

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ISOCTANO COMO  
SIMULANTE DE ALIMENTO GORDUROSO NO ESTUDO DE  
MIGRAÇÃO DE PLASTIFICANTES

20/92

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO ISOCTANO COMO SIMULANTE DE ALIMENTO  
GORDUROSO NO ESTUDO DE MIGRAÇÃO DE PLASTIFICANTES

Tarecer

*Este exemplar corresponde a redação final  
da Tese defendida por Maria Teresa de  
Alvarenga Freire MARIA TERESA DE ALVARENGA FREIRE n.º 883  
e aprovada pela Comissão Julgadora em 16.06.92.*

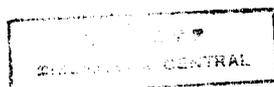


ORIENTADOR

DR. FELIX GUILLERMO REYES REYES n.º

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

1992



**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof Dr. Felix Guillermo Reyes Reyes

(Orientador)



---

Profa. Dra. Maria Cecilia de Figueiredo Toledo

(Membro)



---

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria

(Membro)



---

Profa. Dra Lúcia Maria Valente Soares

(Membro)

Campinas, 16 de Junho de 1997.

A meus pais,

dedico.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Felix Guillermo Reyes Reyes, pela orientação, amizade e incentivo.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Maria Cecília de Figueiredo Toledo, Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria e Profa. Dra. Lúcia Maria Valente Soares, pelas sugestões apresentadas na redação final do trabalho.

A CAPES, FAPESP E FAEP da UNICAMP, pelo apoio financeiro.

Ao Centro de Tecnologia de Embalagens de Alimentos, do Instituto de Tecnologia de Alimentos (CETEA/ITAL), pelo apoio técnico, em especial à pesquisadora Marisa Padula.

As Indústrias Químicas Eletrocloro S.A., pela fabricação dos filmes plásticos.

Ao Prof. Dr. Mário Antonio Gneri, pelo auxílio técnico na interpretação estatística dos resultados.

A minha família, pelo apoio e encorajamento durante toda a realização do trabalho.

Aos amigos André, Isa, Maria Aparecida, Garcia, Fernando, Ivana, César, Rosemar e Magali, pelo companheirismo e apoio ao longo deste trabalho.

A Rosana e Marquinho, pela amizade e colaboração na realização do trabalho.

A ABIA, pela impressão da tese.

Aos mestres e demais amigos, que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.



2.3-Migração de Plastificantes.....	20
2.3.1- Uso e Seleção de Simulantes de Alimentos nos Estudos de Migração.....	20
2.3.2- Estudos de Migração de DEHP em Alimentos e Simulantes de Alimentos.....	24
2.4- Métodos Analíticos Para a Análise de Plastificantes.....	27
2.4.1- Métodos Analíticos para a Determinação de Plastificantes em Materiais de Embalagem....	27
2.4.2- Métodos Analíticos para a Determinação de Plastificantes em Simulantes de Alimentos...	28
2.5- Toxicidade do Plastificante DEHP.....	32
2.6- Aspectos de Legislação.....	35
3- MATERIAL E MÉTODOS.....	37
3.1- Materiais.....	37
3.2- Reagentes.....	38
3.3- Equipamentos.....	38
3.4- Métodos.....	39
3.4.1- Medida da Espessura e Gramatura dos Filmes de PVC.....	39
3.4.2- Análise Qualitativa dos Filmes de PVC por Espectroscopia de Infra-Vermelho....	39
3.4.3- Determinação do Plastificante DEHP nos Filmes de PVC.....	40
3.4.4- Obtenção das Curvas de Migração com Isooctano.....	41
3.4.5- Análise Estatística.....	42

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1- Cromatografia Gasosa na Determinação do DEHP..	43
4.2- Determinação da Espessura e Gramatura.....	48
4.3- Espectro de Infra-Vermelho dos Filmes de PVC..	49
4.4- Determinação de DEHP nos Filmes de PVC com Diferentes Teores do Plastificante e em Filmes Comerciais de Uso Doméstico.....	55
4.5- Migração de DEHP em isooctano.....	58
5- CONCLUSÕES.....	72
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

# ÍNDICE DE TABELAS

	Página
1- Aplicação do PVC em Alimentos no Reino Unido (1985).....	12
2- Condições de temperatura e tempo adotados no Brasil para o controle de migração de compostos de embalagens plásticas para alimentos gordurosos.....	20
3- Simulantes de alimentos gordurosos empregados nos estudos de migração em alguns países.....	22
4- Técnicas empregadas para a identificação e/ou quantificação de plastificantes em materiais de embalagem .....	29
5- Métodos analíticos empregados na quantificação de plastificantes em simulantes de alimentos.....	31
6- Concentrações teóricas de DEHP nos filmes de PVC.....	37
7- Espessura e gramatura dos filmes de PVC.....	50
8- Faixas de frequência no infra-vermelho para DEHP e PVC.....	52
9- Teores de DEHP nos filmes de PVC produzidos em escala piloto.....	57

# ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1- Estrutura química dos principais ftalatos.....	17
2- Cromatograma padrão do DEHP extraído do filme de PVC contendo 30,9% do plastificante (amostra C). Fluxo de N <sub>2</sub> = 12 ml/min. Tempo de retenção para o DEHP = 12,3 min. Volume injetado = 2 µl.....	45
3- Curva de calibração externa de DEHP em isooctano coeficiente de correlação r = 0,9998.....	47
4- Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - Amostra A.....	53
5- Espectro de infra-vermelho de filme comercial de PVC para uso doméstico - Amostra X.....	54
6- Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 19,3% (p/p). Espessura média do filme = 50 µm e contato de ambas as faces do filme com o solvente.....	60
7- Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 22,4% (p/p). Espessura média do filme = 47 µm e contato de ambas as faces do filme com o solvente.....	61
8- Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 30,9% (p/p). Espessura média do filme = 51 µm e contato de ambas as faces do filme com o solvente.....	62

9- Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 32,6% (p/p). Espessura média do filme = 92 $\mu\text{m}$ e contato de ambas as faces do filme com o solvente.....	63
10- Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 38,4% (p/p). Espessura média do filme = 62 $\mu\text{m}$ e contato de ambas as faces do filme com o solvente.....	64
11- Efeito da temperatura sobre a migração de DEHP em isooctano com o aumento da concentração do plastificante nos filmes de PVC - tempo de exposição = 6 horas.....	66
12- Comparação do efeito da concentração de DEHP sobre a migração em isooctano e na gordura sintética HB 307 (os dados para HB 307 foram extraídos de FIGGE, 1980).....	68

# ÍNDICE DE ANEXOS

	página
Anexo 1- Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra B.....	80
Anexo 2- Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra C.....	81
Anexo 3- Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra D.....	82
Anexo 4- Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra E.....	83
Anexo 5- Espectro de infra-vermelho de filme comercial de PVC para uso doméstico - amostra Y.....	84
Anexo 6- Espectro de infra-vermelho de filme comercial de PVC para uso doméstico - amostra Z.....	85
Anexo 7- Espectros padrão de infra-vermelho de: (A) resina de PVC. (B) di-2-etil hexil ftalato. (C) PVC plastificado.....	86

## RESUMO

Filmes de policloreto de vinila (PVC) plastificados com di-2-etil hexil ftalato (DEHP) foram expostos ao simulante de alimento gorduroso, isooctano, para a obtenção das curvas de migração do plastificante. As influências da temperatura e da concentração de DEHP no processo de migração foram estudadas, utilizando-se cinco amostras de filme com teores de DEHP iguais a 19,3, 22,4, 32,6 e 38,4% (p/p) e temperaturas de 5, 20 e 40°C. Os filmes foram caracterizados pelas suas medidas de gramatura e espessura e pelos seus espectros de infra-vermelho. A identificação e quantificação do plastificante foram realizadas por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons.

Verificou-se que a temperatura exerceu forte influência no processo de migração nas amostras de PVC com teores de DEHP inferiores a 30%. Nestas amostras, a migração foi significativamente reduzida com a diminuição da temperatura. Amostras contendo teores de DEHP maiores do que 30% apresentaram migração elevada tanto a 5°C como a 40°C. Nestas amostras, teores de 80 a 90% (p/p) de DEHP foram extraídos após as primeiras 24 horas de contato com o isooctano.

Em geral, os dados obtidos sugerem o isooctano como um solvente promissor para os estudos de migração de plastificantes do PVC.

## SUMMARY

Di-(2-ethyl)hexyl phthalate (DEHP) plasticized polyvinyl chloride (PVC) films were exposed to a fatty food simulant, isooctane, in order to obtain plasticizer migration curves. The temperature and the concentration influences in migration process were studied, employing five films samples with contents of 19.3, 22.4, 30.1, 32.6 and 38.4% (w/w) of DEHP and temperatures of 5, 20 and 40°C. The films were characterized by their basic measures of weight (indicated in grams per square meter), thickness and their infra-red spectra. The plasticizer was identified and quantified by gas chromatography with an electron capture detector.

It was observed that the temperature strongly influenced the migration process in the PVC samples containing less than 30% of DEHP. In these samples, the migration was markedly reduced as the temperature was decreased. Samples that contained more than 30% of DEHP showed high migration at 5°C and at 40°C, and 80 to 90% of the DEHP was leached during the first 24 hours contact with the isooctane.

In general, the results suggest that isooctane is a promising solvent simulant for fatty foods in migration studies of PVC plasticizers.

## 1- INTRODUÇÃO

O policloreto de vinila (PVC) na forma de filme flexível é empregado como material de embalagem para diversos tipos de alimentos, como frutas e vegetais frescos, carnes, queijos, entre outros. Na forma de material selante é usado para vedar tampas de frascos contendo diversos tipos de alimentos, ou de garrafas de água mineral, refrigerantes e outros tipos de bebidas. Tubulações de PVC são usadas tanto em aplicações biomédicas como no processamento de alimentos como cerveja e leite.

Os compostos de PVC utilizados na produção de filmes flexíveis, embalagens termoformadas, materiais selantes e tubulações para contato com alimentos, são constituídos do polímero base e de diversos aditivos como estabilizadores à luz UV e ao calor, antioxidantes, lubrificantes, plastificantes, entre outros. Estes aditivos, por não estarem quimicamente ligados à matriz polimérica e pelos seus baixos pesos moleculares e natureza química, possuem potencial de migração para os alimentos com os quais se encontram em contato.

Os plastificantes são, essencialmente, ésteres orgânicos com altos pontos de ebulição. São usados como coadjuvantes de processo e para dar flexibilidade ao PVC. Uma grande variedade de ésteres pode ser usada na produção do PVC flexível, os mais empregados incluem as classes de adipatos e ftalatos, devido à viabilidade de custo e compatibilidade com o PVC. Em filmes flexíveis, podem ser encontrados teores de até 24% (p/p), enquanto que materiais selantes podem conter até 40% (p/p) deste aditivo.

A constatação da migração de plastificantes do PVC a partir de dispositivos biomédicos e de materiais de embalagem para contato com alimentos levou diversos pesquisadores à investigação dos possíveis efeitos toxicológicos deste aditivo e ao consequente questionamento sobre sua aplicação. O di-2-etil hexil ftalato (DEHP) tem sido objeto de maior número de estudos toxicológicos comparativamente a outros plastificantes. Estes estudos indicam que o DEHP é uma substância hepatotóxica com potencial carcinogênico, provocando também atrofia testicular em animais jovens (ratos).

Apesar de serem poucas as informações existentes sobre a migração de plastificantes nos diversos tipos de alimentos, restrições legais tem sido estabelecidas com relação ao uso destes aditivos em materiais de embalagem plástica para contato com alimentos, incluindo o DEHP. Sendo assim, é importante um melhor conhecimento dos fatores que influenciam o processo de migração e até que ponto estes fatores podem comprometer a utilização do PVC plastificado como material de embalagem para alimentos.

Devido ao fato dos alimentos serem constituídos de misturas de substâncias complexas, grandes dificuldades analíticas são encontradas nos estudos de migração de aditivos de materiais de embalagem. Desta forma, diversos tipos de simulantes vem sendo propostos, visando a obtenção de respostas mais rápidas, além de diminuir custos e facilitar os processos analíticos, visto que simulantes constituem-se de substâncias de composição química simples, com menor quantidade de interferentes. Vários tipos de simulantes foram desenvolvidos de acordo com a composição dos alimentos, ou seja, aquosos ácidos, aquosos não ácidos, gordurosos,

alcoólicos. Cada classe de simulante deve apresentar comportamento de migração semelhante ao tipo de alimento que representa. Os simulantes de alimentos gordurosos têm sido objeto de um grande número de estudos, devido à grande afinidade entre esta classe de alimentos e plastificantes.

Os simulantes de alimentos gordurosos adotados incluem óleos comestíveis, gorduras sintéticas e solventes orgânicos. Embora os óleos comestíveis e as gorduras sintéticas sejam bastante adequados pela sua semelhança com os alimentos gordurosos, requerem processos de extração e purificação nos procedimentos analíticos para os estudos de migração. Solventes orgânicos dispensam tais procedimentos, e são adotados em legislações de vários países, embora possuam estruturas químicas diferentes dos óleos comestíveis. O solvente orgânico, isooctano, vem sendo pesquisado recentemente como simulante de alimento gorduroso nos estudos de migração específica de aditivos de materiais plásticos e em estudos de migração global, tendo sido relatados na literatura resultados conflitantes quanto a viabilidade de seu emprego.

O presente trabalho teve por objetivo estudar o comportamento de migração do plastificante di-2-etil hexil ftalato (DEHP) de filmes de PVC em isooctano, dando-se ênfase à obtenção das curvas de migração, bem como à influência da temperatura e concentração do plastificante neste processo. Para tanto, foram utilizados filmes de PVC plastificado produzidos em caráter experimental.

