

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

CAROLINE MENESES GONÇALVES

**DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE MIGRAÇÃO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS
PARA ALIMENTOS**

Bagé

2014

CAROLINE MENESES GONÇALVES

**DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE MIGRAÇÃO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS
PARA ALIMENTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Manera

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Caroline Costa Moraes

Bagé

2014

CAROLINE MENESES GONÇALVES

**DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE MIGRAÇÃO DE EMBALAGENS PLÁSTICAS
PARA ALIMENTOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Alimentos defendido em: 27 de agosto de 2014.

Banca examinadora:

Prof.^a Dr.^a Ana Paula Manera
Engenheira de Alimentos - UNIPAMPA

Prof. Dr. Caroline Costa Moraes
Engenheira de Alimentos - UNIPAMPA

Prof.^a Dr.^a Valéria Terra Crexi
Engenheira de Alimentos – UNIPAMPA

Prof. Dr. Paulo Fernando Marques Duarte Filho
Engenheiro de Alimentos – UNIPAMPA

AGRADECIMENTO

A muitos tenho que agradecer pela conclusão desta etapa tão importante na minha vida.

Agradeço primeiramente aos meus pais por me darem a vida e por sempre terem me dado a oportunidade de estudar.

Aos meus amigos que sempre me apoiaram, que tanto me ajudaram a estudar e sempre me encorajaram a não desistir, principalmente a Lili Cassol, que mesmo longe estava sempre presente (online no whatsapp ou no Face).

Aos professores e técnicos de laboratório, minha gratidão por conduzir minha formação da melhor maneira possível, principalmente minha orientadora Ana Paula Manera e co-orientadora Caroline Moraes, por todo carinho, atenção e dedicação.

Ao técnico do Laboratório de Microbiologia e Toxicologia de Alimentos, Luciano Almeida, por toda ajuda e atenção.

Aos colegas e amigos da Wizard, principalmente Liz Severo e José de Freitas, Camila Martins e Giovana Leal, minha segunda família, obrigada por estarem sempre do meu lado nos momentos mais difíceis, obrigada pelas folgas!

À minha sogra Ana Luiza Risch, agradeço por todo incentivo que me foi dado, por todo apoio e amizade em todos os momentos.

Ao meu namorado Fernando Risch, que sempre me ajudou, me incentivou, nunca me deixou desistir, entendeu minha ausência em dias de provas e por me amar tanto.

“Não tenhamos pressa, mas não percamos tempo.”

José Saramago

RESUMO

Embalagem é o recipiente destinado a garantir a conservação, transporte e manuseio de alimentos e, é de fundamental importância na preservação dos mesmos durante toda vida útil. A embalagem deve ser atóxica, proteger o alimento principalmente contra umidade, gases e aromas e não permitir migração de compostos das embalagens para os alimentos. Esta migração, se ocorrer fora dos limites estabelecidos pela legislação, pode ocasionar efeitos adversos nos consumidores. Estes testes são realizados com simulantes de alimentos, que são substâncias que imitam o comportamento de um grupo de alimentos que tem características semelhantes. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de migração de embalagens plásticas, utilizadas para acondicionar alimentos. Foram realizados ensaios com três embalagens de polipropileno de diferentes marcas, adquiridas no comércio local, e codificadas como 1, 2 e 3 e em duplicata. Os simulantes empregados foram óleo de soja e ácido acético a 3%. As condições dos ensaios foram: congelamento a -18°C por 24 horas, seguida de aquecimento em micro-ondas até 90°C ; refrigeração a 10°C por 10 dias, e temperatura ambiente (25°C) por 10 dias. Cada condição de ensaio foi realizada cinco vezes, com cada embalagem, a fim de verificar o potencial de migração na reutilização das embalagens. A quantificação da migração foi feita por gravimetria, e pelas análises dos resultados observa-se que a migração não tem comportamento constante na reutilização das embalagens, nem tão pouco nas duplicatas das embalagens testadas, evidenciando que o fenômeno da migração não é influenciado apenas pelas condições experimentais, mas também pelas características próprias da embalagem, tais como: marca, espessura e lote de fabricação. Observou-se também que o simulante óleo de soja favoreceu mais a migração dos componentes das embalagens do que o ácido acético, e a embalagem que mais favoreceu a migração foi a embalagem codificada como 3.

Palavras-chave: migração total, polipropileno, simulante

ABSTRACT

Packaging is the recipient destined to guarantee the conservation, transport and handling of food and it has a fundamental relevance on the preservation of the food during all shelf life. The package must be nontoxic, must protect the food against moisture, gas, flavor. Migration tests evaluate the quantity of substances that might migrate from the packaging to the food. If this migration occurs out of the limits established by the law, it might cause adverse effects on the consumers. These tests are performed with simulants that are substances that copy the behavior of a group of food that has the same characteristics. In this context, this paper aimed to evaluate the migration potential from plastic packaging used to keep food. Tests with three types of packaging, of different brands, made out of polypropylene, purchased at the local market and codified as 1, 2 and 3 and in duplicate. The simulants used were soy oil and 3% acetic acid. The test conditions were: freezing at -18°C for 24 hours, followed by heating in microwave oven to 90°C ; refrigeration at 10°C for 10 days and ambient temperature (25°C) for 10 days. Each test condition was performed five times, with each packaging, in order to verify to migration potential in relation to the reuse of the packaging. The migration quantification was made by gravimetry, and by the analysis of the results it was observed that the migration does not show a constant behavior either in relation to the reuse of the packaging, or in relation to the duplicates of the tested packaging, showing that the migration phenomenon is not influenced only by the experimental conditions, but also by the own characteristics of the packaging, like: brand, quality, thickness and manufacturing batch. It was also observed that the simulant soy oil benefited more the migration of the components of the packaging than the acetic acid, and the packaging that most benefited the migration was the packaging codified as 3.

Keywords: total migration, polypropylene, simulant

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Os dez maiores mercados de embalagem _____	15
Tabela 2 - Maiores mercados nacionais de consumo de embalagens plástica _____	18
Quadro 1 - Tipos de alimentos e simulantes utilizados nos ensaios de migração _____	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Embalagens plásticas selecionadas _____	32
Figura 2 - Fluxograma dos ensaios de migração _____	34
Figura 3 - Migração das embalagens acondicionadas a -18°C e seguido de aquecimento em micro-ondas a 90°C _____	36
Figura 4 - Migração das embalagens acondicionadas a 10°C por 10 dias _____	38
Figura 5 - Migração das embalagens acondicionadas a 25°C por 10 dias _____	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATBC – Acetil tributil citrato

DEHA – Adipato de Di-2-etil-hexila

DEHP – Ftalato de di-2-etilhexil

DOA – Di octil adipato

DOP – Dioctilftalato

FDA – Food and Drug Administration

GMC – Grupo Mercado Comum

LC – Limite de composição

LME – Limite de migração específica

MERCOSUL – Mercado Comum do Sul

PE – Polietileno

PES – Poliésteres

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PU – Poliuretano

PVC – Policloreto de Vinila

TOTM - Tri octil trimelitato

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Embalagens	14
2.2 Embalagens Plásticas	17
2.2.2 Plastificantes	20
2.2.2.1 Migração de plastificantes	21
2.2.3 Fatores que influenciam a migração de componentes das embalagens plásticas para alimentos	22
2.2.4 Aspectos toxicológicos de substâncias presentes em embalagens plásticas	23
2.3 Migração	24
2.3.1 Migração total ou global	26
2.3.2 Migração específica	26
2.3.3 Simulantes de alimentos	27
2.3.4 Migração e o contato a altas temperaturas	29
2.4 Legislação sobre materiais em contato com alimentos	30
3 METODOLOGIA	32
3.1 Seleção das Embalagens	32
3.2 Simulantes	32
3.3 Determinação da migração total com simulantes	33
3.4 Cálculos	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	42
REFERÊNCIAS	43
ANEXO I	49

1 INTRODUÇÃO

Embalagem é o recipiente destinado a garantir a conservação, transporte e manuseio de alimentos (ANVISA, 2001). É qualquer forma pela qual o alimento tenha sido acondicionado, guardado ou envasado (BRASIL, 1969).

Dentre os vários aspectos que demonstram a importância da embalagem, destaca-se a crescente internacionalização e globalização das operações que têm impulsionado muitas empresas a reconsiderar os fatores que contribuem para alcançar maior vantagem competitiva. Uma embalagem inovadora pode mudar a percepção e criar uma nova posição de marketing. Desta forma, verifica-se que a embalagem constitui-se de um negócio atrativo ao mundo industrializado e vem se tornando mais participativa em vários âmbitos, incluindo aqueles relacionados à logística (FREIRE et al., 2008).

Em 2010, a maior parcela das vendas mundial de embalagens foi proveniente dos segmentos de alimentos (51%) e bebidas (18%). Em relação aos materiais de embalagem utilizados pelas indústrias, as maiores participações, em 2010, foram as dos segmentos papel e papelão (31%), plástico (21%) e flexível (19%) (BRASIL PACK TRENDS 2020, 2012).

Em relação às embalagens de alimentos, os requisitos para estas são: ser atóxica, e compatível com o produto; dar proteção sanitária; proteger contra a passagem de umidade, gases, luz, gordura e aromas; resistir bem a impactos físicos; ter boa aparência e permitir boa impressão; apresentar facilidade de abertura e posterior fechamento; possibilitar a limitação de peso, forma e tamanho; ser transparente em alguns casos e opaca em outros; ser de fácil eliminação, evitando problemas de contaminação ambiental (embalagem verde); ter viabilidade econômica; ter características especiais (GAVA et al., 2008).

