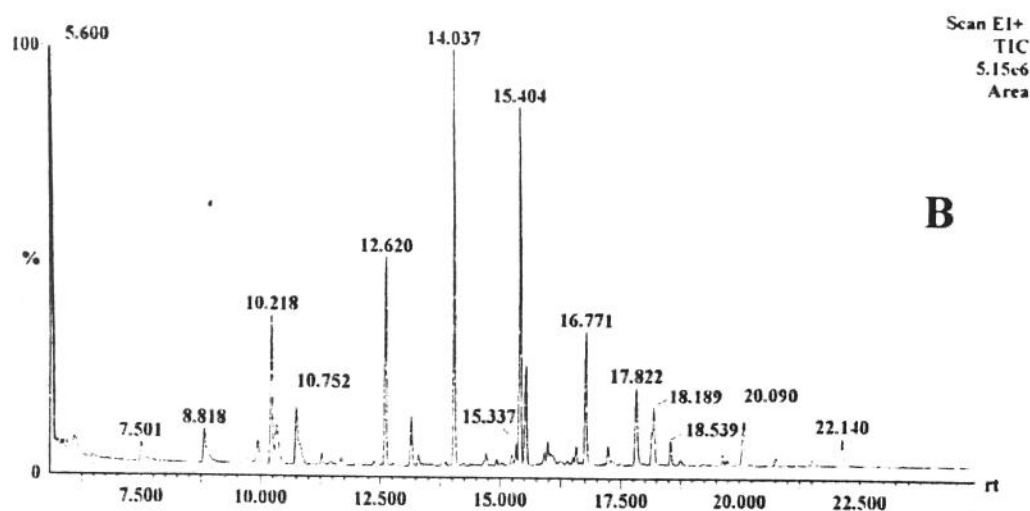
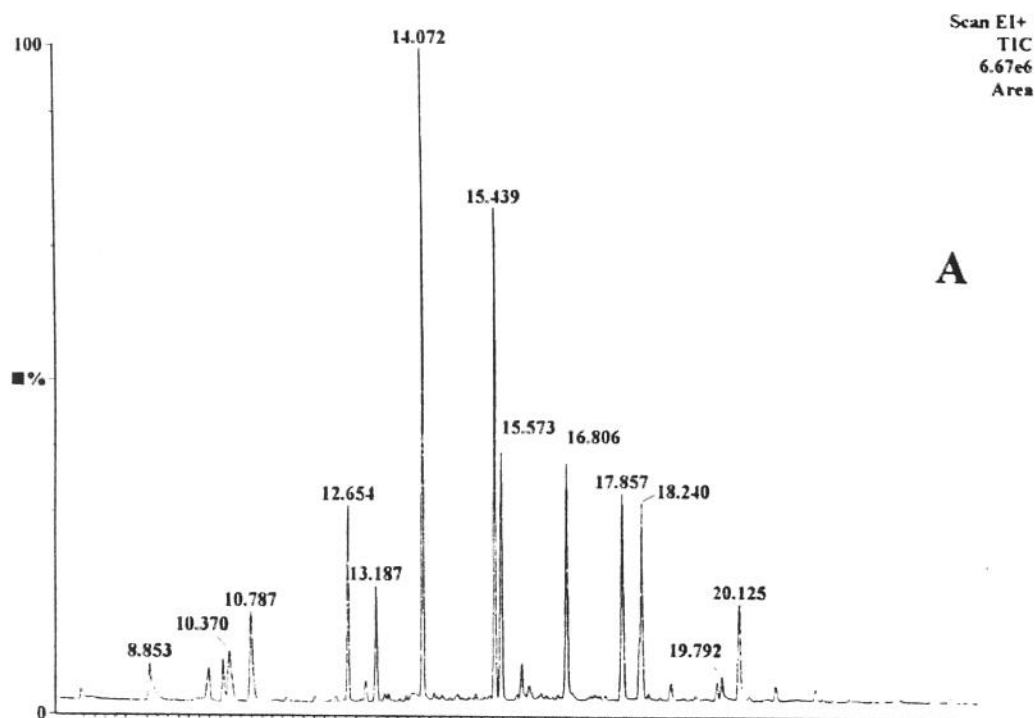
ANEXO 5- Espectro de infra vermelho obtido para o filme de PET F1021.