## 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1- O PVC

#### 2.1.1 Histórico do PVC

A existência do monômero cloreto de vinila foi verificada em 1838 quando Regnaut, químico francês, observou a conversão do monômero vinílico a um pó branco quando exposto à luz solar em tubos selados. A homopolimerização na produção do PVC também foi verificada por Baumann em 1872. O produto resultante foi uma massa compacta branca que não era afetada por solventes e ácidos. O polímero obtido mostrou-se estável a um aquecimento de até 130°C, mas decompunha-se rapidamente com liberação de vapor ácido acima desta temperatura (TITOW, 1984).

As primeiras manifestações do interesse pela utilização do PVC ocorreram em 1912, na forma de patentes britânicas e alemãs. Em 1928 surgiram as primeiras patentes para copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila, nos Estados Unidos e Alemanha. A combinação entre os dois monômeros, deu-se o nome de plastificação interna. A primeira produção de copolímeros na América ocorreu de 1928 a 1930. Em 1931, foram introduzidos no mercado, plásticos não rígidos produzidos a partir do cloreto de vinila. O desenvolvimento industrial começou na Alemanha e Estados Unidos no final dos anos 30, com ênfase à substituição do copolímero cloreto de vinila/acetato de vinila pelo homopolímero de cloreto de vinila. No Reino Unido, o PVC foi produzido em escala comercial, a partir de 1942-1943 (TITOW, 1984).

A plastificação externa do homopolímero de PVC, através da incorporação de plastificantes, foi iniciada por volta de 1930, com a descoberta de que combinando-se o polímero com dibutil ftalato (DBP) e com outros ésteres específicos, convertia-se o material rígido a outro, com ponto de amolecimento mais baixo. Ele podia ser processado ,satisfatoriamente, a temperaturas de fusão mais baixas e era sólido à temperatura ambiente, relativamente flexível e similar à borracha em alguns aspectos (TITOW, 1984).

Durante a 2<sup>a</sup> Guerra Mundial, como consequência à escassez da borracha, a produção do PVC aumentou enormemente em resposta à necessidade para a produção de cabos elétricos (MILES, 1975).

Atualmente, a indústria do PVC ocupa uma posição destacada, uma vez que materiais rígidos ou de flexibilidade variada podem ser obtidos, de acordo com a quantidade de plastificante usada.

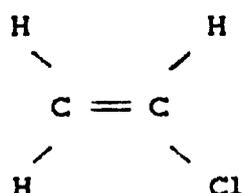
Na sua forma plastificada, o PVC pode ser utilizado nas mais variadas aplicações, tais como biomédicas, com produção de bolsas de sangue e outros dispositivos de manipulação de sangue, ou em embalagens para alimentos. Na forma rígida pode ser usado na produção de garrafas, bandejas, tubulações, etc.

O desenvolvimento de tecnologia apropriada ao PVC tem acompanhado seu processo de expansão, e uma grande diversidade de produtos tem sido obtida, a fim de satisfazer os requisitos de qualidade exigidos em suas aplicações.

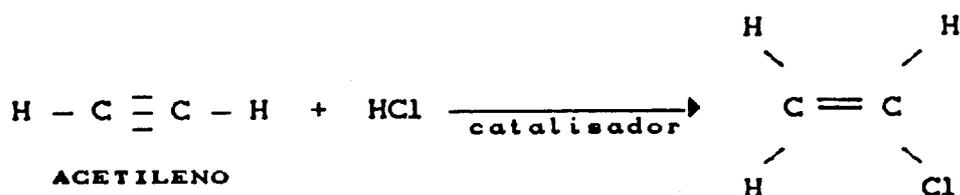
## 2.1.2- Obtenção do Policloreto de Vinila (PVC)

A resina do policloreto de vinila constitui-se de um material termoplástico claro, que é duro e rígido, mas que adicionados de agentes modificadores, pode ser amolecido a um grau específico, onde produtos flexíveis podem ser obtidos (KINNEY, 1957).

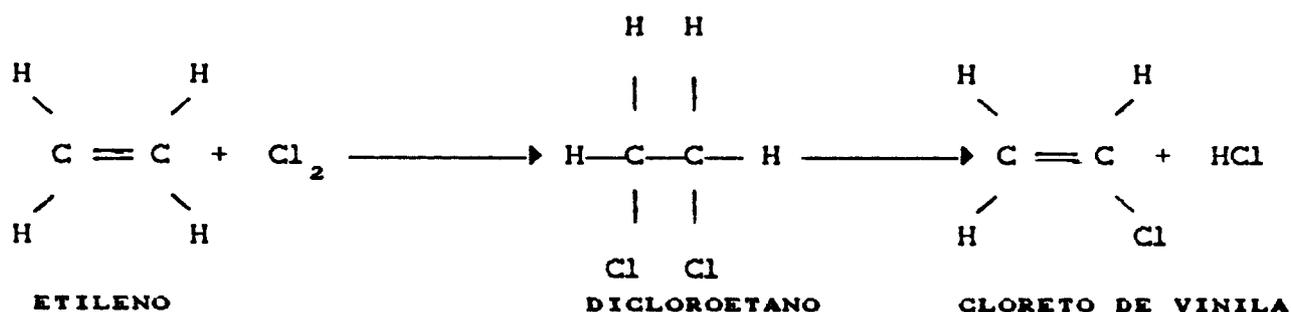
O policloreto de vinila é obtido a partir do monômero de cloreto de vinila, que possui a seguinte fórmula estrutural:



O monômero constitui-se de um gás incolor com ponto de ebulição de  $-14^{\circ}\text{C}$ , e pode ser liquefeito à temperatura ambiente se a pressão for aumentada (KINNEY, 1957). Pode ser obtido pela combinação de acetileno e ácido clorídrico e utilizando-se cloreto de mercúrio como catalisador (MILES, 1975).

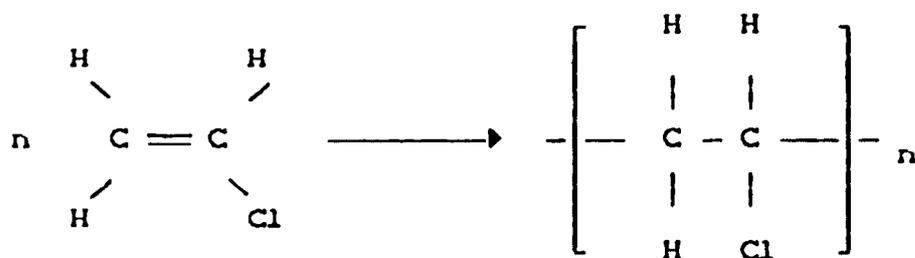


O monômero também pode ser obtido a partir da cloração do etileno, seguida da remoção catalítica do ácido clorídrico (MILES, 1975).



Na formulação comercial do cloreto de vinila, uma combinação dos dois métodos torna-se uma alternativa recomendável, uma vez que o ácido clorídrico produzido pelo segundo método pode ser utilizado no primeiro (KINNEY, 1957).

A estrutura dos polímeros de cloreto de vinila é substancialmente amorfa. Os átomos de cloro situam-se em lados alternados na cadeia polimérica e as unidades se repetem com arranjo cabeça-cauda (MILES, 1975). A estrutura básica torna-se:



O grau de polimerização,  $n$ , encontra-se geralmente na faixa de 1000 a 2000, e o polímero possui um peso molecular médio de 100.000, onde a porcentagem de cloreto contida tanto no polímero como no monômero está em torno de 57% (KINNEY, 1957).

A polimerização do monômero cloreto de vinila se dá por reação em cadeia. Uma cadeia é iniciada quando uma das moléculas de monômero é ativada, tanto por absorção de energia radiante quantum, como pela combinação de um radical livre de um iniciador, ou ainda, termicamente. O crescimento da cadeia ocorre conforme a ativação passa sucessivamente de molécula para molécula de monômero; a terminação da cadeia ocorre com a perda da ativação. Um agente bloqueador como o tetra cloreto de carbono atua como terminador de crescimento de uma cadeia e como iniciador de crescimento de outra. Estes agentes oferecem um meio de controle na produção de tipos específicos de polímeros.

Embora a formação do polímero seja quase instantânea, a polimerização pode requerer várias horas ou dias. Mesmo assim, uma conversão completa do polímero, normalmente, não pode ser obtida. Isto significa que cada cadeia polimérica é formada rapidamente, mas nem todas as polimerizações são iniciadas simultaneamente. Sendo assim, o produto terminado pode conter material com alto grau de polimerização, monômeros residuais não reagidos, além de alguns oligômeros (KINNEY, 1957).

### 2.1.3- Aditivos Incorporados à Resina de PVC

Os compostos de PVC empregam, em sua constituição, tanto a resina de PVC, como substâncias que visam, além de possibilitar um processamento satisfatório, atender às especificações físico-químicas do produto acabado. As substâncias incorporadas à resina de PVC incluem:

- a. *Estabilizantes ao calor* - são incorporados ao polímero para protegê-lo de degradações causadas pelas elevadas temperaturas de processamento. Alguns estabilizantes incluem sais de chumbo, de bário e cádmio, de estanho, de cálcio e zinco, complexos orgânicos como compostos epoxi e organofosfitos (FERNANDES et alii, 1987).
- b. *Absorvedores de radiação ultra violeta* - evitam a deterioração causada pela luz do sol que acarreta fragilidade e perda de coloração do polímero, comprometendo suas propriedades físicas. Alguns produtos utilizados incluem benzo triazóis, hidroxi benzofenonas, ésteres arílicos, sais de níquel (FERNANDES et alii., 1987).
- c. *Lubrificantes* - são usados para reduzir a fricção e adesão às superfícies metálicas no processamento (lubrificação externa) e diminuir a fricção inter-partícula e inter molecular no processamento (lubrificação interna). Alguns exemplos são ceras, parafinas, ésteres de ácidos graxos ou polióis.
- d. *Plastificantes* - são usados para conferir ao produto final maior flexibilidade e para reduzir a temperatura de processamento do polímero abaixo das condições de decomposição. Alguns exemplos são ftalatos, fosfatos, ésteres de ácidos dibásicos alifáticos, poliésteres (plastificantes poliméricos), citratos, azelatos e sebacatos (FERNANDES et alii, 1987).
- e. *Diluentes* - são usados principalmente para diminuir o custo da plastificação. Como exemplos citam-se os hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos e as parafinas cloradas.

- f. *Cargas* - sua função principal é reduzir o preço de revenda dos compostos. Os principais materiais de carga incluem carbonato de cálcio, caulim, sílicas ultrafinas, asbesto (TITOW, 1984).
- g. *Agentes reforçantes* - são utilizados para aumentar a resistência ao impacto e ao rasgamento dos compostos de PVC rígido. Os mais utilizados são polímeros ou copolímeros elastoméricos como metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS), acrilonitrila -butadieno-estireno (ABS), etileno-acetato de vinila (EVA), polietileno clorado (CPE) (TITOW, 1984).
- h. *Auxiliares de fluxo* - facilitam a gelificação, ou seja, a destruição da textura granular do PVC e a sua fusão numa mistura homogênea. Podem aumentar a viscosidade da massa fundida. São compostos de polímeros acrílicos (acrilatos e metacrilatos) e copolímeros do estireno (com acrilonitrila ou certos metacrilatos) (TITOW, 1984).

#### 2.1.4- Uso do PVC na Embalagem de Alimentos

O PVC existe há mais de 30 anos para a fabricação de filmes, e sua utilização como material de embalagem para alimentos tanto na forma rígida como na forma flexível plastificada, tem se tornado de grande importância na atualidade.

No Brasil, filmes flexíveis de PVC têm sido empregados como embalagem para frutas frescas, verduras, queijos e carne fresca. Um grande aumento no uso do PVC na forma não plastificada tem sido notado para carnes processadas. Neste caso, onde se requer longo tempo de prateleira, a forma não plastificada confere maior barreira ao oxigênio, CO<sub>2</sub> e vapor de água.

No Reino Unido, o uso do PVC plastificado é maior para carnes e aves. O emprego deste material tem aumentado para produtos já preparados como carnes cozidas, enquanto que para queijos, o emprego parece estar declinando, restringindo-se a pequenos pontos de venda de varejo. Outra área crescente é representada por sanduiches e doces em embalagens individuais (CASTLE et alii, 1987)

O PVC plastificado também pode ser utilizado na forma de material selante em tampas para potes e garrafas de vidro e outros recipientes. Alguns exemplos são recipientes para geléias, maionese, pickles, baby food, mel, água mineral, refrescos, sucos de fruta e refrigerantes (CASTLE et alii, 1987). Alguns exemplos de aplicação de PVC em alimentos são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 - Aplicação do PVC em alimentos no Reino Unido (1985)

Alimento	Material ou Artigo	Tipo de Contato	Condições de Contato
<b>Uso pré embalado</b>			
Carne e peixe congelados	Filme	Direto	-13°C/ 3 meses ou -18°C/ 1 ano
Ave fresca	Filme	Direto	-2°C a 4°C/ 7 dias
Tortas de carne	Filme	Direto	0°C a 2°C/ 7 dias
Carne fresca	Filme	Direto	-2°C a 4°C/ 14 dias
Linguças, burgers, etc.	Filme	Direto	-2°C a 4°C/ 10 dias
Queijo	Filme	Direto	0°C a 4°C/ 3 semanas
Carne de frango cozida	Filme	Direto	0°C a 4°C/ 7 dias
Tortas de requeijão	Filme	Direto	4°C a 7°C/ 6 dias
Frutas, vegetais	Filme	Direto	Temp. ambiente ou 4°C a 7°C/ 7 dias
Produtos de chocolate	Recobrimento sobre folha metálica	Direto	----
Cerveja	Tubulação de distribuição	Direto ou intermitente	----
Leite	Tubulação	Direto ou intermitente	----
<b>Para estocagem</b>			
Carne fresca	Filme	Direto	0°C a 4°C/ 3 dias
Queijo	Filme	Direto	0°C a 4°C/ 7 a 14 dias
Produtos de trigo	Filme	Direto	Temperatura ambiente/ 3 dias
Sandwiches	Filme	Direto	0°C a 4°C/ 1 dia

FONTE: MAFF, 1987

## 2.2- PLASTIFICANTES

### 2.2.1- Definição e Classificação

O Conselho da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) adotou em 1951 a seguinte definição: " Um plastificante ou *softener* é uma substância ou material incorporado em um material (geralmente um plástico ou elastômero) para aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou distensibilidade. Um plastificante pode diminuir a viscosidade do fundido, baixar a temperatura de transição de 2<sup>a</sup> ordem ou baixar o módulo elástico do fundido" (TITOW, 1984).