Dentre estes requisitos, o critério usado para garantir a segurança de produtos alimentícios embalados, está relacionado com as interações embalagem/produto, durante o período de tempo anterior ao uso final pelo consumidor. A embalagem pode contaminar o alimento por meio da migração de elementos de sua composição como

monômeros, aditivos, corantes, tintas de impressão e vernizes, entre outros (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Migração é o fenômeno de transferência de componentes da embalagem para o produto alimentício. As substâncias que são transferidas para o alimento, como resultado do contato ou interação entre este e o material da embalagem são os migrantes. Como não são previstos, muito menos desejáveis, os migrantes são considerados aditivos acidentais de alimentos e podem acarretar a contaminação toxicológica ou sensorial dos produtos acondicionados (GARCIA, 1996).

A migração de componentes da embalagem pode ser tão pequena que não se observará resposta biológica nos organismos expostos a curto prazo. Entretanto, após longos períodos de ingestão de alimentos contaminados, manifestações tóxicas sutis e de difícil detecção poderão ocorrer (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Diversas pesquisas brasileiras relatam a migração de compostos de embalagens para alimentos, os principais estudos são desenvolvidos no Instituto de Tecnologia de Alimentos, e envolvem a migração de compostos de embalagens metálicas (DANTAS, et al., 2010; DANTAS, et al., 2011; DANTAS, et al., 2012). Autores como Goulas et al. (2000) estudaram migração de plastificantes de filmes de PVC em queijos armazenados a 5° C por 10 dias, Garcia (1996) testou embalagens de polipropileno e óleo de oliva como simulante em condições de 10 dias a 40°C e 2 horas/150°C. No entanto, verificou-se na literatura pesquisada, a ausência, até o presente momento, de estudos sobre a migração de componentes de embalagens empregadas para acondicionamento de alimentos e sua reutilização.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo geral avaliar o potencial de migração de embalagens plásticas, utilizadas para acondicionar alimentos, comparando com os dados da legislação brasileira vigente. Para o cumprimento deste objetivo, os seguintes objetivos específicos foram realizados:

- selecionar embalagens plásticas para acondicionamento de alimentos;
- realizar ensaios de migração nas embalagens selecionadas, quantificando a migração;
- correlacionar os dados obtidos com os dados da legislação brasileira.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Embalagens

A embalagem tem sua origem antropológica e sociológica nos primórdios da civilização humana, pois esta é derivada da necessidade básica do ser humano de se alimentar e buscar formas de guardar e conservar seu alimento por mais tempo. Há registros de embalagens do ano de 2200 a.C. que eram feitas exclusivamente de materiais naturais disponíveis na época, como couro, frutos, folhas, entre outros. A medida que a humanidade foi evoluindo, foi-se descobrindo novos materiais, desenvolvendo-se novas necessidades e também ampliando a gama de produtos dos quais se faz uso, aumentando também a quantidade de produtos a serem embalados (NEGRÃO, CAMARGO, 2008).

O aumento na renda pessoal disponível nos países em desenvolvimento vem estimulando a demanda por uma ampla gama de produtos em seus respectivos mercados de consumo, resultando em um crescimento nas indústrias produtoras de embalagens para esses bens. Até 2016, estima-se que a participação do Brasil no mercado mundial aumentará de 3,7% para 4,0%. A expectativa é de que a China se consolide como o segundo maior mercado de embalagens, com o Brasil subindo da 7ª para a 5ª posição no ranking, até 2016 (Tabela 1) (BRASIL PACK TRENDS 2020, 2012).

Tabela 1- Os dez maiores mercados de embalagem

País	Vendas (US\$ bilhões) 2011	Ranking 2011	Vendas (US\$ bilhões) 2016*	Ranking
EUA	141,1	1	163,6	1
China	79,7	2	116,6	2
Japão	76,3	3	87	3
Alemanha	36,5	4	42,3	4
França	27	5	30,4	7
Canadá	27	6	30,8	6
Brasil	25	7	33,8	5
Reuni Unido	22,3	8	25,4	9
Rússia	20,5	9	26	8
Índia	16,9	10	24,5	10

* Estimativa

Fonte: Brasil Pack Trends 2020 (2012).

Embalagem para alimentos é o artigo que está em contato direto com alimentos, destinado a contê-los, desde a sua fabricação até sua entrega ao consumidor com a finalidade de protegê-los de agentes externos, de alterações e de contaminações, assim como de adulterações (ANVISA, 2001).

As embalagens que têm interesse do ponto de vista de saúde pública são as primárias, ou seja, aquelas que têm contato direto com o alimento, podendo interagir com ele (OLIVEIRA, 2010).

Uma das principais funções da embalagem é garantir ao consumidor um alimento com as mesmas características e qualidade de um produto fresco, protegendo-os contra agentes deteriorantes, infectantes e sujidades, além de ser uma barreira física de proteção contra o contato direto com o meio ambiente (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Uma boa embalagem deve também ser resistente ao produto nela contido durante o processamento e/ou armazenamento, não cedendo elementos de sua

composição ao alimento, sejam estes nocivos ou não ao homem ou ao próprio alimento (OLIVEIRA, 2010).

Segundo a ANVISA (2001) as embalagens e equipamentos que estejam em contato direto com alimentos devem ser fabricados com Boas Práticas de Fabricação e nas condições normais ou previsíveis de uso. Não favorecer a migração de componentes indesejáveis em quantidades que não superem os limites máximos estabelecidos de migração total ou específica e que possam representar um risco para a saúde humana e/ou ocasionar uma modificação inaceitável na composição dos elementos ou nas características sensoriais dos mesmos.

Com o visível crescimento das indústrias de embalagens, o impacto causado ao meio ambiente por estas matérias também cresceu. Deste modo, na criação de novas embalagens são considerados aspectos de segurança alimentar, redução de perdas, aumento da vida útil do produto, conservação do conteúdo, facilidade de consumo e destino final da embalagem (PRADO FILHO, 2006).

Ainda segundo a ANVISA (2001), os materiais aprovados para contato com alimento são:

- Materiais plásticos, incluindo vernizes e revestimentos;
- Celulose regenerada;
- Elastômeros e borrachas;
- Vidro;
- Metais e suas ligas;
- Madeira, incluindo a cortiça;
- Produtos têxteis;
- Ceras de parafina e microcristalinas, entre outros.

Estes materiais estão sujeitos a regulamentos específicos bem como as regras básicas de amostragem, métodos de análise e princípios estabelecidos com relação à pureza, limites de migração total e específica, etc.

2.2 Embalagens Plásticas

Papel, madeira, metal, vidro, plástico entre outros podem ser utilizados para a confecção de embalagens para alimentos. Dentre estas, o plástico vem ganhando cada vez mais destaque. A indústria de embalagens plásticas tem investido em tecnologias para atender o público consumidor no que diz respeito à facilidade de transporte e consumo, possibilidade de abertura e fechamento da embalagem entre outros (HAYASAKI, 2006).

As principais características das embalagens plásticas são a elevada propriedade mecânica, baixo custo, peso reduzido e facilidade na moldagem, apresentando diferentes formas e tamanhos. As embalagens plásticas mais utilizadas são feitas de polietileno(PE), polipropileno(PP), poliestireno(PS), poliésteres(PES) e poliuretano(PU). O tipo de plástico que é utilizado na fabricação pode estar identificado na embalagem através de suas siglas(SANTOS, YOSHIDA, 2011).

Os plásticos são capazes de satisfazer uma grande variedade de requisitos funcionais e oferecem vantagens quando comparados a outros materiais. No entanto, é importante que os materiais em contato com alimentos sejam inertes e não contaminem o alimento através de migração ou transferência de substâncias usadas na sua produção (COOPER, 2007).

Entre os maiores usuários desse tipo de embalagem, destacam-se os mercados de biscoitos, alimentos para animais, refresco em pó, café e salgadinhos para embalagens flexíveis, e os mercados de refrigerantes, água mineral, óleo comestível, produtos químicos e amaciante de roupa para embalagens plásticas rígidas (Tabela 2).

Tabela 2 - Maiores mercados nacionais de consumo de embalagens plástica

Maiores mercados de plásticos flexíveis	Maiores mercados de plásticos rígidos
Biscoito	Refrigerante
Alimentos para animais	Água mineral
Refresco em pó	Óleo comestível
Café	Produtos químicos
Salgadinho	Amaciante de roupa
Creme dental	Hortifrutigranjeiro
Molho de tomate	Detergente líquido
Massa instantânea	Creme tratamento cabelo
Refrigerante	Água sanitária
Goma de mascar	Bebidas com sabor de fruta
Sabonete	Creme/loção para pele
Cigarro	Agroquímicos
Detergente em pó	Óleo lubrificante
Carne bovina s/osso resfriada	logurte
Massa alimentícia seca	Álcool

Fonte: Brasil Pack Trends 2020 (2012).

No Brasil, o uso de materiais plásticos empregados na elaboração de embalagens destinadas ao contato com alimentos e bebidas foi regulamentado a partir da criação do MERCOSUL. As resoluções do MERCOSUL estabeleceram a lista positiva dos polímeros e resinas para embalagens e equipamentos em contato com alimentos e a lista positiva de aditivos para materiais plásticos (NASSER, LOPES, MONTEIRO, 2005).