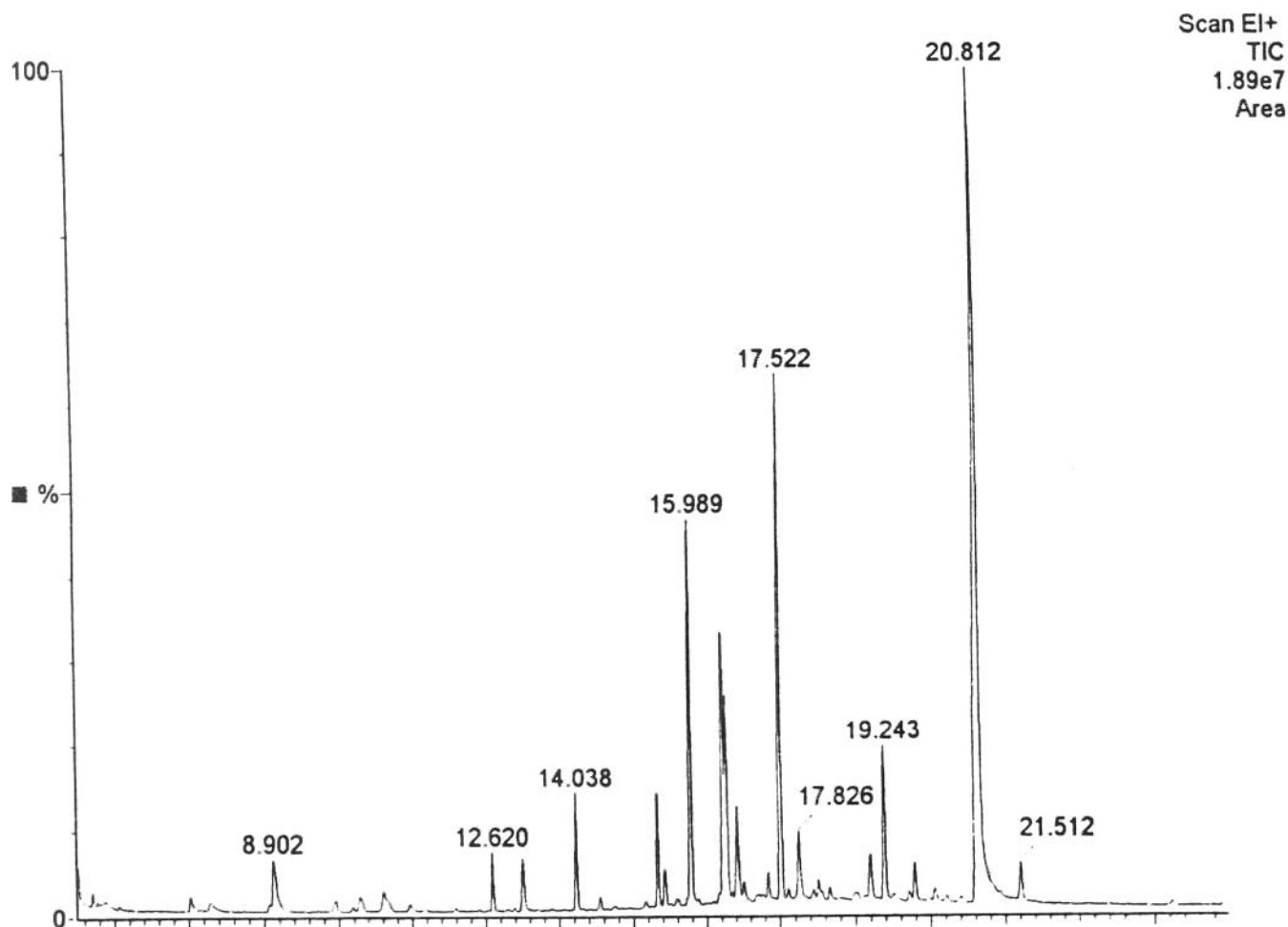
ANEXO 6- Espectros de massa para oligômeros cíclicos do polietileno tereftalato. De A a D - oligômeros da primeira série, de E a G, oligômeros da segunda série. (A) trimero, (B) tetrâmero, (C) pentâmero, (D) hexâmero, (E) trimero, (F) tetrâmero, (G) pentâmero.



ANEXO 7- Espectros de massa para oligômeros da segunda série do polietileno tereftalato. A, C e D - oligômeros alicíclicos, B - oligômero cíclico. (A) tetrâmero, (B) dímero, (C) dímero, (D) trîmero.



ANEXO 8 - Cromatogramas típicos obtidos por cromatografia gasosa - espectrometria de massas para embalagens de PET. Coluna: 100% dimetil polisiloxano (60 m x 0,25 mm D.I., 0,25 μ m df). (A) “Roasting bags”: 1,4 dicloro benzeno- tr = 13,0 min, naftaleno- tr = 14,4 min. (B) Susceptor: p- xileno- tr = 10.4 min.



ANEXO 9 - Cromatograma típico obtido por cromatografia gasosa - espectrometria de massa para laminado PET/PE, aquecido a 120 °C/50 min. Tolueno: tr = 8,9 min, p-xileno: tr = 11 min, 2,5 ciclohexadieno-1,4 diona, 2,6-bis (1,1- dimetil etil): tr = 16,6 min, tritetracontano: 18,0 min, 2,6,10,14,18 pentametil eicosano: tr = 18,3 min, 5-metil, 1-fenil hexanona: tr = 18,7 min, 2,6,10,14 tetrametil nonadecano: tr = 19,2 min, esqualeno: tr = 21,5 min.

TRABALHO APRESENTADO NO "XV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS", REALIZADO EM POÇOS DE CALDAS, MG, 1996.

DETERMINATION OF RESIDUAL OLIGOMERS IN PET FOOD PACKAGING

SUMMARY

Nowadays, the food packaging industry has invested intensively in PET. One of the most recent developments intended for high temperature application is called susceptor, a metalized PET film which converts microwave energy to heat. Temperatures experienced in conventional or microwave ovens can be up to 200°C and the high temperature used in cooking will accelerate migration. Migrants from PET items typically consist of initial reactants, including monomers, and reaction by-products such as low molecular weight oligomers. In this work, retail samples containing PET were collected in Campinas and in Norwich - UK for evaluation of oligomer content. Oligomers were extracted dissolving the PET samples in hexafluoro -2- propanol and analysed by HPLC using the cyclic trimer as external standard. Results showed the cyclic trimer as the dominant oligomer in all samples, followed by cyclic tetramer, pentamer and hexamer. Results also reveal minor amounts of second series cyclic trimer, second series opened dimer, trimer and tetramer. Levels up to 25g of total identified oligomers per kg of polymer were found, suggesting that further studies need to be carried out in order to provide data on formation and consequent increase in oligomers concentration during microwave and conventional heating processes. These studies are important to establish data on human exposure to potential packaging migrants.