A plastificação de um polímero pode ser efetuada através das chamadas "plastificação interna" e "plastificação externa". O termo "plastificação interna" refere-se à copolimerização com monômeros cujos homopolímeros possuem temperatura de transição de 2<sup>a</sup> ordem inferior ao material rígido que será plastificado (SOMMER, 1987). A vantagem da utilização deste recurso está na estabilidade química da ligação entre os segmentos rígidos e flexíveis que não podem ser separados por extração. Porém, considerações de custo e a incapacidade de preencher requisitos específicos limitam sua aplicação (SOMMER, 1987).

Os plastificantes externos são compostos de baixa pressão de vapor que, sem reação química, interagem com o polímero, principalmente a temperaturas elevadas, através de seu poder de solvatação ou poder de inchamento (IMMERGUT & MARK, 1964). A grande vantagem da plastificação externa recai na extensa variação de graus de

flexibilidade que pode ser fornecida ao material de acordo com a quantidade de plastificante adicionada. A desvantagem em alguns casos, está na extração indesejável do plastificante do material plastificado (SOMMER, 1987).

Os plastificantes externos são classificados em plastificantes primários e secundários. Plastificantes primários são necessários para que a gelificação se dê rapidamente nas faixas de temperatura normais de processo (SOMMER, 1987). Os plastificantes secundários possuem baixa capacidade de gelificação e compatibilidade limitada com o polímero, de forma que sua combinação com um plastificante primário é recomendável (SOMMER, 1987).

#### 2.2.2- Plastificantes Empregados Comercialmente

Mais de 500 plastificantes são conhecidos comercialmente. Porém, os plastificantes de importância industrial são aproximadamente 100 (SOMMER, 1987). As principais classes de plastificantes usadas industrialmente são:

- Ftalatos
- Fosfatos
- Adipatos, Sebacatos e Azelatos
- Citratos
- Ésteres de Ácidos Graxos Epoxidados
- Plastificantes Poliméricos
- Trimetilatos
- Parafinas Cloradas
- Hidrocarbonetos

### 2.2.2.1- Ftalatos

Os ésteres do ácido ftálico são empregados desde 1930 (MAFF, 1987) e dominam o mercado de plastificantes. São largamente empregados para o PVC e copolímeros do cloreto de vinila. Os ftalatos respondem por 70 a 75% da quantidade total de plastificantes comercializada. Considerações econômicas, associadas a suas propriedades, são fatores cruciais para a seleção desta classe (SOMMER, 1987).

As propriedades dos ftalatos variam de acordo com o comprimento da cadeia do álcool e da estrutura (linear ou ramificada) da sua molécula. O peso molecular dos ftalatos varia entre 190 e 450. Aumentando-se o comprimento da cadeia do álcool ( $C_4$  a  $C_{12}$ ), o poder de plastificação e gelificação e a compatibilidade diminuem, a flexibilidade a baixa temperatura para uma dada dureza aumenta, a volatilidade diminui, a resistência à extração por água aumenta, a resistência à extração por solventes apolares diminui. Para um mesmo número de átomos de carbono, os ftalatos derivados de álcoois de estrutura linear são mais eficazes, menos voláteis e proporcionam melhor flexibilidade a baixa temperatura em relação àqueles derivados da estrutura ramificada.

Os principais ftalatos usados em plásticos são (MAFF, 1987):

- Butil benzil ftalato (BBP)
- Di-2-etilhexilftalato (DEHP ou DOP)
- Dibutil ftalato (DBP)
- Di ciclo hexil ftalato (DCHP)

- Di iso decil ftalato (DIDP)
- Di iso octil ftalato (DIOP)
- Di iso nonil ftalato (DINP)
- Di etil ftalato (DEP)

As fórmulas estruturais dos principais ftalatos são apresentadas na Figura 1.

O DEHP vem sendo considerado o mais importante plastificante em uso na atualidade, seguido pelo di-iso-octil ftalato (DIOP). Sua estrutura é baseada no 2-etil hexanol (TITOW et alii, 1984). Este plastificante caracteriza-se pela baixa volatilidade, pouca resistência à baixa temperatura e alta capacidade de gelificação (SOMMER, 1987).

### 2.2.3- Plastificantes Usados em PVC para Contato com Alimentos

Dentre os diversos plastificantes mencionados para uso em PVC, destacam-se os ftalatos e adipatos como plastificantes primários e óleo de soja epoxidado como plastificante secundário. Sebacatos e azelatos, devido ao maior custo, são menos empregados.

#### 2.2.3.1- Quantidades de Plastificantes Usadas no PVC

Devido à natureza polar introduzida pelos átomos de cloro presentes na sua estrutura, a resina de PVC é um material rígido com ponto de fusão mais alto do que um polímero não polar (KINNEY, 1957).

FIGURA 1 - Estrutura química dos principais ftalatos

Plastificante	Abreviação	Estrutura
DI ETIL FTALATO	DEP	$\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$
DI BUTIL FTALATO	DBP	$\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 (\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$
DI-2-ETIL HEXIL FTALATO	DEHP OU DOP	$\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 [\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_2$
DI ISO OCTIL FTALATO	DIOP	MISTURA DE ÉSTERES FTÁLICOS
DI ISO NONIL FTALATO	DINP	MISTURA DE ÉSTERES FTÁLICOS OU DI 3,5,5 TRIMETIL HEXIL FTALATO
DI ISO DECIL FTALATO	DIDP	MISTURA DE ÉSTERES FTÁLICOS
DI CICLO HEXIL FTALATO	DCHP	$\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 (\text{COOC}_6\text{H}_{11})_2$
BENZIL BUTIL FTALATO	BBP	$\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{COOCH}_2\text{C}_4\text{H}_9 \end{cases}$

FONTE: SOMMER, 1987

Dados da literatura indicam que, abaixo de certo limite, a adição de plastificantes pode levar a um efeito contrário àquele que é esperado, ou seja, o material torna-se mais rígido e quebradiço. Este comportamento tem sido observado quando uma quantidade de plastificante inferior a 18% é adicionada ao PVC. Sendo assim, formulações contendo menos que 20% de plastificante são encontradas com menor frequência (TITOW, 1984).

Os plastificantes conferem ao PVC uma extensa variedade de aplicações, uma vez que materiais semi rígidos ou flexíveis podem ser produzidos de acordo com a quantidade de plastificante usada. Além disto, combinações de plastificantes podem ser empregadas com a finalidade de proporcionar ao material acabado outras propriedades, além da incorporação da flexibilidade, como flexibilidade à baixa temperatura e efeito de retardante de chama.

Os materiais de PVC plastificado para contato com alimentos são encontrados principalmente na forma de filmes, tubulações e materiais de vedação. Segundo MAFF (1987), são encontrados níveis de plastificantes na faixa de 17 a 24% em filmes e de 20 a 40% em materiais de vedação de embalagens e tubulações.

## 2.3- MIGRAÇÃO DE PLASTIFICANTES

### 2.3.1 Uso e Seleção de Simulantes de Alimentos nos Estudos de Migração

A utilização de simulantes de alimentos na determinação da migração de componentes de embalagens plásticas é necessária, pois grandes dificuldades analíticas são encontradas quando se trabalha com alimento, devido a sua composição química complexa. Simulantes de alimentos apresentam composição química simples, com menos interferentes, permitindo um estudo mais rápido, além de minimizar o custo analítico. No entanto, o estudo com simulantes só é válido se os mesmos apresentarem comportamento semelhante ao alimento que está sendo substituído. Para isso, seria ideal o uso de tempos e temperaturas equivalentes àqueles usados, na prática, nas embalagens de alimentos (FIGGE, 1980, LEIMGRUBER, 1987). No entanto, no caso de longos períodos de estocagem de alimentos, são utilizadas condições aceleradas de tempo e temperatura. As recomendações adotadas no Brasil, para alimentos gordurosos, estão apresentadas na Tabela 2.

A diferença de composição entre os alimentos, torna seus comportamentos diferenciados em relação ao componente que será migrado do material plástico. Desse modo, os alimentos foram classificados em aquosos não ácidos, aquosos ácidos, alcoólicos e gordurosos (FIGGE, 1980). Existe, ainda, um grupo classificado como sólidos secos; porém, não é utilizado para ensaios de migração (FERNANDES et alii., 1987).

TABELA 2 - Condições de temperatura e tempo adotados no Brasil para o controle de migração de compostos de embalagens plásticas para alimentos gordurosos

Condições de Contato no Emprego Real	(*)	
	Heptano/Hexano	Óleo de Soja
<b>a) Contato Prolongado</b>		
T < 5°C	5°C / 30 minutos	5°C / 10 dias
5°C < T < 40°C	20°C / 30 minutos	40°C / 10 dias
<b>b) Contato Breve</b>		
Contato momentâneo à temperatura ambiente	20°C / 15 minutos	40°C/2 horas
Contato breve à Temperatura ambiente	20°C / 15 minutos	40°C/24 horas
40°C < T < 80°C	40°C / 15 minutos	80°C/2 horas
80°C < T < 100°C	50°C / 15 minutos	100°C/15 min.
T > 100°C	60°C / 15 minutos	120°C/30 min.

(\*) OS RESULTADOS COM HEPTANO OU HEXANO DEVEM SER DIVIDIDOS POR 5

FONTE: ABIA, 1989

Os simulantes recomendados para os alimentos gordurosos em diversas legislações são apresentados na Tabela 3.

Há uma grande polêmica em relação à escolha do simulante gorduroso. Segundo FIGGE (1980), em alimentos gordurosos, a fase de gordura pode estar protegida por uma barreira de água ou proteínas e desse modo não ocorre interação direta entre o componente do alimento e o material de embalagem. Nestes casos, uma análise com simulantes aquosos pode fornecer resultados mais próximos dos reais.

A escolha de solventes orgânicos deve ser cuidadosa, pois solventes como o n-heptano e n-hexano não afetam todos os polímeros da mesma maneira, podendo levar a resultados de migração errôneos (LEIMGRUBER, 1987). FIGGE (1980) considera que solventes orgânicos como n-heptano, éter dietílico, óleo de parafina e outros possuem estrutura química diferente de óleos comestíveis, o que acarreta em tipos de interação distintos em relação aos materiais plásticos. Assim, o autor considera que não são adequados como simulante de alimento gorduroso. Por outro lado, a utilização de óleos comestíveis como óleo de oliva, óleo de girassol, óleo de côco e outros leva a grandes dificuldades analíticas, devido a impurezas naturalmente presentes.

Em geral, solventes orgânicos apresentam elevado poder extrativo, o que torna necessária a determinação de fatores de correção a fim de ajustar os valores de migração encontrados para os casos reais (FIGGE, 1980; LEIMGRUBER, 1987).

**TABELA 3- Simulantes de Alimentos Gordurosos Empregados nos Estudos de Migração em Alguns Países**

<b>Simulante</b>	<b>País</b>
Óleo de oliva Óleo de girassol	Bélgica
Óleo de oliva	Itália
Óleo de oliva Óleo de girassol Mistura sintética de triglicerídeos	Holanda
Óleo de oliva refinado Óleo de girassol Triglicerídeos sintéticos	Comunidade Económica Européia
n-heptano (*) Gordura sintética (*) Triglicerídeo sintético (*)	Estados Unidos (FDA)
Mistura sintética de triglicerídeos Gorduras naturais Óleos	Antiga República Fede- ral Alemã
Heptano Hexano Óleo de soja	Brasil

**(\*) SIMULANTES EMPREGADOS PARA ALIMENTOS CONTENDO MAIS QUE 5% DE GORDURA**

**FONTES: LEIMGRUBER, 1987  
KATAN, 1984  
ABIA, 1989**

A utilização de triglicerídeo sintético puro apresenta, em alguns casos, alto poder extrativo. Assim, FIGGE (1980) desenvolveu uma mistura sintética de triglicerídeos de composição semelhante ao óleo de côco. Esta gordura recebeu o nome de HB 307 e possui várias vantagens em relação aos óleos comestíveis, como composição química constante, é livre de impurezas interferentes, possui melhor transmissão óptica e pode ser estocada por longos períodos de tempo sem perda de qualidade.

Recentemente, tem sido iniciados estudos com o solvente orgânico isooctano, principalmente em estudos de migração global. Pouca informação existe sobre sua viabilidade como simulante gorduroso para estudos de migração específica de aditivos de materiais de embalagem.

DE KRUIJF et alii (1988) realizaram estudos comparativos de migração do plastificante DEHA de PVC plastificado em HB 307 e isooctano. As amostras de PVC continham, principalmente, óleo de soja epoxidado e DEHA. As condições utilizadas foram de 10 dias a 40°C, para a gordura sintética HB 307, e 20°C por 2 dias, para isooctano. Os autores relataram que o isooctano se compara favoravelmente com o HB 307.