Diferentes tipos de aditivos são incorporados no processo de transformação dos plásticos, o que proporciona um melhor desempenho no processamento e nas características finais das embalagens. Os aditivos podem ser antioxidantes, estabilizantes, lubrificantes, agentes anti-estáticos e agentes anti-bloqueio, entre outros. Isto deixa claro que as embalagens plásticas não são inertes, uma vez que todas estas

substâncias encontram-se na matriz polimérica que entrará em contato com o alimento e podem se tornar contaminantes se transferidos ao alimento (FREIRE et al., 2008).

Segundo SOARES (2008) o material polimérico utilizado na confecção da embalagem alimentícia pode conter resíduos de elementos químicos provenientes dos materiais que o compõem e esses resíduos podem migrar para o alimento.

2.2.1 Material de embalagens plásticas

Os materiais plásticos podem ser classificados em termofixos ou termoplásticos. Os materiais termofixos ou termorrígidos são materiais que podem ser moldados com a ação do calor e pressão, porém a reação é irreversível. Já os materiais termoplásticos são produtos moldados que amolecem quando sujeitos à ação do calor e pressão e estes são de maior uso nas embalagens de alimentos (TWEDE, GODDARD, 2010).

Segundo Cabral et al. (1984) os principais termoplásticos utilizados em embalagens de alimentos são:

- Polietileno (PE): material plástico transparente mais vendido e de menor preço. Sua resistência e flexibilidade são fatores essenciais para as numerosas opções de embalagens. Suas principais aplicações são: envoltório para carnes frescas e congeladas; frutas e vegetais frescos, entre outros
- Polipropileno (PP): É conhecido como o mais leve dos plásticos, em razão da sua baixa densidade. O PP é utilizado principalmente nas embalagens de produtos desidratados e alimentos gordurosos. O polipropileno (PP) é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados pela indústria, tendo ele variadas aplicações como embalagens rígidas, flexíveis, descartáveis. O polipropileno possui maior rigidez quando comparado ao polietileno, mas possui baixa resistência ao impacto em temperaturas baixas (NASCIMENTO et al., 2012).
- Policloreto de vinila (PVC): material de boa transparência e brilho, boa resistência ao impacto, porém baixa resistência térmica. Vinagre e água mineral são alguns produtos acondicionados por PVC.

- Poliestireno (PS): não pode ser utilizado em alimentos quentes ou outras aplicações a alta temperatura. Pode ser utilizado para acondicionar ovos, frutas e chocolates.
- Polietileno tereftalato (PET): é utilizado principalmente na indústria de bebidas para a produção de frascos de refrigerante e água mineral

2.2.2 Plastificantes

A ANVISA regulamentou na Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008, os aditivos, como os plastificantes, que podem ser utilizados na produção de embalagens plásticas que entrarão em contato direto com produtos alimentícios, assim como suas concentrações e limites de migração permitidos, de forma a não afetar a saúde do consumidor(ANVISA, 2008).

Os agentes plastificantes afetam as propriedades físico-químicas e mecânicas do polímero. O filme sem agentes de plastificação torna-se quebradiço e com baixa resistência ao impacto, contudo, apresenta melhor barreira contra a permeabilidade a gases e vapor de água (JORGE, 2013).Os principais plastificantes são descritos a seguir.

Ftalatos

Constituem a classe de plastificantes mais utilizada para combinações com resinas vinílicas.Estes plastificantes são largamente empregados em função de seu baixo custo e das boas propriedades no produto acabado. Desta classe, os plastificantes mais conhecidos e empregados mundialmente são os dioctilftalato (DOP), e podem ser aplicados na maioria das formulações do PVC. É utilizado em bolsas de sangue, simuladores de tecidos humanos,embalagens, calçados, entre outros. O DOP representa mais de 50% do total deplastificantes produzidos no mundo.

Trimelitados

Os triésteres de anidridos trimetílicos vêm se tornando uma importante classe de plastificantes para utilização em resinas vinílicas. Os trimelitados são similares a família

dos ftalatos em relação à compatibilidade e à eficiência de plastificação. Quando associados a outros plastificantes monoméricos, contribuem significativamente no processamento, compatibilidade, resistência a extração por água, apresentando ainda baixa volatilidade. Os trimelitados não possuem boa resistência a óleos e solventes à base de hidrocarbonetos. Nesta classe o plastificante mais conhecido é o TOTM (tri octil trimelitato). São normalmente empregados em compostos de PVC para revestimentos de fios e cabos elétricos de elevado desempenho.

Citratos

Os citratos têm uso restrito devido ao seu custo elevado. Esta classe de plastificante é bastante indicada para ser utilizada na área médica por serem considerados produtos naturais. O plastificante mais conhecido desta família é o ATBC (acetil tributil citrato).

Adipatos

São especialmente indicados quando se deseja a manutenção da flexibilidade do produto em baixas temperaturas. O plastificante mais conhecido desta família é o DOA (di octil adipato). Entre outras aplicações é utilizado em filmes esticáveis para embalagem.

2.2.2.1 Migração de plastificantes

Existem três formas principais de perda do plastificante a partir de um polímero plastificado:

Volatilização: perda do plastificante do material para a atmosfera;

Extração: perda do plastificante do material para os líquidos (óleos, água, entre outros agentes). Neste caso, quanto mais alto for o peso molecular do plastificante maior será sua resistência à extração;

Migração: perda do plastificante por transferência entre duas superfícies que estão em contato (BRASKEM, 2002).

2.2.3 Fatores que influenciam a migração de componentes das embalagens plásticas para alimentos

O principal mecanismo de controle da migração de componentes das embalagens para os alimentos é a difusão, que é resultante de movimentos moleculares naturais e espontâneos que ocorrem sem a ajuda de forças externas (GARCIA, 1996).

Propriedades físico-químicas do polímero, concentração do migrante no material, tempo de contato, temperatura, entre outros, são fatores que influenciam no potencial de migração de componentes da embalagem plástica para os alimentos (FIGGE, 1980).

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

A natureza da fase de contato polímero/alimento ou simulante influencia no coeficiente de difusão. Neste aspecto, o potencial de migração foi classificado por BRISTON & KATAN (1974) em três tipos:

- a. Não ocorre migração:** o coeficiente de difusão é próximo de zero e somente os componentes da monocamada de migrante da superfície interna do plástico podem ser dissolvidos e transferidos para o alimento. Exemplo: alimentos secos e duros.
- b. Migração independente:** não controlada pelo alimento. O coeficiente de difusão é constante e independente do tempo e do tipo de alimento. Exemplo: migração do cloreto de vinila (monômero do PVC).
- c. Migração controlada pelo alimento:** o alimento penetra no polímero e provoca alterações na sua estrutura física. O coeficiente de difusão aumenta com o tempo.

2.2.4 Aspectos toxicológicos de substâncias presentes em embalagens plásticas

Os riscos à saúde associados ao uso de substâncias químicas, dependem entre outros fatores, da dose de exposição e de como as mesmas são metabolizadas pelo organismo humano. No caso de monômeros residuais e oligômeros de plásticos, a exposição está relacionada com a ingestão desses compostos quando ocorre migração das embalagens para os alimentos em contato (MONTEIRO, 1997).

A migração dessas substâncias pode representar um risco para a saúde humana, particularmente durante a exposição crônica, através do consumo de alimentos e bebidas (DE FUSCO, 1990).

Evandri et al. (2000) verificaram o efeito toxicológico de substâncias químicas que migraram para água mineral acondicionada em garrafas PET sob diferentes condições de armazenamento (a 40°C no escuro, a 25°C com e sem exposição a luz solar), usando o teste com *Allium cepa* (cebola, que é um bioindicador de genotoxicidade). Os resultados revelaram que as substâncias químicas migradas induziram anomalias citogenéticas independentemente das condições de estocagem, as quais foram evidenciadas após oito semanas de armazenamento e, portanto, dentro do prazo de validade do produto. Os autores sugeriram que compostos não-voláteis resultante da exposição da garrafa a alta temperatura e a luz solar podem causar aumento no número de anomalias cromossômicas.

Dellarco et al. (1988) relataram que o acetaldeído presente em embalagens plásticas, provocou danos citogenéticos em cultura de células de mamíferos. Este composto é mutagênico e pode danificar células somáticas.

Os principais efeitos adversos, segundo os estudos toxicológicos descritos na literatura, relacionam-se à mutagenicidade e à carcinogenicidade de substâncias químicas migrantes da embalagem para alimentos e bebidas em contato (MONARCA, 1994). A maioria desses estudos descreve ensaios toxicológicos realizados com substâncias químicas migrantes, previamente determinadas em ensaios de migração global.

2.3 Migração

Migração é a transferência de componentes do material em contato com alimentos, para estes produtos, devido à fenômenos físicos e químicos (ANVISA, 2001). As substâncias que são transferidas para o alimento, como resultado do contato ou interação entre este e o material da embalagem são os migrantes. Estes migrantes são considerados aditivos acidentais de alimentos e podem acarretar a contaminação dos produtos acondicionados (GARCIA, 1996).

A maioria dos testes efetuados em embalagens de alimentos são denominados testes de migração, que avaliam a quantidade de substâncias passíveis de migrar da embalagem para o alimento. Estes testes são importantes, pois os compostos que podem migrar da embalagem para o alimento, além de potencialmente tóxicos, podem alterar as características do alimento (OLIVEIRA, 2010).

Alimentos tanto sólidos quanto líquidos podem ser muito agressivos e podem interagir fortemente com os materiais que eles entram em contato. De fato, nenhum material em contato com alimentos é totalmente inerte, então é possível que seus constituintes químicos migrem para o alimento. Metais, vidros, plásticos, entre outros, podem liberar quantidades de seus constituintes químicos quando eles entram em contato com certos tipos de alimentos (CASTLE, 2007).