Apesar das restrições existentes, o uso de solventes orgânicos como o n-heptano é aceito nos Estados Unidos (Food and Drug Administration) e no Brasil (LEIMGRUBER, 1987; ABIA, 1989).

### 2.3.2- Estudos de Migração de DEHP em Alimentos e Simulantes de Alimentos

Filmes de PVC são empregados pelo comércio varejista e também em uso doméstico. Podem ser usados para estocagem de alimentos em refrigerador e para aquecimento e/ou cozimento de alimentos em forno de microondas (STARTIN et alii, 1987). Como a variedade de alimentos embalados neste tipo de filme plastificado é muito grande e o teor de plastificante nos filmes é bastante significativo, o número de pesquisas nesta área tem crescido nos últimos anos.

MUELLER et alii (1980) estudaram a migração de DEHP e DBP de tubulações de PVC em leite. Os autores verificaram uma extração total dos dois plastificantes entre 0,12 e 4,33 ppb por dia a 38°C. A migração destes plastificantes em água também foi estudada e as quantidades totais dos dois plastificantes estiveram entre 0,69 e 3,13 ppb por dia a 18°C; 0,49 e 4,20 ppb por dia a 44°C e 0,81 e 5,26 ppb por dia a 72°C.

RUUSKA et alii (1987) avaliaram a migração de DEHP de tubulações e linhas de ordenha mecânica de PVC, utilizadas em usinas leiteiras. Os autores encontraram níveis de DEHP entre 6,6 e 40% em tubulações de vários países europeus. Vários simulantes de alimentos foram testados, incluindo água, solução aquosa de ácido acético 3% e n-heptano. Foram utilizadas temperaturas entre 40 e 49°C. Amostras de leite também foram testadas para a migração de DEHP. Em n heptano a 40°C por 30 minutos, um nível médio de 830 mg DEHP/dm<sup>2</sup>tubo foi encontrado. Em água e ácido acético foram

encontrados níveis de 0,5 mg/l e 0,45 mg/l, respectivamente, após 24 horas de exposição a 40°C. Em tubulações de PVC com teores entre 37 e 40% de DEHP, foram encontrados níveis de 3,9 a 5,0 mg/l do plastificante em amostras de leite expostas a 40°C por seis dias.

CASTLE et alii (1990) determinaram os níveis de DEHP de tubulações de PVC em várias amostras de leite integral, leite desnatado e em creme de leite obtidas da Noruega. As tubulações analisadas continham até 40% de DEHP (p/p). Em amostras de leite, retiradas de vários pontos da linha de processamento, os autores encontraram níveis que variaram entre 10 e 55 µg/kg de DEHP. Em amostras de leite desnatado obtidas do varejo, os autores verificaram teores entre 20 e 35 µg/kg de DEHP. Amostras de creme de leite continham até 1400 µg/kg de DEHP. Os autores consideraram baixos os níveis de DEHP encontrados e constataram também a afinidade do plastificante com a fase gordurosa do alimento.

COCCHIERI (1986) analisou diversos tipos de alimentos quanto à presença de DEHP e DBP em materiais de embalagem não identificados, obtidos de supermercados. Os alimentos estudados incluíram queijo, carne salgada, sopa vegetal, batata chips e leite. Os níveis médios de DBP encontrados estiveram entre 0,07 e 2,80 ppm. DBP não foi encontrado em geléia e alimentos infantis, e os maiores teores foram obtidos em queijo (17,5 ppm) e batata chips (12,0 ppm). Para DEHP, os valores médios estiveram entre 0,21 e 2,38 ppm, com teores máximos obtidos em carne salgada (6,75 ppm) e sopas vegetais (4,70 ppm). Os autores observaram que não houve correlação entre teor de gordura e quantidade migrada de plastificante nos alimentos, apesar do que seria esperado devido à

alta lipossolubilidade dos ftalatos.

GIAM et alii (1987) coletaram dados de migração de plastificantes em alimentos que tiveram contato com algum tipo de material de embalagem. Para embalagens de PVC, o plastificante encontrado foi o DEHP. Os alimentos que continham os maiores teores do plastificante foram biscoito (109 ppm), queijo (1510 ppm) e salame (3390 ppm). Produtos como vegetais e carnes frescas apresentaram baixos teores de DEHP, numa faixa de 0,26 a 4,0 ppm.

CASTLE et alii (1988) relataram alguns dados de migração obtidos de trabalhos realizados no Japão, onde níveis de 0,01 a 26 mg/kg do plastificante foram encontrados em 55 amostras de alimentos. Em uma amostra de *tempura* foi determinado um nível de 430 mg/kg de DEHP após oito meses de estocagem.

## 2.4- MÉTODOS ANALÍTICOS PARA ANÁLISE DE PLASTIFICANTES

### 2.4.1- Métodos Analíticos para a Determinação de Plastificantes em Materiais de Embalagem

A identificação e/ou quantificação de plastificantes em materiais de embalagem pode ser efetuada através de técnicas de cromatografia em camada delgada, cromatografia gasosa, espectrometria por infra-vermelho, ressonância magnética nuclear, espectrometria de massa.

A técnica de cromatografia em camada delgada e os métodos espectrométricos são geralmente empregados na identificação de plastificantes ou como técnicas de auxílio ou confirmação de identificação. Embora a cromatografia em camada delgada possa ser utilizada como técnica de quantificação para plastificantes, a técnica mais usada recentemente é a cromatografia gasosa. Em alguns casos, a espectrometria de massa é utilizada para a confirmação da identificação.

A análise de plastificantes por espectroscopia de infra-vermelho pode levar a resultados errôneos, pois não há separação dos compostos individuais presentes nos materiais poliméricos, que podem conter misturas de plastificantes, além de outros aditivos. No caso específico de plastificantes, recomenda-se a análise dos álcoois obtidos por hidrólise, pela técnica de ressonância magnética nuclear (HASLAM et alii, 1972).

A análise por ressonância magnética nuclear é mais efetiva em determinações qualitativas, quando as amostras examinadas são compostos puros. Algumas dificuldades são encontradas, pois extratos de polímeros são misturas de diferentes compostos e se há separação por cromatografia em camada delgada, a quantidade das frações individuais é muito pequena para a análise por ressonância magnética nuclear. Porém sua utilização pode ser conveniente (CHASLAM et alii, 1972).

Além das técnicas mencionadas, a quantificação de plastificantes também pode ser realizada gravimetricamente ou por cromatografia de permeação em gel (MAFF, 1987).

Na Tabela 4 está apresentado um sumário dos métodos analíticos comumente empregados na determinação de plastificantes em materiais de embalagem.

#### 2.4.2- Métodos Analíticos para Determinação de Plastificantes em Simulantes de Alimentos

As técnicas analíticas empregadas para a quantificação de plastificantes em simulantes de alimentos incluem espectrometria no Ultra violeta, cromatografia gasosa ou ainda, a utilização do aditivo com carbono 14 ( $^{14}\text{C}$ ) e contagem de cintilação no simulante.

Na Tabela 5 apresenta-se um sumário dos métodos analíticos normalmente utilizados na determinação de plastificantes em simulantes de alimentos.

**TABELA 4- Técnicas Empregadas para a Identificação e/ou Quantificação de Plastificantes em Materiais de Embalagem**

Plastificante	Extração	Método Analítico (*)	Referência
Mistura de ftalatos, fosfatos e citratos	Não especificada	Cromatografia em camada delgada com placas de sílica gel e utilização de reveladores específicos	FISHBEIN & ALBRO, 1972
Misturas de ftalatos e fosfatos	Não especificada	Cromatografia em camada delgada com placas de óxido de alumínio, utilização de reveladores específicos. Visualização das manchas com luz UV	FISHBEIN & ALBRO, 1972
Misturas de ftalatos, fosfatos, adipatos, sebacatos, citratos e plastificantes poliméricos	benzeno ou éter	Cromatografia em camada delgada com placas de sílica gel e utilização de reveladores específicos	FISHBEIN & ALBRO, 1972
Não especificado	Dissolução de PVC em THF e precipitação do polímero com metanol	Cromatografia em camada delgada com placas de sílica gel e uso de revelador específico	FISHBEIN & ALBRO, 1972
Misturas de citratos, sebacatos, fosfatos, adipatos, azelatos, glicolatos, ftalatos	Dissolução do material em THF	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Fase estacionária: 10% UCW-98 sobre Diatoport S 60-80 mesh	FISHBEIN & ALBRO, 1972
Misturas de citratos, sebacatos, fosfatos, adipatos, azelatos, glicolatos, ftalatos	Dissolução do material em THF, precipitação do polímero em metanol. Hidrólise com lítio metálico para obtenção dos álcoois	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Fase estacionária: 10% UCW-98 sobre Diatoport S 60-80 mesh	FISHBEIN & ALBRO, 1972
Misturas de citratos, sebacatos, fosfatos, adipatos, azelatos, glicolatos e ftalatos	Extrator Soxhlet em metanol e hidrólise com lítio metálico com obtenção dos álcoois	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Fase estacionária: 10% UCW-98 sobre Diatoport S 60-80 mesh	FISHBEIN & ALBRO, 1972

**TABELA 4 (Cont.)- Técnicas Empregadas para a Identificação e/ou Quantificação de Plastificantes em materiais de embalagem**

Plastificante	Extração	Método Analítico (*)	Referência
Não especificado	Não especificada	Unidade de pirólise acoplada a um cromatógrafo a gás	FERNANDES et alii, 1987
Ftalatos e adipatos	Extrator Soxhlet com metanol	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama e utilização de padrão interno. Fase estacionária: 3% JXR sobre Gaschrom Q 100 - 120 mesh	PADULA, 1983
Ftalatos	Não especificada	Cromatografia líquida de alta pressão com detectores UV e índice de refração. Fases estacionárias: 0.5% $\beta$ , $\beta'$ -oxidipropionitrila sobre Zipax 20-37u e Corasil I	FISHBEIN & ALBRO, 1972
Ftalatos, fosfatos, Adipatos, Sebacatos, Citratos	Não especificada	Cromatografia líquida de alta pressão	FERNANDES et alii, 1987
Plastificantes monoméricos	Não especificada	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Utilização de padrão interno (Método ASTM). Quantificação gravimétrica.	FERNANDES et alii, 1987
DEHA	Extrator Soxhlet com clorofórmio	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama e utilização de padrão interno	DE KRUIJF & RIJK, 1988
DEHP	Dissolução do material em THF, precipitação do polímero em clorofórmio e metanol	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama e utilização de padrão interno. Fase estacionária: CPSIL 5 CB	CASTLE et alii, 1990

(\*) Não foram especificados os limites de detecção para os métodos analíticos

**TABELA 5 - Métodos Analíticos Empregados na Quantificação de Plastificantes em Simulantes de Alimentos**

Plastificante	Simulante	Extração	Quantificação (*)	% De Recuperação	Referência
DEHP	óleo de soja	Partição com acetonitrila e hexano com epoxidação dos extratos para amostras contendo menos que 1 ppm de DEHP	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Espectrometria de massa para confirmação da identificação. Fases estacionárias: 3% SE30 sobre Varaport 30 100-120 mesh e 3% goma de silicone XE60 sobre Chromorb W 100-120 mesh	70-75% sem epoxidação 60-70% com epoxidação	WILLIAMS, 1973
DEHA	HB 307 e isooctano	Diluição em éter etílico	Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama e utilização de padrão interno. Fase estacionária: 3% JXR sobre Celite 545 100-120 mesh. Espectrometria UV de amostras contendo 20-30% de simulante	Não especificada	DE KRUIJF et alii, 1988
DEHA DBP BBP DCHP	HB 307	Não especificado	Espectrometria UV de amostras contendo 20-30% de simulante	20 ppm 12 ppm 12 ppm 13 ppm	KOCH, 1972
Ftalatos Adipatos Sebacatos Citratos Azelatos	HB 307	Em sistema aquecido onde os plastificantes são arrastados sob fluxo de N <sub>2</sub> a um "trap" de tenax GC. O tenax é extraído com 1 a 3 ml de hexano.	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Fase estacionária: DB 5	1-10%	VAN LIERP & VAN VEEN, 1988

(\*) Não foram especificados os limites de detecção para os métodos analíticos

## 2.5- TOXICIDADE DO PLASTIFICANTE DEHP

Os primeiros questionamentos sobre os possíveis efeitos adversos do DEHP ocorreram por volta de 1970, quando verificou-se que este plastificante era extraído de bolsas de sangue e de tubulações de PVC utilizadas para transfusão de sangue. O DEHP foi encontrado em tecidos do pulmão, baço, fígado e gordura abdominal, em autópsias de pacientes que haviam recebido sangue estocado em bolsas de PVC (BISHOP, 1982). Verificou-se posteriormente, efeitos adversos do DEHP em células de tecido do coração de ratos, coelhos e cães. Outros efeitos observados incluíram alterações na atividade de enzimas, com indicação de mudança metabólica de glicólise para lipólise como fonte de energia (JECFA, 1984). Foram relatados, também, alterações em tecidos hepáticos de camundongos (BISHOP, 1982).

Com relação aos processos de metabolismo, absorção e excreção, tem-se verificado que extratos de intestino de várias espécies de animais hidrolisam o DEHP a mono-etil-hexil-ftalato (MEHP) e a 2-etil hexanol. Os metabólitos do DEHP são rapidamente distribuídos pelo organismo e alcançam um nível estacionário nos tecidos após um período de exposição de até duas semanas, com algum acúmulo no fígado e gordura. Os resíduos dos tecidos são rapidamente eliminados quando o DEHP é removido da dieta. Não há informações conclusivas a respeito da natureza química dos resíduos em tecidos (JECFA, 1984). Em diversas espécies de animais, verificou-se que o material absorvido é excretado em quantidades quase equivalentes na urina e nas fezes, e muito pouco sendo

excretado como CO<sub>2</sub>. Em macacos, um dos principais metabólitos urinários é o MEHP, enquanto que em ratos este metabólito é encontrado em nível de traços. Em macacos, a maior parte dos metabólitos urinários encontra-se na forma de glucuronídeos, enquanto que em outras espécies, os metabólitos urinários são encontrados na forma não conjugada (JECFA, 1984).