A migração de substâncias tóxicas da embalagem para o alimento depende das características físico-químicas do alimento, tais como pH, teor de lipídeos, teor alcoólico, etc. Outros fatores também influem na migração como temperatura e o tempo de contato entre embalagem e alimentos, relação superfície de contato/volume de alimento, espessura da embalagem, material que a compõe, além das várias técnicas utilizadas no acondicionamento de alimentos (OLIVEIRA, 2010).

A migração não ocorre da mesma maneira com todos os tipos de materiais ou embalagens em contato com alimentos e bebidas. Nas embalagens metálicas, por exemplo, a migração ocorre devido à corrosão e nas embalagens plásticas e embalagens à base de celulose a migração ocorre por transferência de massa da matriz polimérica para o produto em contato, além de componente como aditivos, resíduos, subprodutos da reação, etc. (GALLAGHER; MONTEIRO; KOPPER, 2011).

A embalagem pode contaminar o alimento através da cessão de elementos de sua composição como monômeros, aditivos, corantes, tintas de impressão, entre outros. A migração destes componentes pode ser tão pequena que não se observará resposta biológica nos organismos expostos à curto prazo. No entanto, a ingestão de alimentos contaminados por um longo período de tempo tem como consequência manifestações tóxicas sutis e de difícil detecção (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). De acordo com Oliveira (2010) os corantes e pigmentos para embalagens têm sido objeto de vários estudos avaliando os efeitos genotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos relacionados à substâncias utilizadas na sua síntese.

Os estudos de migração devem avaliar de forma qualitativa e quantitativa a substância química que migrou da embalagem para o alimento (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). A migração é considerada assunto de saúde pública, por isso, existem regulamentações que apresentam listas positivas, ou seja, listas de substâncias autorizadas e suas restrições de uso (PADULA; CUERVO, 2004).

SOARES (2008) fez um estudo do método radiométrico para avaliação da migração de elementos de embalagens plásticas para o seu conteúdo e constatou que nem todas as embalagens apresentaram migração e quando apresentaram migração, o valor estava dentro do limite estabelecido. Em outro estudo, Freire (1992), constatou que a temperatura influencia na migração de compostos para os alimentos. A temperatura exerceu forte influência no processo de migração nas amostras de PVC (Policloreto de Vinila) com teores de DEHP (di-2-etilhexil ftalato) inferiores a 30%. Nessas amostras a migração foi significativamente reduzida com a diminuição da temperatura.

No caso das embalagens plásticas, os fatores que interferem no potencial de migração de componentes destas embalagens para alimentos são as propriedades físicas e químicas do polímero, a concentração do migrante no material, o tempo de contato, a temperatura e as propriedades físicas e químicas do sistema polímero/migrante/alimento (GARCIA, 1996).

2.3.1 Migração total ou global

Migração total é a soma de todos os componentes da embalagem que podem ser transferidos para o alimento, em condições específicas de acondicionamento e estocagem. Sua determinação é feita com uma amostra de material de área conhecida em contato com um simulante do alimento sob condições específicas de tempo e temperatura. O resíduo migrado para o simulante, se houver, é quantificado através de técnica analítica apropriada e seu resultado é expresso em termos de mg de resíduo por dm^2 de material em contato com o simulante (GARCIA, 1996).

Ainda, segundo a ANVISA (2001), migração total ou global é a quantidade de componentes transferida dos materiais em contato com alimentos ou seus simulantes, nas condições usuais de emprego, elaboração e armazenamento ou nas condições equivalentes de ensaio.

O limite de migração global estabelecido pela legislação brasileira é de 50 mg/kg de simulante e de 8 mg/ dm^2 de área de superfície, para embalagens e equipamentos com capacidade superior ou igual a 250 mL (NASSER; LOPES; MONTEIRO, 2005).

2.3.2 Migração específica

Segundo a ANVISA (2001), migração específica é a quantidade de um componente não polimérico particular de interesse toxicológico transferida dos materiais em contato com alimentos para os alimentos ou seus simulantes, nas condições equivalentes de ensaio.

Os limites de migração específica são estabelecidos considerando os dados toxicológicos da substância. Um determinado material de embalagem está apto a entrar em contato direto com o alimento se demonstrar conformidade com estes limites através de ensaios de migração específica, os quais devem ser realizados no material ou embalagem final utilizando-se simulantes de alimentos (PADULA, 2012).

2.3.3 Simulantes de alimentos

Simulantes de alimentos são produtos que imitam o comportamento de um grupo de alimentos que têm características semelhantes (ANVISA, 2001).

A utilização de simulantes de alimentos na determinação de migração de componente de embalagens é necessária, pois ao se trabalhar com alimentos, há uma grande dificuldade analítica devido à sua composição química complexa. Os simulantes de alimentos apresentam composição química simples, com menos interferentes, o que permite um estudo mais rápido, além de minimizar o custo analítico. Porém a utilização de simulantes só é válida se este apresentar características semelhantes ao alimento que está sendo substituído(FREIRE, 1992).

Um simulante verdadeiro deve satisfazer duas condições básicas: apresentar mesmo poder extrativo que o alimento simulado e permitir análise adequada de migração.

Para as embalagens e equipamentos plásticos em contato com os alimentos, são definidos os seguintes simulantes de alimentos:

- Simulante A: Água;
- Simulante B: Solução de ácido acético a 3% (v/v) em água;
- Simulante C: Solução de álcool em água a 15% ou na concentração mais próxima da real de uso;
- Simulante D: Azeite de oliva refinado ou óleo de soja.

Os alimentos são classificados por tipo e, para cada tipo de alimento tem-se o simulante adequado para o ensaio de migração. Os tipos de alimentos e seus respectivos simulantes são apresentados noQuadro1.

- Alimentos do Tipo I: água, infusões de café e chá, cerveja, leite condensado, sucos de frutas não ácidas, bebidas com menos de 5% de álcool, mel, sorvetes sem substâncias gordurosas, geléias de frutas não ácidas, ovos sem casca, etc.

- Alimentos do Tipo II: sucos de frutas ácidas, geleias de frutas ácidas, doces de frutas cítricas, leites fermentados, molhos, vinagre, etc.
- Alimentos do Tipo III e IV: carnes frescas de animais e de aves gordurosas, leite integral, maionese, sorvetes ricos em gorduras, óleos e gorduras emulsionados, etc.
- Alimentos do tipo V: óleos, gorduras, manteiga, margarina, chocolates, etc.
- Alimentos do Tipo VI: vinhos, licores, aguardentes, cervejas e outras bebidas contendo mais de 5% de álcool, alimentos conservados em meio alcoólico, etc.
- Alimentos do Tipo VII: cereais, pães, biscoitos e outros produtos assados não gordurosos, frutas secas, leite em pó, café em grão ou em pó. Especiarias, caldos para sopas desidratadas, sal, etc.

Quadro 1 - Tipos de alimentos e simulantes utilizados nos ensaios de migração

Tipo	Alimento	Simulante
I	Alimentos aquosos não-ácidos (pH superior a 5)	A
II	Alimentos aquosos ácidos (pH inferior ou igual a 5)	B
III	Alimentos aquosos não-ácidos contendo óleo ou gordura	A ou D
IV	Alimentos aquosos ácidos contendo óleo ou gordura	B ou D
V	Alimentos oleosos ou gordurosos	D
VI	Alimentos alcoólicos (conteúdo em álcool superior a 5% v/v)	C
VII	Alimentos sólidos secos ou de ação extrativa pouco significativa	Nenhum ou ocasionalmente um dos simulantes (A, B, C ou D) dependendo do tipo de alimento

Fonte: SOARES, 2008.

2.3.4 Migração e o contato a altas temperaturas

A temperatura tem forte influência na quantidade de substâncias que migram para o alimento ou simulante. Para alguns plásticos, as temperaturas elevadas podem afetar também a identidade das espécies que migram, devido à sua composição térmica (GARCIA, 1996).

Condições de contato a altas temperaturas são comuns no processamento e acondicionamento de alimentos. Alguns exemplos são os processos de enchimento a quente, cozimento, pasteurização, entre outros. A indústria de alimentos disponibiliza embalagens plásticas resistentes à esse calor, o que permite o tratamento térmico de alimentos após o acondicionamento e também permite a utilização destas embalagens em fornos de micro-ondas e fornos convencionais (GARCIA, 1996).

Uma dúvida que existia era se a migração observada no aquecimento em micro-ondas ocorria apenas devido ao processo de aquecimento ou se seria intensificada ou inibida pela energia de micro-ondas. A conclusão é de que para os níveis de potência em micro-ondas, não há outro efeito da radiação de micro-ondas que não seja a produção de calor (JICKELLS, et al., 1992; CASTLE, 1995; LOX, 1993).

Um estudo feito por Jickells et al. (1992), empregou amostras de cinco plásticos de uso comum em micro-ondas submetendo ao aquecimento em micro-ondas e em seguida foi determinada a migração de componentes específicos. Óleo de oliva e iso-octano foram utilizados como simulantes. Não foi observada diferença entre os níveis de migração entres os plásticos submetidos ao micro-ondas e aqueles que receberam tratamento térmico equivalente em aquecimento convencional.

Nos ensaios de migração total a altas temperaturas, parte das substâncias que desprendem da embalagem é de natureza volátil. Na maioria dos estudos realizados, os voláteis se perdem no alimento, não sendo quantificados no resíduo de migração total (GARCIA, 1996).

As embalagens cujo produto sofre algum tipo de tratamento térmico após o acondicionamento são estruturas complexas que devem apresentar elevada resistência à pressão interna, termossoldagem, altas temperaturas, congelamento, entre outros (GARCIA, 1996).

2.4 Legislação sobre materiais em contato com alimentos

No Brasil, o controle e regulamentação de materiais destinados à embalagens de alimentos e bebidas são realizados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária por meio das seguintes resoluções que atualmente estão em vigor: Resolução nº 105, de 1999; RDC nº 91, de 2001; RDC nº 129 de 2002; RDC nº 20, de 2007; RDC nº 17 e nº 20 de 2008. Estas resoluções estabelecem os regulamentos técnicos sobre as disposições gerais para embalagens, revestimentos, utensílios, tampas e equipamentos em contato com alimentos (GALLAGHER; MONTEIRO; KOPPER, 2011).

A legislação do MERCOSUL assim como as demais legislações para embalagens para contato com alimentos só permitem o uso de substâncias descritas nas listas positivas de materiais básicos (polímeros e resinas) e aditivos. Nestas listas positivas estão especificadas restrições como limites de composição (LC), limites de migração específica (LME) detectada em simulantes de alimentos e restrições de uso quando a substância é aprovada para contato com apenas algumas classes de alimentos, ou para determinados tipos de materiais de embalagem. A legislação envolve também a determinação de um limite de migração total (8mg/dm² ou 50mg/kg). Finalmente a legislação estabelece que os materiais de embalagem não devem modificar as características sensoriais dos produtos alimentícios (PADULA; CUERVO, 2004).

Sobre aditivos para materiais plásticos destinados ao contato com alimentos, a Resolução 50/01 engloba todos os aditivos aprovados no âmbito do MERCOSUL. Na área de materiais plásticos para contato com alimentos estão em vigor 25 Resoluções GMC. No Anexo I é possível encontrar as Resoluções GMC do MERCOSUL sobre materiais de embalagem para contato com alimentos.

A legislação sobre materiais em contato com alimentos difere em alguns países. Por exemplo, existem características na legislação nos Estados Unidos que os tornam diferenciados, como o conceito de aditivo alimentício indireto (substâncias que não apresentam finalidade tecnológica para os alimentos), que é o mesmo para aditivo alimentício direto (FREIRE et al., 2008).

A União Européia não define as substâncias em contato com alimentos como aditivos alimentares, e aquelas permitidas estão apresentadas em listas positivas de

uso geral. Tanto a União Européia quanto a FDA (*Food and Drug Administration*) possuem legislação específica sobre os métodos de análises e simulantes para avaliar a migração das substâncias e materiais em contato com alimentos. Os simulantes estão estabelecidos para diferentes grupos de alimentos que incluem bebidas, cereais, produtos de chocolates, açúcares e confeitos, frutas e vegetais, óleos e gorduras, produtos animais e lacteis, entre outros (TWARSOSKI et al., 2007; SHAFER, 2007).

3 METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microbiologia e Toxicologia de Alimentos da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé.

3.1 Seleção das Embalagens

As embalagens utilizadas nos ensaios de migração foram selecionadas de acordo com a disponibilidade no comércio local, apresentando diferentes espessuras e de diferentes marcas. As embalagens foram codificadas como Embalagem 1 (A e B), Embalagem 2 (A e B), Embalagem 3 (A e B), totalizando 36 embalagens (12 embalagens para cada condição experimental de temperatura), todas elaboradas de Polipropileno (PP). Não foi possível identificar o lote de fabricação das embalagens.

A superfície de contato de cada embalagem foi em torno de 600 cm² conforme metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). As embalagens foram lavadas primeiramente em água corrente e após com água destilada para posterior secagem e acondicionamento dos simulantes.

A Figura 1 mostra os três tipos de embalagens utilizadas nos ensaios.

Figura 1 - Embalagens plásticas selecionadas



Fonte: Autor, 2014

3.2 Simulantes

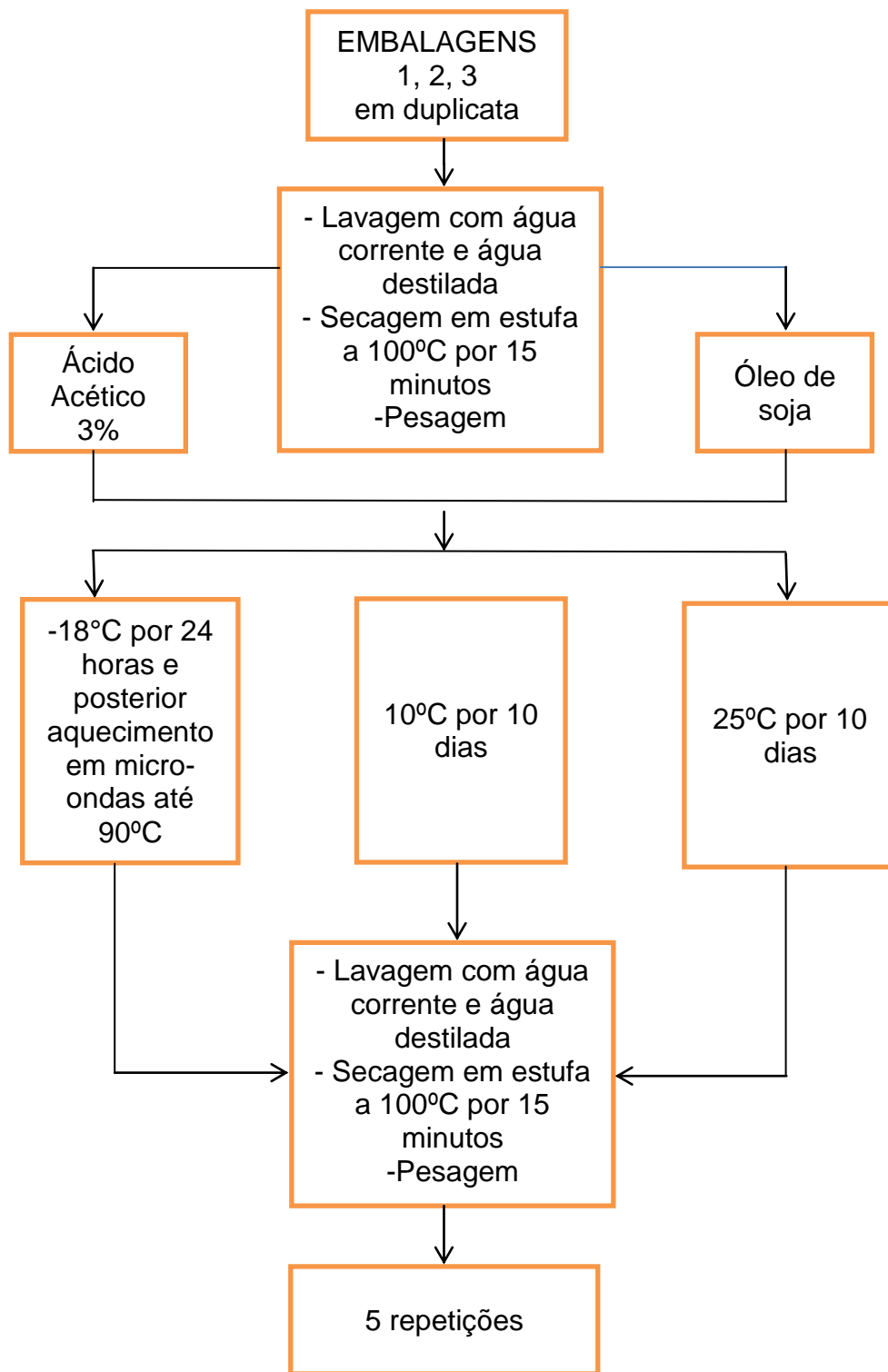
Os simulantes utilizados para os ensaios de migração foram o ácido acético 3% e óleo de soja. Estes foram selecionados a fim de simular as condições de

acondicionamento doméstico de alimentos, tais como: conservas, geleias de frutas ácidas, molhos, maionese, carnes em molho, batata frita, mousses, patês, creme de leite, ricota, requeijão, queijos secos, presuntos, chocolate, entre outros.

3.3 Determinação da migração total com simulantes

Os simulantes ácido acético ou óleo de soja foram acondicionados dentro das embalagens nas seguintes condições: congelamento a -18°C por 24 horas e posterior aquecimento a 90°C em micro-ondas (aproximadamente 4 min para o óleo e 20 min para o ácido acético) (GARCIA, 1996); refrigeração (10°C) por 10 dias, e acondicionamento em temperatura ambiente (25°C) por 10 dias (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Após o tempo de ensaio de migração, as embalagens foram lavadas, secas e pesadas, conforme metodologia adaptada de GARCIA (1996). A Figura 2 apresenta o fluxograma dos ensaios de migração.

Figura 2 - Fluxograma dos ensaios de migração



Cada embalagem foi testada 5 vezes na condição experimental definida, verificando a migração em função da reutilização das embalagens.