Efeitos de hepatocarcinogenicidade em ratos e camundongos, precedida pela proliferação de peroxisoma foram observados quando DEHP foi administrado por via oral (JECFA, 1984; JECFA, 1989; MAFF, 1987). Estudos especiais indicam que o aumento das enzimas de peroxisomas, principalmente aquelas associadas ao sistema de  $\beta$ -oxidação, é a resposta de maior sensibilidade ao DEHP. Estes estudos mostram que, em ratos, o nível de mínimo efeito para estas variações está na faixa de 10-50 mg/kg de peso corpóreo/dia (MAFF, 1987). Outros efeitos causados no fígado incluem aumento de peso e indução de enzimas microssomais, e são reversíveis quando o DEHP é removido da dieta (JECFA, 1984; MAFF, 1987).

Efeitos mutagênicos de DEHP e 2-etil hexanol foram negativos para o teste de Ames e para vários sistemas de células mamárias. No entanto, MEHP apresentou mutagenicidade em diversos sistemas (JECFA, 1984).

A administração de altas doses de DEHP provoca efeitos teratogênicos em camundongos (JECFA, 1984; MAFF, 1987) e efeitos gonadotóxicos tem sido verificados em ratos expostos por via oral ao DEHP, com ocorrência de atrofia testicular, principalmente em animais jovens (JECFA, 1984; JECFA, 1989; MAFF, 1987). Estudos *in vivo* e *in vitro* indicam que o MEHP é

provavelmente o metabólito ativo responsável pela atrofia testicular em ratos. Este efeito é parcialmente reversível quando a exposição ao DEHP é interrompida (JECFA, 1989).

Após revisão das informações disponíveis, o Comitê Conjunto FAO/OMS de Peritos em Aditivos de Alimentos (JECFA, 1989), recomendou que a exposição humana ao DEHP através dos alimentos, deve ser reduzida ao nível mais baixo possível. O Comitê considerou que isto pode ser alcançado usando-se plastificantes aceitáveis do ponto de vista toxicológico ou materiais alternativos aos plásticos contendo DEHP.

## 2.6- ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO

Na maioria dos países, a legislação estabelecida para materiais plásticos inclui as chamadas listas positivas. Estas listas têm por princípio a obrigatoriedade de aprovação de autorização para as substâncias utilizadas em materiais plásticos. Desta maneira, qualquer substância que não conste da lista tem o 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 (KATAN, 1984).

Alguns aspectos devem ser considerados quanto aos princípios adotados para o estabelecimento das listas positivas, como o alto custo analítico, quer para a quantificação de aditivos no material de embalagem, quer para os ensaios de migração específica, quando necessários (LEIMGRUBER, 1987; KATAN, 1984). Com relação à quantificação de substâncias nos materiais plásticos, deve-se considerar que nem sempre os testes são realizados no produto final e suas propriedades podem ser diferentes daquelas relativas ao material teste (LEIMGRUBER, 1987). Incertezas também podem existir com relação aos limites específicos baseados nos valores de ingestão diária aceitável (IDA), devido a insuficiência e inviabilidade dos ensaios toxicológicos (KATAN, 1984).

No Brasil, a Resolução 45/77 da extinta CNNPA aprova as listas de polímeros, resinas e aditivos e regulamenta o seu emprego na elaboração ou revestimento de embalagens, utensílios e equipamentos de transporte, armazenamento e acondicionamento,

destinados a entrar em contato com alimentos e bebidas (ABIA,1989).

A resolução inclui três anexos onde são listados as resinas e polímeros, os aditivos para as resinas e polímeros, e os polímeros e elastômeros. As substâncias listadas devem atender às condições, limitações e especificações indicadas. Também não devem "ceder qualquer substância que possa tornar-se nociva à saúde, tais como monômeros, compostos de baixo peso molecular, compostos intermediários, catalisadores, solventes ou agentes emulsificantes" (ABIA, 1989).

### 3- MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1- Material

Os filmes de PVC utilizados no presente estudo foram produzidos, em caráter experimental, pela " Indústrias Químicas Eletrocloro S.A.". Para tanto, foram preparadas cinco amostras com diferentes concentrações de DEHP. Estes materiais estão relacionados na Tabela 6.

TABELA 6 - Concentrações teóricas de DEHP nos filmes de PVC

Amostra	DEHP pcr	DEHP %
A	25	18,5
B	35	24,1
C	45	29,0
D	55	33,3
E	60	35,3

pcr : partes por cem partes de resina

As quantidades de plastificante adicionadas às amostras foram fornecidas em partes de DEHP por cem partes de resina (pcr). As concentrações do plastificante em porcentagem foram calculadas tomando-se por base a formulação cedida pela indústria que continha além da resina de PVC, 10 pcr de óleo de soja epoxidado (plastificante secundário).

Filmes comerciais de PVC flexível para uso doméstico foram analisados quanto à presença de DEHP. Para tanto, amostras de quatro marcas diferentes de filmes existentes no mercado foram adquiridas em supermercados da região de Campinas no ano de 1990.

### 3.2- Reagentes

Em todas as determinações foram utilizados reagentes E. Merck ou J.T. Baker e Inc., todos com grau de pureza "para análise de resíduos de pesticidas", exceção feita ao metanol e ao tetrahidrofurano (THF) com grau de pureza "para análise".

O simulante de alimento gorduroso utilizado para os testes de migração foi o isooctano, com grau de pureza para resíduos de pesticidas.

O padrão de plastificante empregado foi o di-2-etil hexil ftalato, marca Carlo Erba, com grau de pureza "para cromatografia gasosa".

### 3.3- Equipamentos

- Balança Analítica CG 200
- Estufa Fanem, modelo 315 SE
- Estufa incubadora para BOD Fanem, modelo 347 com controle de temperatura de 0 a 50°C
- Cromatógrafo a Gás Varian, modelo 3400 equipado com coluna megabore, fase estacionária de 100% metil polisiloxano e detector de captura de elétrons
- Integrador CG 300
- Micrômetro digital Mitutoyo, modelo 25 com escala de 0-25 mm
- Espectrofotômetro Infra Vermelho Perkin Elmer, 1600, Série FTIR

### 3.4- Métodos

#### 3.4.1- Medida da Espessura e Gramatura dos Filmes de PVC

O método utilizado foi o descrito por PADULA et alii, (1989).

O condicionamento dos filmes foi realizado em uma sala mantida a  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  a  $65 \pm 2\%$  de umidade relativa por um período de 24 horas. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições do condicionamento.

Para os ensaios de gramatura, foram cortados cinco quadrados de área de  $100\text{ cm}^2$  para cada amostra. As amostras foram pesadas em balança analítica e os resultados foram expressos em  $\text{g/m}^2$ .

Para os ensaios de espessura, foram utilizadas as mesmas amostras. As leituras foram feitas em micrômetro digital, num total de dez medidas para cada quadrado de  $100\text{ cm}^2$ .

#### 3.4.2- Análise Qualitativa dos Filmes de PVC por Espectroscopia de Infra Vermelho

Tanto para os filmes de composição conhecida, como para os comerciais, foram determinados os espectros na região do infra-vermelho. Para tanto, os filmes foram cortados em círculos, colados com fita adesiva em tiras de papelão e submetidos à leitura no espectrofotômetro de infra-vermelho. O aparelho foi calibrado com filme padrão de poliestireno.

### 3.4.3- Determinação do Plastificante DEHP nos Filmes de PVC

O método para a quantificação do plastificante DEHP nos filmes de PVC foi baseado no procedimento descrito por KRISHEN (1971).

Testes "em branco" foram realizados para verificar possível contaminação durante as etapas de análise.

Em um béquer com capacidade para 100 ml, foram pesados aproximadamente 0,500 g de filme de PVC sendo adicionado tetrahydrofurano, até a dissolução completa do filme. O volume foi completado a 50 ml em balão volumétrico, obtendo-se uma solução 1% (p/v). Desta solução, foram retiradas três alíquotas de 10 ml e transferidas para béqueres de 100 ml. Em seguida, o polímero de cada uma das réplicas foi precipitado com 40 ml de metanol.

Após filtração em papel de filtro Whatman N<sup>o</sup> 1 (grau qualitativo), as amostras foram quantitativamente transferidas para concentradores Kuderna Danish com capacidade de 250 ml e concentradas até quase a secura. Os concentrados foram transferidos com hexano para balões volumétricos de 50 ml. Destas soluções foram retiradas alíquotas de 1 ml e diluídas com hexano até 50 ml em balão volumétrico. Finalmente, foram retiradas alíquotas de 2  $\mu$ l e injetadas em cromatógrafo a gás acoplado a um detector de captura de elétrons (DCE). Todas as injeções foram feitas em duplicata.

A identificação do plastificante presente nos filmes comerciais foi feita através da comparação dos tempos de retenção com padrões. A quantificação nos filmes comerciais e naqueles de concentração conhecida foi feita através de curva de calibração

externa. A curva foi obtida injetando-se o padrão em várias concentrações conhecidas e comparando-se as áreas obtidas com a quantidade de padrão injetada. Todas as injeções foram feitas em duplicata.

Os testes "em branco" foram realizados da mesma maneira, porém sem os filmes de PVC.

#### Parâmetros Operacionais do Cromatógrafo

- Coluna Megabore de Sílica Fundida: 30 m x 0,540 mm
- Fase Estacionária: 100% metil polisiloxano com espessura de filme de 1,5  $\mu\text{m}$
- Vazão do gás de arraste:  $\text{N}_2$  - 12 ml/min
- Temperatura do Injetor: 250°C
- Temperatura da Coluna: 200°C
- Temperatura do Detector: 300°C

#### 3.4.4 Obtenção das Curvas de Migração com Simulante de Isooctano

A técnica de exposição dos filmes de PVC ao simulante gorduroso isooctano foi baseada na experiência descrita por KOCH & FIGGE (1974). Para tanto, os filmes de PVC foram cortados em círculos de 3,5 cm de diâmetro, correspondentes a uma área de exposição de 19,2  $\text{cm}^2$ , considerando-se os dois lados do filme. Em cada experimento foram utilizados três círculos, com área total de exposição de 57,7  $\text{cm}^2$ . As amostras foram colocadas em potes para alimentos infantis com capacidade para 100 ml. Os círculos foram

separados entre si com pérolas de vidro. Os potes foram adicionados de 60 ml de isooctano e, em seguida, cobertos com folha de alumínio e colocados em estufa a 40°C ou em estufa incubadora com temperatura controlada a 5°C e 20°C. Foram retiradas com micropipeta, em intervalos de tempo determinados, aliquotas de 200 µl, que foram diluídas em balão volumétrico, conforme necessário, para análise por cromatografia gasosa.

Da diluição final, foram retiradas aliquotas de 2 µl e injetadas no cromatógrafo a gás, nas mesmas condições descritas anteriormente para a análise do plastificante nos filmes de PVC. Todas as injeções foram feitas em duplicata.

A quantificação do plastificante foi realizada através de curva de calibração externa.

#### 3.4.5- Análise Estatística

Para verificar diferenças estatisticamente significativas entre as curvas de migração obtidas neste estudo, utilizou-se o teste "t de Student" (GOMES, 1971).

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- Cromatografia Gasosa na Determinação de DEHP

A técnica de cromatografia gasosa para a quantificação de plastificantes tem sido bastante utilizada, recentemente, quer para a determinação em materiais de embalagem, quer em alimentos ou simulantes de alimentos, conforme mencionado anteriormente na revisão bibliográfica (itens 2.4.1 e 2.4.2).

Dados da literatura mostram que o detector de maior emprego tem sido o de ionização de chama, pela sua alta sensibilidade frente a uma diversidade de plastificantes, além de outras características. Entretanto, para algumas substâncias, a utilização de um detector como o de captura de elétrons, pode ser recomendável devido a sua alta especificidade e sensibilidade. FISHBEIN & ALBRO (1972) testaram a sensibilidade destes dois detectores comparando as respostas obtidas com quatro ftalatos, incluindo o DEHP. Foram injetados 4 µl de uma solução de 1 ppm para cada um dos plastificantes. O cromatógrafo utilizado foi equipado com um divisor de gás (1:1), e os dois efluentes foram monitorados por ambos os detectores. O cromatograma obtido com o detector de captura de elétrons forneceu os quatro picos, enquanto que o detector de ionização de chama não forneceu os picos relativos aos plastificantes.

Um outro aspecto refere-se a impurezas interferentes presentes nas amostras, que nem sempre são totalmente removidas pelos processos de purificação da amostra, ou a impurezas presentes

nos solventes utilizados para diluição de amostras ou em processos de extração. Muitas vezes, um detector mais seletivo como o de captura de elétrons, não detecta tais substâncias, favorecendo o processo de identificação e quantificação dos compostos de interesse.

Neste estudo, a técnica de cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons, na quantificação do plastificante DEHP nos vários filmes de PVC e nos estudos de migração com isooctano, forneceu alta sensibilidade e a especificidade do detector contribuiu para a obtenção de cromatogramas livres de compostos interferentes.

A coluna empregada no presente estudo foi do tipo megabore, embora os dados da literatura indiquem que o uso de colunas capilares seja mais frequente. A coluna capilar possui a capacidade de separar maior número de compostos do que a coluna megabore, o que no caso de amostras complexas, torna sua aplicação recomendável. A utilização de um sistema modelo com solventes de elevada pureza e o interesse em apenas um único composto no estudo de migração, o DEHP, tornou o emprego da coluna megabore adequado. BADINGS & DE JONG (1985) relataram outras vantagens, como facilidade de operação, maior capacidade de amostra e maior facilidade de introdução da amostra do que na coluna capilar.