3.4 Cálculos

A migração total das embalagens foi calculada de acordo com metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008), conforme Equação 1:

$$Q = \frac{RS}{AV} \quad (1)$$

Onde:

Q = migração total (mg/kg)

R = massa do resíduo que migrou(mg);

A = área total de contato da amostra com simulante (dm²);

S/V = relação área/massa de água correspondente ao volume de contato real entre o material e o alimento, em dm²/kg de água;

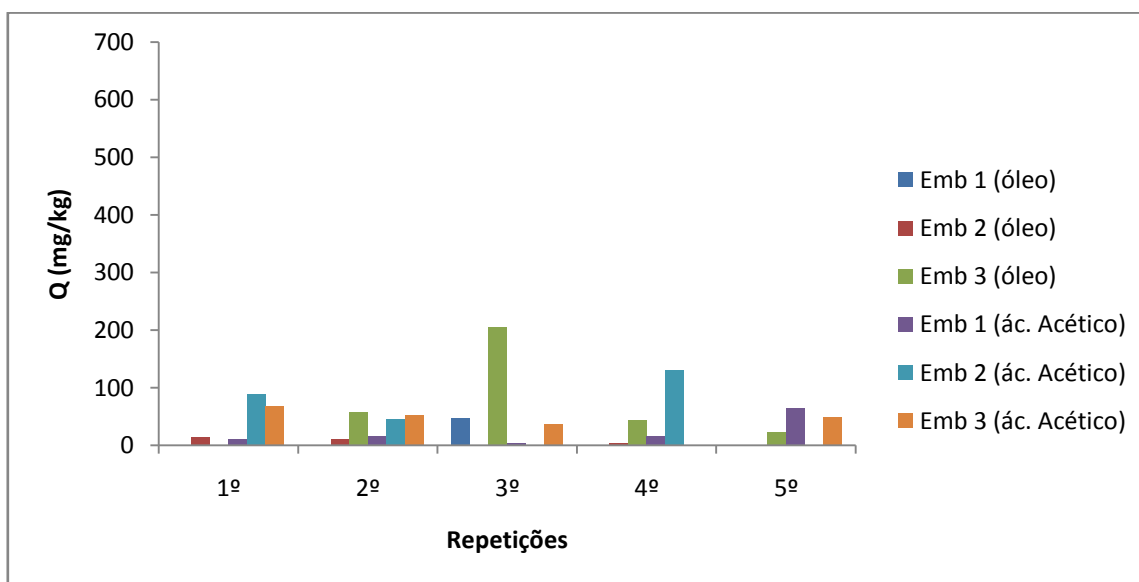
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram selecionadas 3 embalagens de marcas diferentes, e com as seguintes espessuras: Embalagem 1: 0,445 mm; Embalagem 2: 1,373mm; Embalagem 3: 1,165 mm.

As análises foram realizadas para cada embalagem em duplicata, quantificando a migração em cada condição de ensaio. A partir dos resultados verificou-se uma considerável diferença dos valores de migração para a duplicata da mesma embalagem, nas mesmas condições de ensaio. Este fato evidencia que a migração não depende somente das condições experimentais, mas também das características da embalagem como: marca, espessura, lote de fabricação. Diante disto, para as análises dos resultados optou-se por utilizar os maiores valores de migração.

A quantificação da migração com óleo de soja e ácido acético como simulantes, nos três tipos de embalagens testadas, na condição de congelamento a -18°C seguido de aquecimento em micro-ondas a 90°C , está apresentada no gráfico da Figura 3.

Figura 3 - Migração das embalagens acondicionadas a -18°C e seguido de aquecimento em micro-ondas a 90°C



Fonte: Autor, 2014.

Analisando o gráfico da Figura 3, nota-se que na maioria dos ensaios houve migração de componentes das embalagens de PP, e alguns dos valores extrapolaram o limite máximo estipulado pela legislação brasileira (50 mg/kg), particularmente a embalagem 3, contendo óleo de soja como simulante, na terceira repetição do ensaio, chegando a uma migração de aproximadamente 200 mg/kg. Também é possível visualizar uma migração acima do limite permitido, para a embalagem 2, contendo ácido acético como simulante na primeira, segunda e quarta repetições.

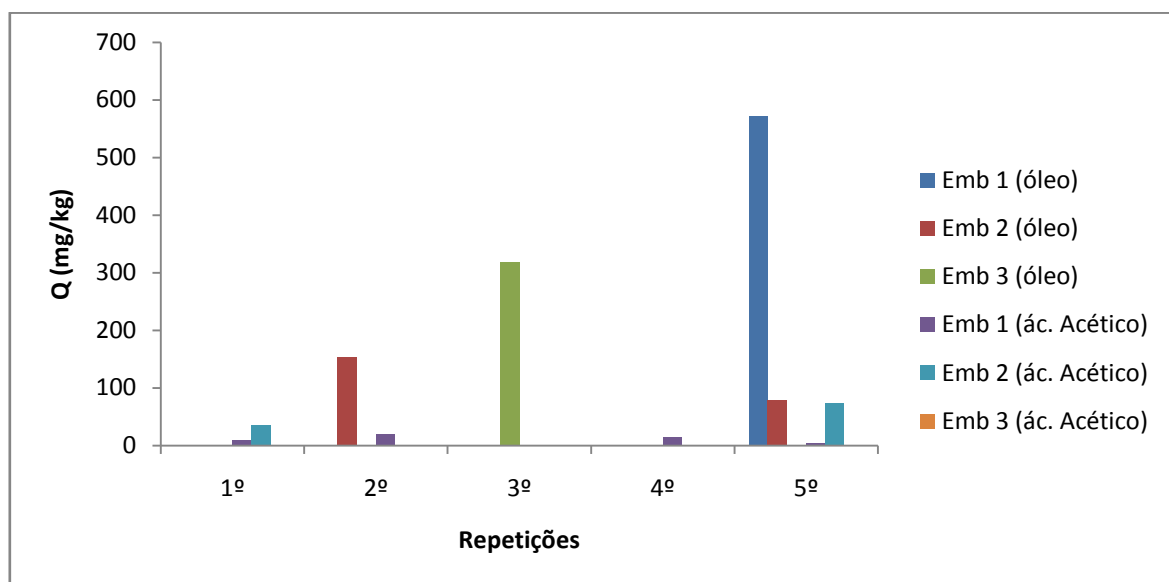
De acordo com Campos (2013), a migração aumenta com temperaturas elevadas, favorecendo a possível contaminação dos alimentos e modificando as suas características. A difusão destes migrantes aumenta com a temperatura e adicionalmente são formadas substâncias resultantes da degradação do plástico. No micro-ondas, em teoria, embora o período de aquecimento é normalmente curto (2 a 3 minutos) na potência máxima, resultando em um curto tempo para a condução de calor para o plástico, existem tempos de cozimento que chegam a 20 minutos.

As embalagens plásticas, devido à sua estrutura, têm uma maior afinidade pelas gorduras, sendo assim, a migração dos constituintes destas têm maior probabilidade de ocorrer em alimentos gordurosos. Estudos sobre o efeito do aquecimento com micro-ondas sobre a migração de plastificantes demonstraram que aditivos migram para os alimentos, em maior quantidade para alimentos gordurosos. Além disso, verificou-se também que a migração dependia do tempo de aquecimento, da potência do equipamento e da concentração inicial do plastificante (CAMPOS, 2013).

Ao avaliar pizza e salsicha submetidas ao aquecimento convencional e em micro-ondas quanto à migração de DEHA (adipato de di-(2-etil-hexila) e ATBC (citrato de acetil-tribulila) presentes em filme de PVC e poli (cloreto de vinilideno/cloreto de vinila), utilizados para embalar tais produtos, Badeka et al. (1999) encontraram maiores valores de migração para a pizza, que pode ser explicada pelo contato direto do filme com o queijo contido na superfície da pizza, uma vez que DEHA é lipossolúvel.

O seguinte gráfico da Figura 4 mostra a migração com óleo de soja e ácido acético como simulantes nos três tipos de embalagens de PP, na temperatura de refrigeração (10°C) e armazenados por 10 dias.

Figura 4 - Migração das embalagens acondicionadas a 10°C por 10 dias



Fonte: Autor, 2014.

Ao analisar a Figura 4, nota-se que a migração ocorreu principalmente com o simulante óleo de soja. Esta migração ocorreu com a embalagem 1 na quinta repetição (em torno de 600 mg/kg), com a embalagem 2 na segunda repetição (aproximadamente 150 mg/kg) e com a embalagem 3 na terceira repetição (324 mg/kg).

As embalagens contendo ácido acético como simulante em sua maioria ficaram dentro dos limites estabelecidos.

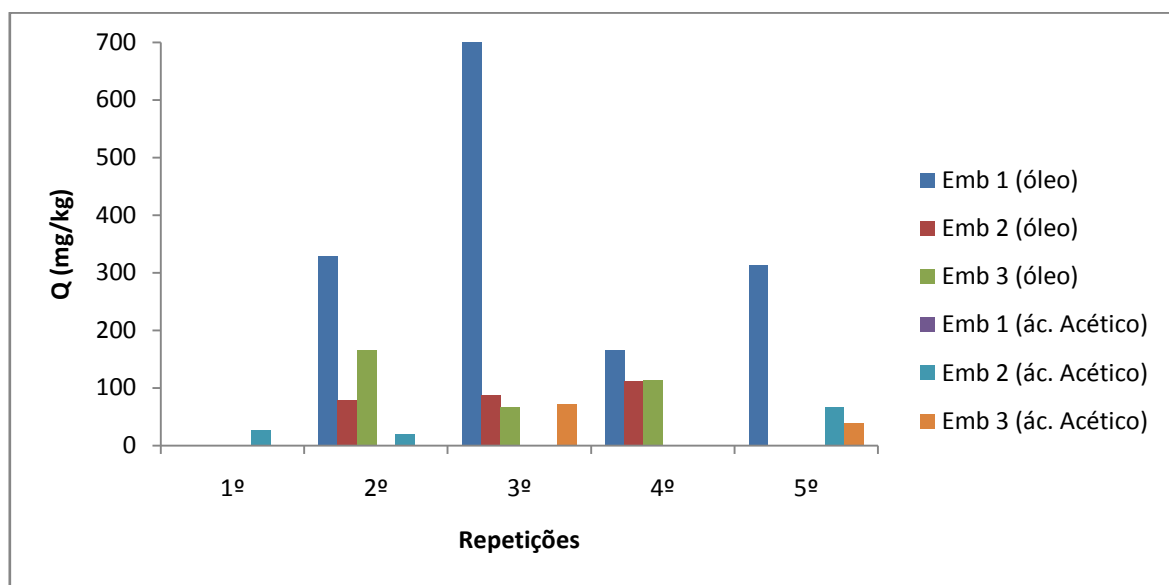
Ao comparar os resultados apresentados na Figura 4 com os resultados apresentados na Figura 3, observa-se que a migração foi mais constante nos ensaios realizados ao acondicionar as embalagens com os simulantes a -18°C e posterior aquecimento a 90°C em micro-ondas, porém em menor concentração que as embalagens acondicionadas a 10°C por 10 dias.

Constata-se também que o ácido acético praticamente não acarretou uma migração nos ensaios realizados a 10°C por 10 dias, provavelmente o tempo de contato dos simulantes com a embalagem influenciou na migração, em que, para o ácido este deve ter evaporado ao longo do tempo de acondicionamento, já para o óleo de soja, este contato maior, favoreceu a migração em alguns ensaios.

Goulas et al. (2000), avaliaram a migração de plastificante de DEHA de filme de PVC em três tipos de queijos (Kefalotyri, Edam e Feta). Estas amostras foram envolvidas com filme plástico e armazenadas a 5°C por 10 dias. Os resultados apresentaram migração acima do limite permitido pela legislação da União Européia para as amostras de queijo Kefalotyri e Edam. As propriedades lipofílicas entre o DEHA (Adipato de di-2-etil-hexila) e os queijos explicam este resultado.

O gráfico da Figura 5 expõe a migração de componentes das embalagens de PP a temperatura ambiente (25°C) por 10 dias, com óleo de soja e ácido acético como simulantes.

Figura 5 - Migração das embalagens acondicionadas a 25°C por 10 dias



Fonte: Autor, 2014.

Ao analisar a Figura 5, é possível perceber que a embalagem 1 contendo óleo de soja como simulante extrapolou os limites estipulados pela legislação, chegando a um valor de migração acima de 700 mg/kg na terceira repetição. A migração de compostos desta embalagem também ocorreu nas repetições 2, 4 e 5, com valores menores de migração, mas que ainda ultrapassam o limite de 50 mg/kg. Analisando os resultados da embalagem 3 contendo óleo de soja como simulante, percebe-se a migração além do limite permitido nas repetições 2, 3 e 4.

Nas embalagens que continham ácido acético como simulante, somente na terceira repetição houve migração de compostos acima do permitido.

Ao comparar os resultados destes ensaios com os das outras condições experimentais, observa-se que os valores de migração foram superiores aos encontrados nas outras duas condições testadas, e mais ensaios apresentaram migração quando comparado a condição experimental de 10°C/10 dias, provavelmente a temperatura mais elevada favoreceu a migração, ao passo que com o aumento desta temperatura, houve uma maior evaporação do ácido acético.

Testes realizados por GARCIA (1996) com embalagens de PP, utilizando como simulante o óleo de oliva, e nas condições de 10 dias/40°C e 2 horas/150°C, resultaram em valores de migração total (mg/dm^2), de, respectivamente, 1,6 e 35,2.

Ensaio realizado por Félix et al., (2007), utilizando ácido acético como simulante para a determinação da migração de ϵ -caprolactama de embalagens contendo poliamida 6, em estufa a 40°C por 10 dias, demonstraram que houve migração deste composto para o simulante, porém, dentro dos limites permitidos pela legislação para aquele caso (15 mg/kg).

A partir dos resultados obtidos para as três condições experimentais observou-se que a migração não tem comportamento constante na reutilização das embalagens, nem tão pouco nas duplicatas das embalagens testadas, evidenciando que o fenômeno da migração não é influenciado apenas pelas condições experimentais, mas também pelas características próprias da embalagem, tais como: marca, qualidade da embalagem e lote de fabricação. Verifica-se também que a migração não é diretamente proporcional a espessura da embalagem, visto que a embalagem 2, de maior espessura, contendo ácido acético como simulante, foi a embalagem que apresentou menos ensaios positivos para migração e com menores valores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A literatura pesquisada não apresenta estudo similar ao apresentado neste trabalho, em que se avaliou a migração de embalagens empregadas para acondicionamento doméstico de alimentos, onde as embalagens são reutilizadas diversas vezes. Embora os resultados tenham apresentado comportamentos distintos de migração, os resultados indicam que ocorre migração da embalagem para o alimento.

Pela análise dos resultados da migração total observa-se que o simulante óleo de soja favoreceu mais a migração dos componentes das embalagens do que o ácido acético, uma vez que os resultados obtidos extrapolaram o limite máximo estipulado pela legislação.

A embalagem 3, de espessura mediana, apresentou migração na maioria das repetições, independente do simulante utilizado ou das condições de ensaio.

A temperatura de 25°C foi a que apresentou migração em mais repetições, principalmente na segunda, terceira e quarta repetições, e nessa condição também foi possível verificar os maiores valores de migração.

Em relação aos ensaios em que foi observada migração, os menores valores de migração foram verificados na condição de temperatura de congelamento (-18°C) e posterior aquecimento no micro-ondas, porém a condição de acondicionamento a 10°C por 10 dias foi a condição que apresentou menos ensaios positivos para a migração, tanto para o óleo de soja quanto para o ácido acético.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar outras metodologias para quantificação da migração total;
- Analisar o material das embalagens por Raman, identificando a composição da embalagem de cada marca estudada;
- Testar outras embalagens e outros simulantes de alimentos;

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Aprova o Regulamento Técnico sobre Disposições para Embalagens, Revestimentos, Utensílios, Tampas e Equipamentos Metálicos em Contato com Alimentos** que consta no Anexo da presente Resolução. Resolução RDC Nº. 20, DE 22 de março de 2007. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Aprova o Regulamento Técnico sobre Lista positiva para materiais e plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos**” RDC Nº. 17, DE 17 de março de 2008. Diário Oficial da União, Brasília, DF

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001 ementa não oficial: Aprova o **Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos constante do Anexo desta Resolução**. publicação: D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 15 de maio de 2001.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Aprova os regulamentos técnicos sobre Disposições gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos e seus Anexos**. Resolução Nº 105, DE 19 de maio de 1999. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

BADEKA, A. B.; PAPPA, K.; KONTOMINAS, M. G.; **Effect of microwave versus conventional heating on the migration of dioctyl adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food grade PVC and P(VDC/VC) films into fatty foodstuffs**. Z Lebensm Unters Forsch A. 208:409-33, 1999.

BRASIL, Decreto nº55871, de 26 de março de 1965. **Modifica o Decreto nº50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente às normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos**, alterado pelo Decreto nº691, de 13 de março de 1962. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

BRASIL PACK TRENDS 2020, Instituto de Tecnologia de Alimentos. Campinas, São Paulo. 1ª edição. 2012. Disponível em <<http://www.ital.sp.gov.br/brasilpacktrends>> Acesso em 5 de março de 2014.

BRASKEM. Boletim Técnico nº1 PVC. Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC. Julho, 2002.

BRISTON, J. H.; KATAN, L. L. *Plastics in contact with food*. London. Food trade press. Ltda, 1974. Apud: DOWNES, T. W. *Practical and theoretical considerations in migration*. In: **Food product package compatibility**. East Lansing 1986 Proceedings, Lancaster: Technomic, 1986.

CABRAL, Antonio Carlos Dantas et al. *Apostila de embalagem para alimentos*. Campinas, 1984. 335 p.

CAMPOS, Ricardo. **Utilização de plásticos no micro-ondas**. www. <http://domundoalimentar.blogspot.com.br/2013/10/utilizacao-de-plasticos-no-microondas.html> acesso em 20 de agosto de 2014. Póvoa de Varzim, Portugal, 2013.

CASTLE, L. *Ensayos de migración para plásticos en contato alimentario en aplicaciones de alta temperatura*. In: WATSON, D. H. & MEAH, M. N. (ed) **Revisiónes sobre ciência y tecnologia de los alimentos**. Migración de substancias químicas desde envase al alimento. Zaragoza: Acribia, 1995.

CASTLE, L. *Chemical migration into food: an overview*. In: BARNES K., SINCLAIR R., WATSON, D. H. **Chemical migration and food contact materials**. Cambridge, England, Woodhear Publishing Limited. 2007.

COOPER, I. *Plastics and chemical migration into food*. In: BARNES K., SINCLAIR R., WATSON, D. H. **Chemical migration and food contact materials**. Cambridge, England, Woodhear Publishing Limited. 2007.

DANTAS, S. T. *Aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica em avaliações rápidas de embalagens metálicas e laminados plásticos contendo alumínio*. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento De Embalagens**. ITAL, vol.10, n.03, 1998.

DANTAS, S.T. et al. **Determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio**. Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas. Brasil. 2007.

DANTAS, S.T. et al. **Avaliação de latas de folha de flandres para acondicionamento de leite condensado**. Instituto de Tecnologia de Alimentos. Centro de Tecnologia de Embalagem. Campinas. São Paulo. Brasil. 2010.