Na determinação de DEHP nos filmes de PVC e no simulante de alimento gorduroso (isooctano), foram obtidos cromatogramas com picos agudos e bem resolvidos, e a maior parte de outras substâncias detectadas estiveram afastadas do pico de interesse. Para ilustrar a resolução dos cromatogramas, na Figura 2 está

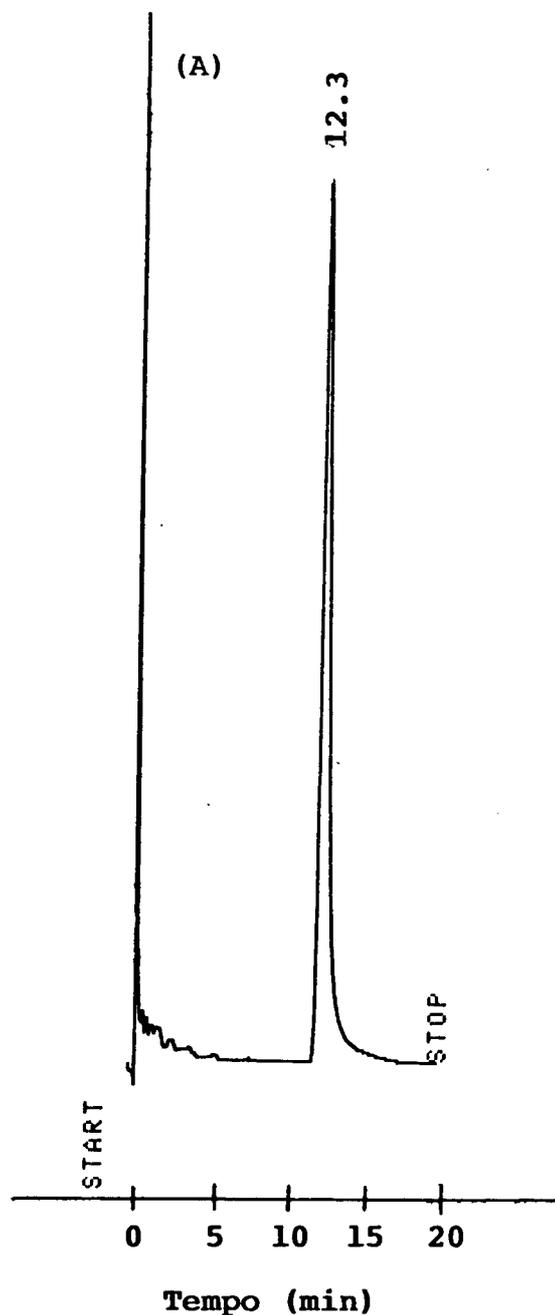


FIGURA 2: Cromatograma padrão do DEHP extraído do filme de PVC contendo 30,9% (p/p) do plastificante (amostra C). Coluna megabore com fase estacionária de 100% metil polisiloxano Detector de captura de elétrons. Fluxo de  $N_2 = 12$  ml/min. tempo de retenção do DEHP = 12,3 min. Volume injetado = 2  $\mu$ l. Pico A = solvente.

apresentado um cromatograma padrão obtido da extração de DEHP nos filmes de PVC produzidos experimentalmente para o presente estudo.

Com o intuito de verificar a linearidade da resposta do detector de captura de elétrons, foram testadas soluções padrões contendo concentrações de DEHP entre 0,1 ppm e 20 ppm. Quantidades de até 0,1 ppm puderam ser quantificadas com bastante segurança. Concentrações inferiores a esta não foram testadas, embora tenha sido notado que abaixo de 0,1 ppm, seria necessária a utilização de atenuações muito baixas no integrador, aumentando significativamente o nível de ruído, o que poderia comprometer a quantificação. A quantidade máxima de DEHP testada foi de 20ppm, visto que esta concentração já não garantia a reprodutibilidade dos resultados.

A quantificação do DEHP foi realizada por curva de calibração externa, onde padrões de seis concentrações conhecidas foram injetadas sempre em duplicata. Resultados satisfatórios foram obtidos com este processo de quantificação, tendo-se alcançado, para os dados da curva padrão, valores de coeficiente de correlação acima de 0,9990. A Figura 3 apresenta uma curva padrão para o DEHP na faixa de concentração entre 0,098ppm e 15,8 ppm, e coeficiente de correlação igual a 0,9998.

O padrão de DEHP pôde ser diluído tanto em hexano como em isooctano, sendo obtidas respostas idênticas para ambos os solventes.

É importante mencionar que, para a obtenção de alta sensibilidade com o detector de captura de elétrons, foi necessária a manutenção rígida do fluxo de gás através do detector. A

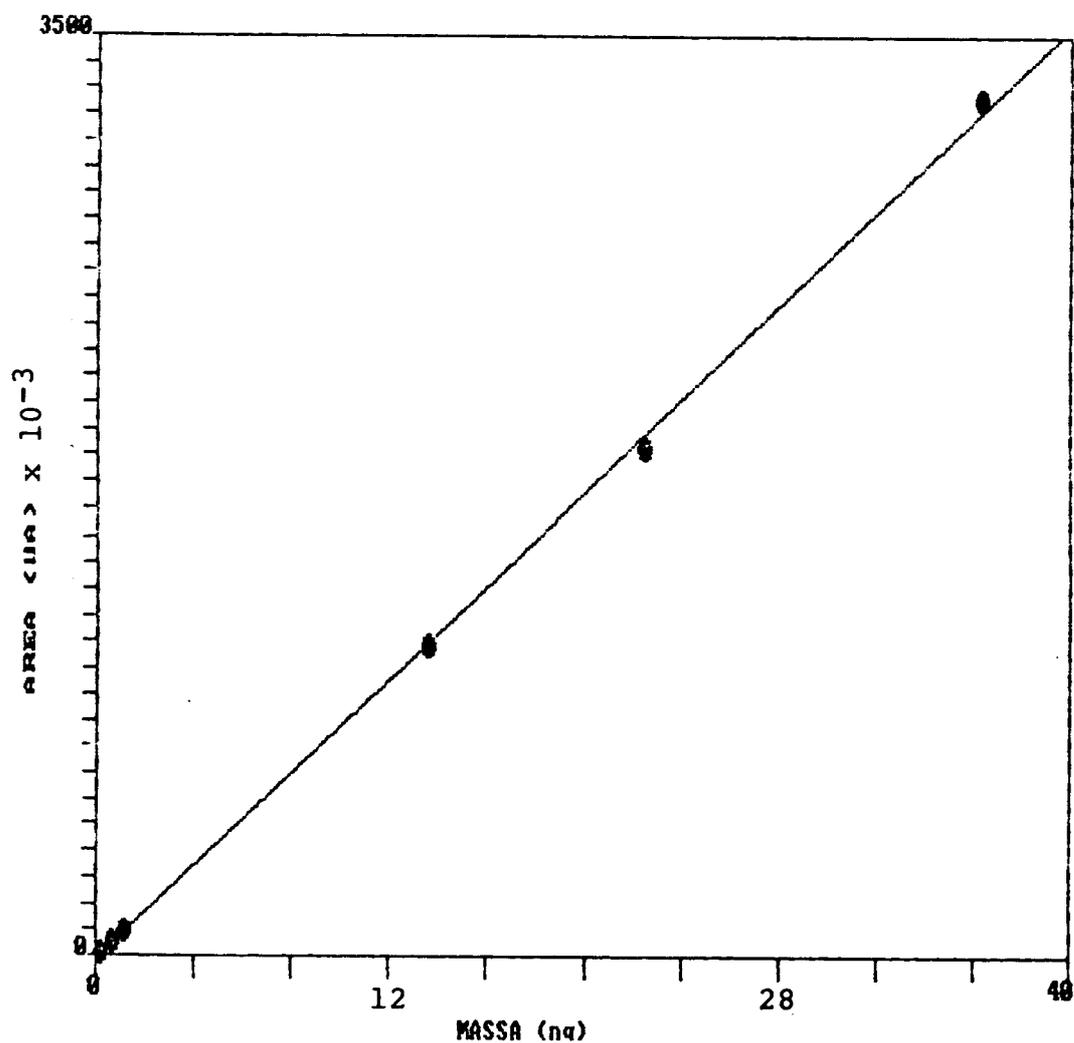


FIGURA 3: Curva de calibração externa do DEHP em isooctano - coeficiente de correlação  $r = 0.9998$ .

utilização de fluxos maiores que 15 ml/min causou diminuição na intensidade do sinal do detector para o DEHP. Um fluxo de 20 ml/min foi testado de duas maneiras: (A) 20 ml/min unicamente como gás de arraste e (B) com 5 ml/min como gás de arraste mais 15 ml/min utilizando o "make up". Em ambos os casos, houve uma redução bastante significativa das áreas em relação àquelas obtidas com fluxos entre 10 e 15 ml/min. Em geral, um fluxo de 12 ml/min forneceu alta sensibilidade para o detector, com um tempo de obtenção do cromatograma de 20 minutos.

#### 4.2- Determinação da Espessura e Gramatura

Os ensaios de gramatura e espessura são utilizados na caracterização de filmes plásticos para a avaliação de suas propriedades físico-mecânicas.

A gramatura está diretamente relacionada com a resistência mecânica de um material. Uma maior gramatura oferece uma melhor resistência mecânica (PADULA et alii, 1989).

A espessura também fornece informações sobre a resistência mecânica, assim como sobre a permeabilidade a gases e vapor de água e sobre a vida útil de alimentos acondicionados em materiais plásticos. Através deste ensaio, avalia-se a uniformidade em espessura do material. A sua não uniformidade pode levar a problemas de desempenho, quer pela diminuição da resistência mecânica ou por alterações nas suas propriedades de permeabilidade (PADULA et alii, 1989).

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para os testes de gramatura e espessura nos filmes estudados. Os dados mostram que as amostras apresentaram valores altos de desvio padrão, caracterizando a não uniformidade em espessura e gramatura. Devido a estas variações, não foram realizados ensaios de tensão/deformação, visto que estas informações não seriam representativas.

As elevadas variações obtidas nos ensaios de espessura e gramatura podem estar associadas ao fato de os filmes terem sido produzidos em escala piloto. Além disso, houve dificuldades na produção de filmes com teores elevados de DEHP, como na amostra com teor de plastificante de 38,4% (amostra E).

#### 4.3 - Espectro de Infra-Vermelho dos Filmes de PVC

A espectroscopia de infra-vermelho foi utilizada na tentativa de obter dados comparativos entre os filmes com diferentes teores de DEHP, assim como para verificar a presença deste plastificante em filmes comerciais de uso doméstico.

Para a avaliação qualitativa dos resultados, foram utilizados espectros do PVC e do DEHP obtidos da literatura (CHASLAM et alii, 1972).

A caracterização dos espectros foi realizada observando-se as bandas características dos grupos funcionais de maior importância para o cloreto de vinila e DEHP.

**TABELA 7 - Espessura e gramatura dos filmes de PVC  
plastificados com DEHP**

Amostra	Espessura <sup>(1,2)</sup> $\mu\text{m}$	Gramatura <sup>(1,3)</sup> $\text{g/m}^2$
A	50 $\pm$ 11	66,2 $\pm$ 7,6
B	47 $\pm$ 12	70,0 $\pm$ 9,5
C	51 $\pm$ 15	80,0 $\pm$ 11,4
D	92 $\pm$ 21	141,4 $\pm$ 16,7
E	62 $\pm$ 15	100,3 $\pm$ 15,6

(1) MÉDIA  $\pm$  DESVIO PADRÃO

(2) A GRAMATURA FOI DETERMINADA COM CINCO AMOSTRAS DE CADA UM DOS FILMES

(3) NA DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA FORAM UTILIZADAS DEZ LEITURAS EM CADA UMA DAS CINCO AMOSTRAS DE CADA FILME

Na Tabela 8 estão apresentadas as frequências de absorção relativas aos grupos funcionais, utilizadas para caracterizar o DEHP e o PVC. Estas bandas foram empregadas para verificar a presença de DEHP nos filmes comerciais de uso doméstico.

Verificou-se que os espectros dos filmes de PVC plastificado com DEHP apresentaram as bandas características deste plastificante (Tabela 8). Na Figura 4 está apresentado um espectro característico dos filmes de PVC plastificado. Verificou-se também que estas bandas apresentaram aumentos crescentes de intensidade com o aumento de concentração de DEHP nas amostras.

Os filmes comerciais de PVC analisados, apresentaram espectros muito semelhantes entre si. Na Figura 5 apresenta-se um espectro característico destes filmes. Verificou-se que os filmes comerciais não apresentaram as bandas características do DEHP, o que sugere a ausência de DEHP nos filmes comerciais de PVC.

É importante observar que algumas das faixas de frequência consideradas não puderam ser utilizadas para fins de identificação do DEHP nos filmes de PVC. Por exemplo, entre  $1316$  a  $1236\text{ cm}^{-1}$ , referente a ésteres aromáticos e entre  $1282$  a  $1206\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupo  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , houve uma sobreposição e o aparecimento de uma banda intensa nas amostras dos filmes comerciais e naqueles contendo DEHP. Houve outra sobreposição nas faixas de  $1282$  a  $1267\text{ cm}^{-1}$  e  $1282$  a  $1206\text{ cm}^{-1}$ , referentes a o-ftalatos e grupo  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , respectivamente.