DANTAS, S.T. et al. **Estabilidade de ervilha em conserva em embalagem metálica com baixo revestimento de estanho**. Instituto de Tecnologia de Alimentos. Centro de Tecnologia de Embalagem. Campinas. São Paulo. Brasil. 2011.

DANTAS, S.T. et al **Estudo da influência de danificações mecânicas provocadas em latas de pêsego em calda no desenvolvimento de corrosão interna**. Instituto de Tecnologia de Alimentos. Centro de Tecnologia de Embalagem. Campinas. São Paulo. Brasil. 2012.

DE FUSCO, R. et al., Leaching of mutagens into mineral water from polyethyleneterephthalate bottles. **Sci Total Environ.**, v. 90, 1990.

DELLARCO, V. L. A mutagenicity assessment of acetaldehyde. **Mutat. Res.**, v. 195, 1988.

EVANDRI, M. G. et al. Toxicological evaluation of comercial mineral water bottle in polyethylene terephthalate: a cytogenetic approach with *Allium cepa*. *Food. Addit. Contam.* v. 17, 2000.

FARIA, J. A. F. **Migração de Alumínio em Alimentos**. Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. Campinas, 1996.

FÉLIX, J. S. et al. Migração de ϵ -caprolactama de embalagens contendo poliamida 6 para simulante ácido acético 3% e validação do método analítico. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** vol 7. suppl 1. Campinas, Agosto 2007.

FELIPE, A. M. P. F. **Estudo da interação produto embalagem em folha de flandres aplicada à polpa de cupuaçu (*Theobroma grandiflour*)**, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

FIGGE, K. Migration of componentes from plastic packaging materials into packed goods: Test methods and diffusion models. **Progress Polymer. Science.** Elmsford, v.6. 1980.

FREIRE, M. T. de A. et al. **Aspectos de Legislação do Mercado Internacional de Embalagens Plásticas para Alimentos**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1998.

FREIRE, M. T. et al. **Contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas: desenvolvimento e validação de métodos analíticos**. Química Nova vol. 31, n. 6 São Paulo, 2008.

GALLAGHER, M. J. S.; MONTEIRO, M.; KOPPER, G. Embalagens para bebidas. In: FILHO, W. G. V. **Indústria de Bebidas. Inovação, Gestão e Produção**. São Paulo: Blucher, 2011.

GARCIA, E. E. C. **Estudo do potencial de migração de componentes de embalagens plásticas para produtos gordurosos e altas temperaturas**. Campinas, 1996.

GOULAS, A. E.; ANIFANTAKI, K. I.; COLIOULIS, D. G.; KONTOMINAS, M. G.; Migration of di –(2-ethylhexylexy) adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride filme into hard and soft cheeses. **Journal of Dairy Science**, 2000.

HAYASAKI, M. Por dentro do mundo plástico. **Pack**. v. 9, n. 11, p. 12-14, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Capítulo XIV – Embalagens e Equipamentos em contato com alimentos. In: **Métodos Físicos Químicos para análises de alimentos**, 1ª ed. Digital/coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea – São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Interação de Embalagens metálicas com Produtos Alimentícios., CETEA/ITAL, Campinas, 1989.

JICKELLS, S. M. et al., The effect of microwave energy on specific migration from food contact plastics . Food Additives and Contaminants, London, v. 9, 1992.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo Cultura acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-reitora de Graduação. 2013.

LIAO, C., KANNAN, K. **Concentrations and Profiles of Bisphenol A and Other Bisphenol Analogues in Foodstuffs from the United States and Their Implications for Human Exposure**. Wadsworth Center, New York State Department of Health, and Department of Environmental Health Sciences, School of Public Health, State University of New York Albany, New York United States, 2013.

MACEDO, C. G. **Migração de metais provenientes de embalagens metálicas para alimentos.** São Bernardo do Campo, São Paulo, SP, 2009.

MANNHEIN, C & PASSY, N. Internal corrosion and shelf life of food cans and methods of evaluation. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 1982.

MONARCA, S. et al. Studies of migration of potentially genotoxic compounds into water stored in PET bottles. *Food. Chem. Toxicol.* V. 32, 1994.

MONTEIRO, M. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais:** metodologia analítica e estudo de migração. 1997. Universidade de Campinas, Campinas 1997.

NASCIMENTO, U. A. et al. - *Efeito de plastificantes à base de poliisobutenos nas propriedades físicas e mecânicas do polipropileno*, 2012.

NASSER, A. L. M.; LOPES, L. M. X.; MONTEIRO, M. **Oligômeros em embalagens de PET para água mineral e suco de fruta . Uma revisão.** *Alim. Nutr.; Araraquara.* V. 16, n. 2, 2005.

NEGRÃO, C.; CAMARGO, E. P. de; **Design de embalagem – Do marketing à Produção.** 1ª edição Novatec. 2008.

NIEKRASZEWICZ, L. A. B.; **Embalagens metálicas e alimentos: O caso do atum enlatado.** Dissertação de mestrado. UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

OLIVEIRA, F. A.; **Toxicologia Experimental de alimentos.** Porto Alegre; Editora Universitária Metodista IPA, 2010.

PADULA, M.; CUERVO, M.; *Polim. Ci. Tecn.* **2004**, 14, E8.

PADULA, M. **Estimativa de migração específica de aditivos e monômeros de materiais plásticos para alimentos através de modelos matemáticos.** Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios

(APTA). Secretaria de Agricultura e Abastecimento (São Paulo – Estado). Campinas, 2012.

PRADO FILHO, H. R. As embalagens e a gestão ambiental de seus impactos. **Banas Qualidade**, v.15, n. 171, p. 94-96, 2006.

PEIICI, B. de O.; **Análise de Simulantes para Produtos Ácidos Acondicionados em Embalagens Metálicas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2012.

SANTOS, A. M. P.; YOSHIDA, C. M. P. Embalagens. Recife: EDUFRPE, 2011.

SARON, E. S. et al. Estabilidade do suco de maracujá pronto para beber acondicionado em latas de aço. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol.27, n.4, 2007.

SCHÄFER, A. **Chemical Migration and food contact materials**. In: BARNES, K. A. Et al. Regulation on food contact materials in the EU. Cambridge Woodhear Publishing Ltd., p 122-157, 2007.

SOARES, E. P.; **Estudo do método radiométrico para avaliação da migração de elementos de embalagens plásticas para o seu conteúdo**. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2008.

TWAROSKI, M. L., et al. Chemical migration and food contact materials. In: BARNES, K. A. Et al. (Eds.). **Regulation on food contact materials in the EU**. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., p.17-42, 2007.

TWEDE, D.; GODDARD, Ron.; **Materiais para embalagens**. Tradução da 2ª edição americana: Sebastião V. Canevarolo Jr. São Paulo: Editora Blucher, 2010.

WHITAKER, R. Metal Packaging and chemical migration into food. In: BARNES K., SINCLAIR R., WATSON, D. H. **Chemical migration and food contact materials**. Cambridge, England, Woodhear Publishing Limited. 2007.

ANEXO I

Resoluções do Mercosul - materiais plásticos para contato com alimentos

Materiais	Tema	Resoluções Mercosul GMC Nº
Gerais	Critérios Gerais de embalagens e equipamentos em contato com alimentos (Resolução marco)	3/92
	Critérios gerais de atualização de listas positivas	31/99
	Metodologia analítica de referência para controle de embalagens e equipamentos	32/99
Embalagens e Equipamentos plásticos	Critérios Gerais	56/92
	Migração Total	36/92, 10/95, 33/97
	Classificação de alimentos e simulantes	30/92, 32/97
	Embalagens retornáveis de PET para bebidas não alcoólicas carbonatadas	16/93
	Embalagens de PET multicamadas como camada intermediária contendo material reciclado para bebidas não alcoólicas carbonatadas	25/99
	Corantes e pigmentos	
	Cloreto de vinila residual (LC)	56/92, 28/93
	Estireno residual (LC)	47/93, 13/97
	Lista positiva de resinas e polímeros	86/93, 14/97
	Lista positiva de aditivos	87/93, 5,95, 34/97, 52/97
	Mono e dietilenoglicol (LME)	11/99, 13/99 ⁽¹⁾ , 29/99, 52/00
	Polietileno fluorado	
	Perparados formadores de película à base de polímeros e/ou resinas destinados a recobrir alimentos	95/94 ⁽²⁾ , 36/97 ⁽²⁾ , 53/97 ⁽²⁾ , 9/99 ⁽²⁾ 10/99 ⁽²⁾ , 12,99 ⁽²⁾ , 14/99 ⁽²⁾ , 50/01 11/95, 15/97
		56/98 55/99
	Embalagem e equipamentos metálicos	Disposições gerais
Migração de compostos fenólicos		30/99
Embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica	Disposições gerais	55/92
Embalagens e equipamentos celulósicos	Disposições Gerais	19/94, 35/97, 20/00
	Migração Total	12/95
	Lista positiva de componentes	56/97
	Papéis filtro para filtração e cocção a quente	47/98
	Material celulósico reciclado	52/99
Celulose regenerada	Películas de celulose regenerada	55/97
	Tripas de celulose regenerada	68/00
Embalagens e equipamentos elastoméricos	Disposições gerais	54/97
	Listas positivas	28/99
Adesivos para fabricação de embalagens	Disposições gerais	27/99
Parafinas para contato com alimentos	Regulamento técnico	67/00