Cabe mencionar que, pela avaliação dos espectros de infra-vermelho, não foi possível obter indicação da identidade do plastificante empregado nos filmes comerciais de PVC. Deve-se



TABELA 8- Faixas de frequência no infra-vermelho para DEHP e PVC.

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Padrão DEHP	Padrão PVC	Filmes Comerciais	Filmes com DEHP	Grupo Funcional/Plastificante	Referência
3704 - 3344	---	---	---	---	ésteres aromáticos	SILVERSTEIN et alii, 1987
1724 - 1698	X	---	X	X	o-ftalatos	HASLAM et alii, 1972
1613 - 1550	X	---	---	X	o-ftalatos, anel aromático disubstituído em posição orto	SILVERSTEIN et alii, 1987 HASLAM et alii, 1972
1587 - 1565	X	---	X	X	o-ftalatos	HASLAM et alii, 1972
1471 - 1451	X	---	X	X	Anel aromático disubstituído em posição orto	SILVERSTEIN et alii, 1987
1316 - 1236	X	---	X	X	ésteres aromáticos	SILVERSTEIN et alii, 1987
1282 - 1267	X	---	---	X	o-ftalato	HASLAM et alii, 1972
1282 - 1206	---	X	X	X	$\text{CH}_2\text{Cl}$	SILVERSTEIN et alii, 1987
1190 - 1088	X	---	X	X	Anel aromático disubstituído em posição orto	SILVERSTEIN et alii, 1987
1124 - 1112	X	---	---	X	o-ftalatos	HASLAM et alii, 1972
1111 - 1100	---	---	---	---	ésteres aromáticos	SILVERSTEIN et alii, 1987
1075 - 1065	X	---	---	X	o-ftalatos	HASLAM et alii, 1972
1042 - 1001	X	---	---	X	Anel aromático disubstituído em posição orto	SILVERSTEIN et alii, 1987
769 - 730	X	---	---	X	Anel aromático disubstituído em posição orto	SILVERSTEIN et alii, 1987
746 - 741	X	---	---	X	o-ftalatos	HASLAM et alii, 1972
746 - 710	---	---	---	X	$\text{CH}_2\text{Cl}$	SILVERSTEIN et alii, 1987
704 - 700	X	X	---	---	o-ftalatos	HASLAM et alii, 1972

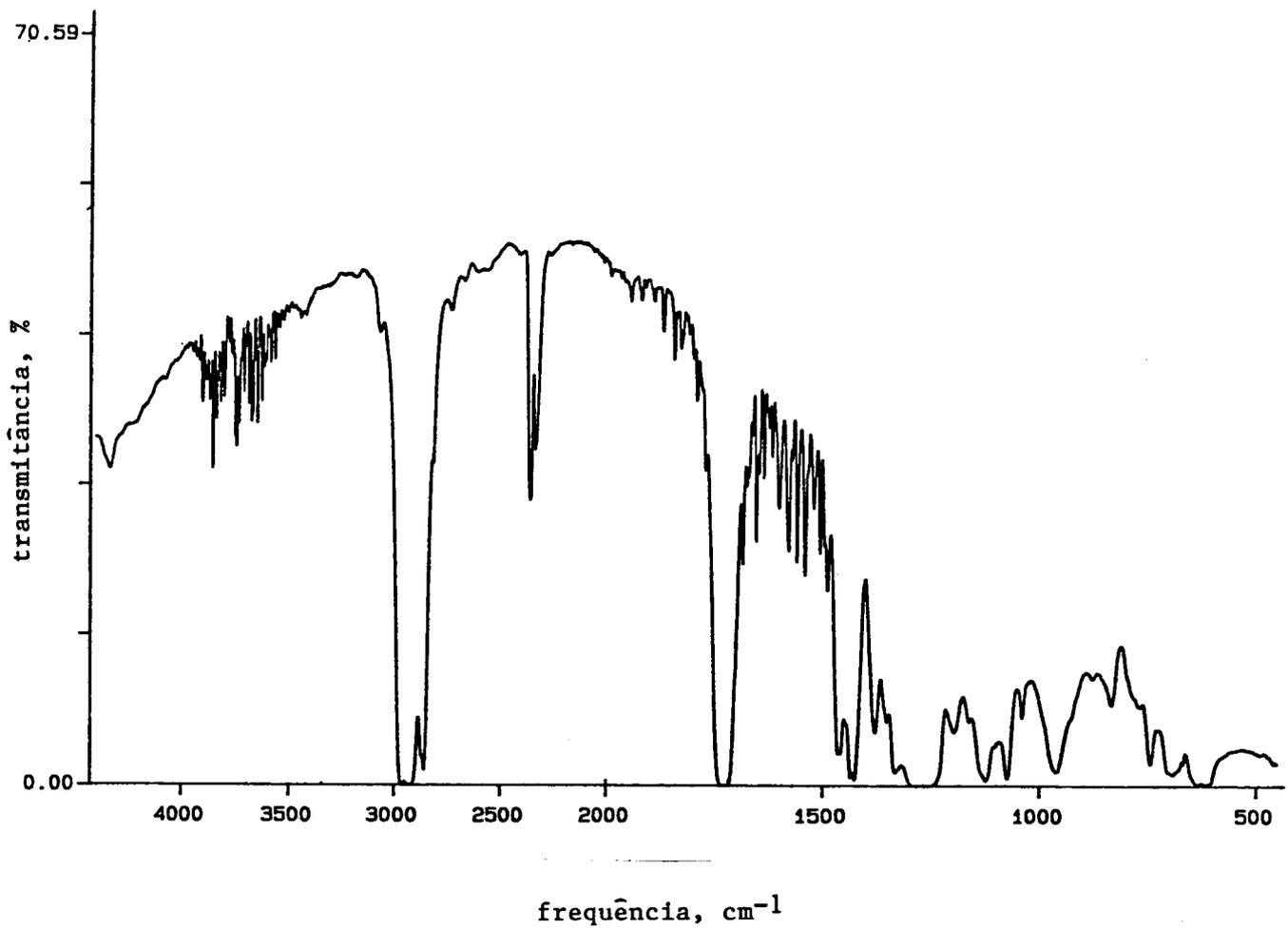


FIGURA 4: Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra A.

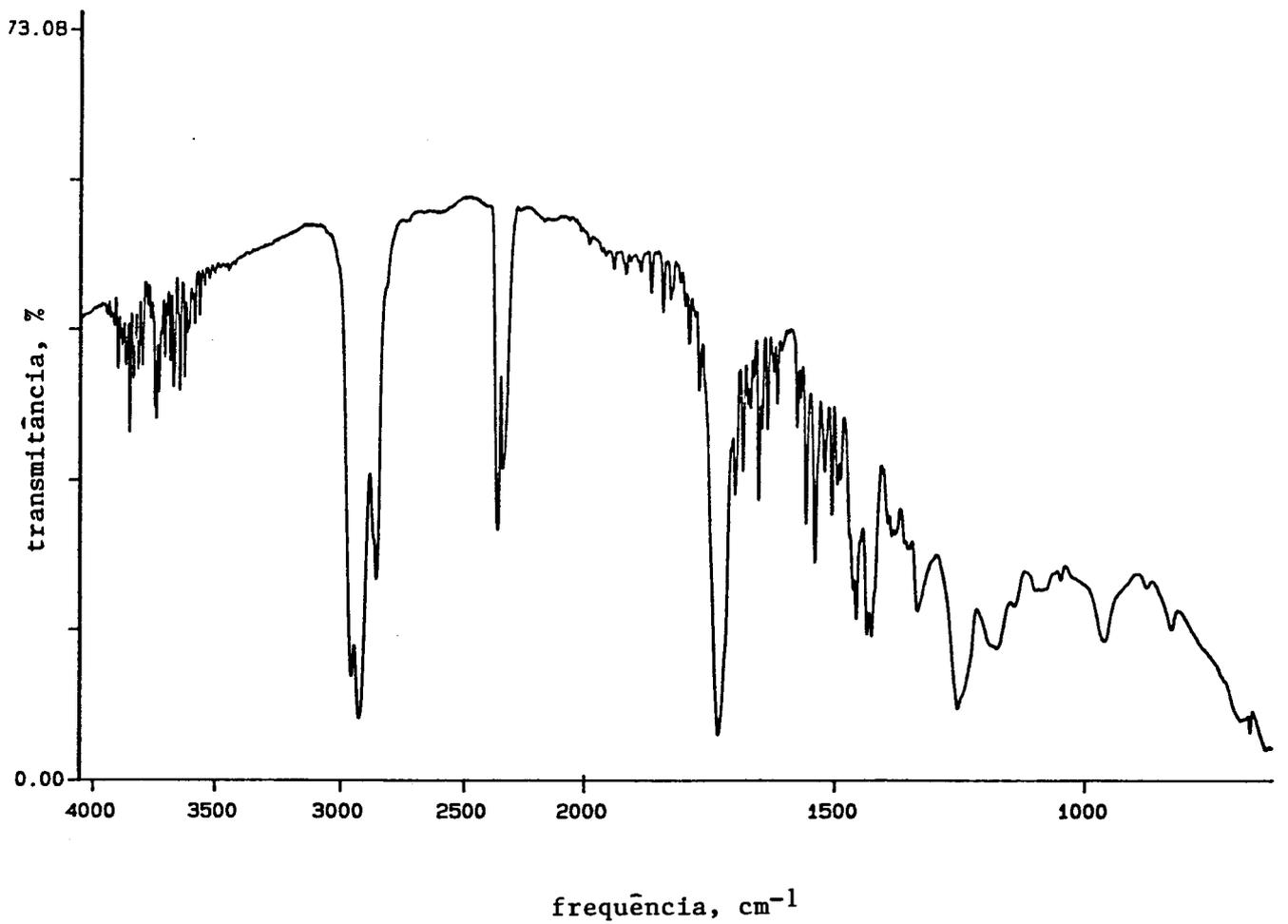


FIGURA 5: Espectro de infra-vermelho de filme comercial de PVC para uso doméstico (amostra X).

também considerar para estas amostras, a possibilidade da plastificação interna, ou seja, a copolimerização do monômero do cloreto de vinila com outro monômero.

#### 4.4- Determinação de DEHP nos Filmes de PVC com Diferentes Teores do Plastificante e em Filmes Comerciais de Uso Doméstico

O uso de plastificantes externos na fabricação do PVC é bastante expressivo, uma vez que podem ser produzidos materiais semi rígidos ou flexíveis de acordo com a quantidade adicionada à resina. Em materiais selantes, a quantidade pode chegar a 40% (p/p), enquanto que em filmes flexíveis a concentração varia entre 17 e 24% (MAFF, 1987).

Diversas técnicas podem ser empregadas para a extração de plastificante em materiais plásticos, as quais foram resumidas na Tabela 4 (item 2.4.1). Os principais processos de extração incluem a dissolução do material em THF, com ou sem a precipitação do polímero em metanol, e a utilização de extrator Soxhlet. A quantificação é feita, na maioria das vezes, por cromatografia gasosa.

A extração em Soxhlet é bastante utilizada quando o material plástico não é solúvel em THF (KRISHEN, 1971).

A dissolução do material em THF, nem sempre é seguida pela precipitação do polímero em metanol. No entanto, esta etapa é importante, pois fornece um extrato mais puro e limpo, poupando a coluna e o detector, além de diminuir a possibilidade da presença de compostos que possam interferir no processo cromatográfico.

A utilização da dissolução do polímero em THF, quando possível, pode ser vantajosa em relação à extração em Soxhlet, especialmente no que se refere a tempo analítico. No primeiro caso, há um consumo de uma hora, enquanto que a extração em Soxhlet pode levar até oito horas.

Avaliando as duas técnicas de extração mencionadas, e considerando as características de seletividade do detector de captura de elétrons, optou-se pela técnica de extração em THF, com precipitação do polímero em metanol.

Os teores de plastificante encontrados nos filmes de PVC (Tabela 9), apresentaram concordância com aqueles calculados através da formulação cedida pelo fabricante. As diferenças entre os valores teóricos e práticos estiveram entre 2,1% e 8,1%. A Tabela 9 mostra ainda, que uma adequada reprodutibilidade dos resultados foi obtida, apresentando valor médio de coeficiente de variação de 3,8%.

Não foram encontrados na literatura dados que indicassem os plastificantes externos mais utilizados no Brasil. No entanto, a literatura científica aponta o DEHP como um dos mais empregados para o PVC. Sendo assim, foram analisadas todas as marcas de filmes comerciais de PVC de uso doméstico disponíveis no mercado, não tendo sido detectado o DEHP. Estes dados obtidos por cromatografia gasosa confirmaram os resultados obtidos pela espectroscopia de infra-vermelho.

TABELA 9 - Teores de DEHP nos filmes de PVC produzidos em escala piloto

Amostra	DEHP Encontrado (p/p)		DEHP Calculado (p/p) (**)	Diferença (%)
	N <sup>o</sup> de Análises	M ± DP (*)		
A	3	19,3 ± 0,59	18,5	4,1
B	3	22,4 ± 0,65	24,1	7,1
C	3	30,9 ± 1,09	29,0	6,1
D	3	32,6 ± 2,38	33,3	2,1
E	3	38,4 ± 0,85	35,3	8,1

(\*) MÉDIA ± DESVIO PADRÃO

(\*\*) CALCULADO A PARTIR DOS DADOS FORNECIDOS PELA EMPRESA

#### 4.5- Migração de DEHP em Isooctano

A simulação de alimentos gordurosos tem como objetivo, facilitar os estudos de migração, através do uso de substâncias que apresentem comportamento semelhante a eles. Para isso, diversos óleos comestíveis são testados, além dos solventes orgânicos e das gorduras sintéticas como o HB 307. A utilização de solventes orgânicos como simulantes de alimentos gordurosos é adotada em muitos países. Apesar do custo relativamente alto, são mais facilmente disponíveis que a gordura sintética HB 307 e não necessitam de um processo de extração para os ensaios de migração.

Diversos solventes orgânicos foram testados em ensaios de migração específica para vários aditivos de diferentes materiais plásticos ou em ensaios de migração global. De forma geral, constatou-se que os solventes orgânicos possuem um poder extrativo bastante superior aos óleos comestíveis e à gordura sintética HB 307. Este comportamento é o esperado, uma vez que a penetração do solvente orgânico ocorre num grau muito maior, aumentando muito o coeficiente de difusão.

Pouca informação existe quanto à avaliação do isooctano como simulante de alimento gorduroso nos estudos de migração específica de aditivos de materiais de embalagem. Alguns aditivos testados incluem antioxidantes e o plastificante DEHA. Estes estudos procuram comparar o poder extrativo de diversos simulantes gordurosos já adotados internacionalmente, como o óleo de oliva e a gordura sintética HB 307, com o isooctano em algumas condições específicas de tempo e temperatura (FREYTAG, 1984; DE KRUIJF,

1988). Entretanto, até a presente data, não tem sido relatados na literatura, dados de estudos da migração dinâmica de aditivos em isooctano, ou seja, com a obtenção das curvas de migração.

As Figuras 6 a 10, apresentam as curvas de migração dos filmes de PVC plastificados com diferentes concentrações de DEHP, em função da temperatura (5°C e 40°C). Verificou-se que a influência da temperatura foi bastante elevada para a amostra contendo 19,3% de DEHP (Figura 6). A porcentagem migrada do plastificante após 96 horas de exposição a 5°C (45,5%) foi equivalente a 4 horas de exposição a 40°C (45%). Após 10 dias de contato, uma nova medição foi realizada no sistema mantido a 5°C e a quantidade migrada aumentou para 62%. O filme de PVC com concentração de DEHP igual a 22,4% também apresentou migração mais baixa a 5°C do que a 40°C, porém não tão acentuada como aquela verificada na amostra anterior, o que pode ser observado pela inclinação da curva (Figura 7). Os resultados obtidos indicam que neste filme, a quantidade migrada seria equivalente em ambas as temperaturas após 72 horas de exposição ao isooctano.

Nos filmes de PVC com concentrações de DEHP entre 30,9% e 38,4%, o processo de migração ocorreu rapidamente em ambas as temperaturas utilizadas (5°C e 40°C). Nestas condições, as quantidades de DEHP migradas para o isooctano após, 8 horas de exposição, foram maiores que 76% (Figuras 8 a 10).

As características de migração apresentadas nas Figuras 8 a 10 indicam que nas concentrações acima de 30% de DEHP, o processo de migração passa a ser independente da temperatura, tendo sido verificado que as curvas de migração a 5°C e 40°C, para

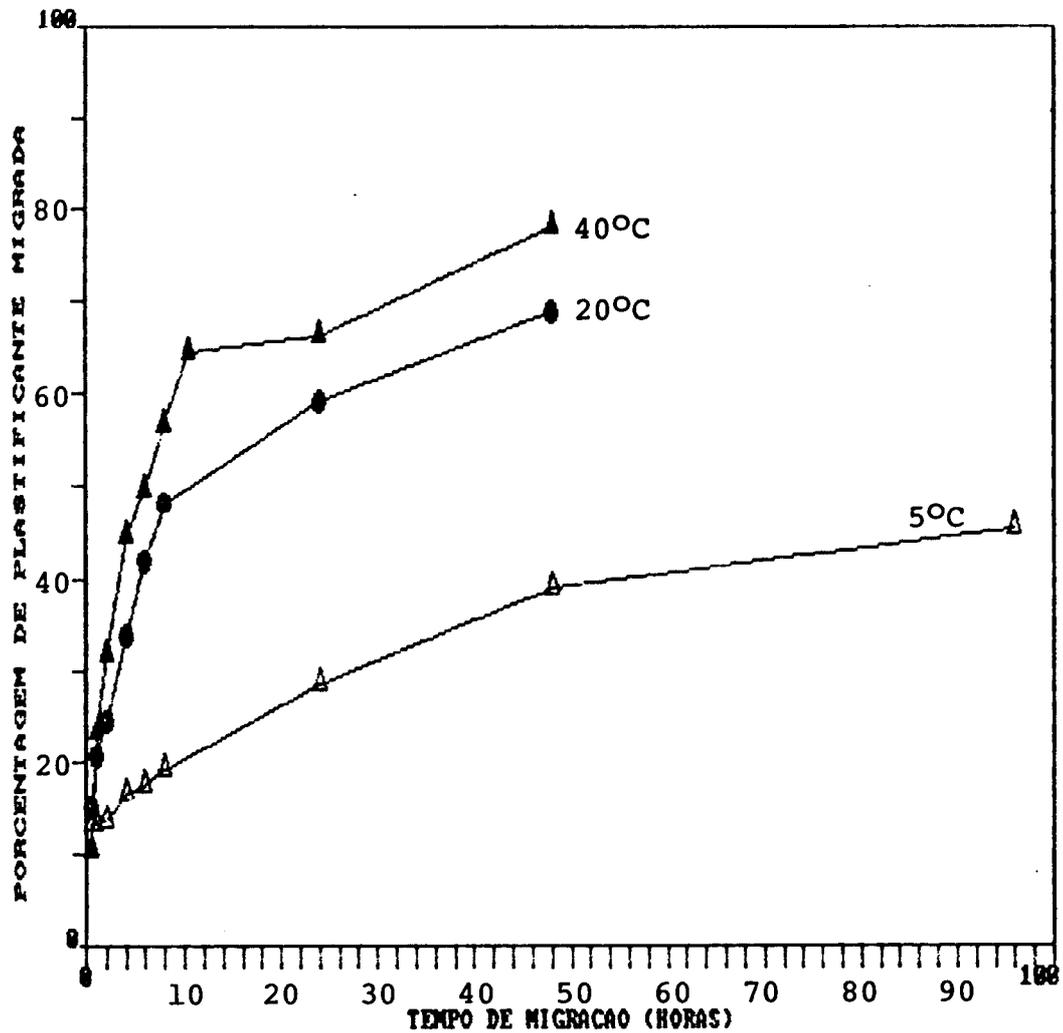


FIGURA 6: Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 19,3% (p/p). Espessura média do filme = 50  $\mu\text{m}$  e contato de ambas as faces do filme com o solvente.

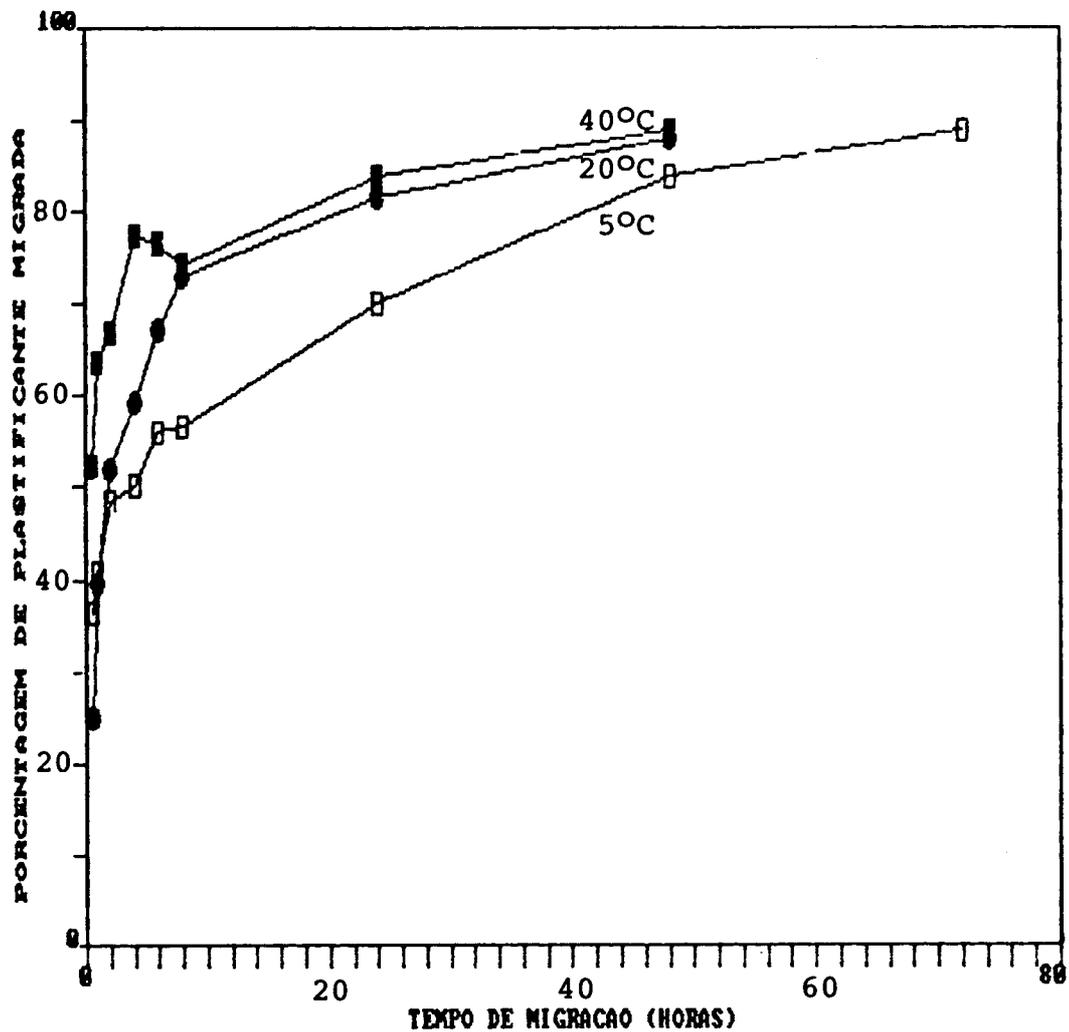


FIGURA 7: Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 22,4% (p/p). Espessura média do filme = 47  $\mu\text{m}$  e contato de ambas as faces do filme com o solvente.

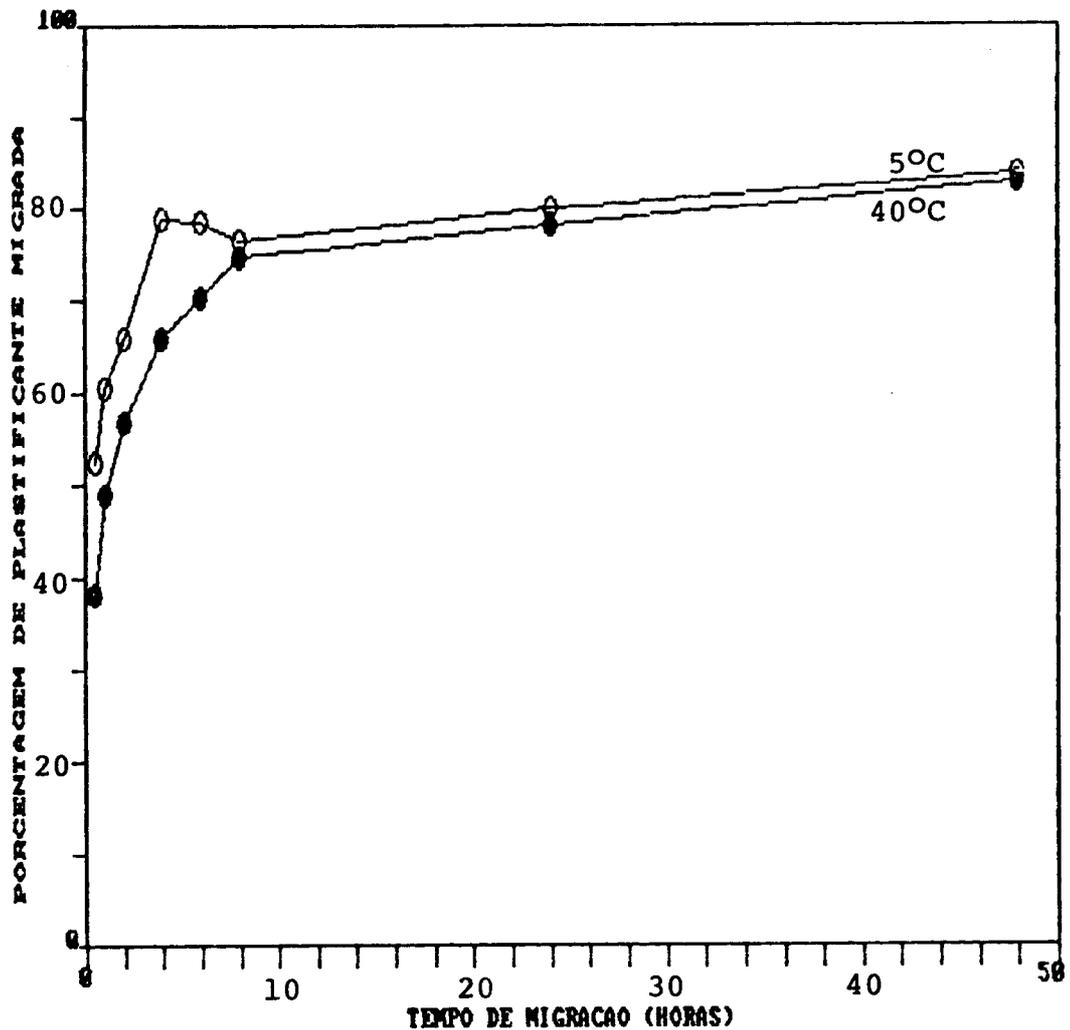


FIGURA 8: Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 30,9% (p/p). Espessura média do filme = 51  $\mu\text{m}$  e contato de ambas as faces do filme com o solvente.

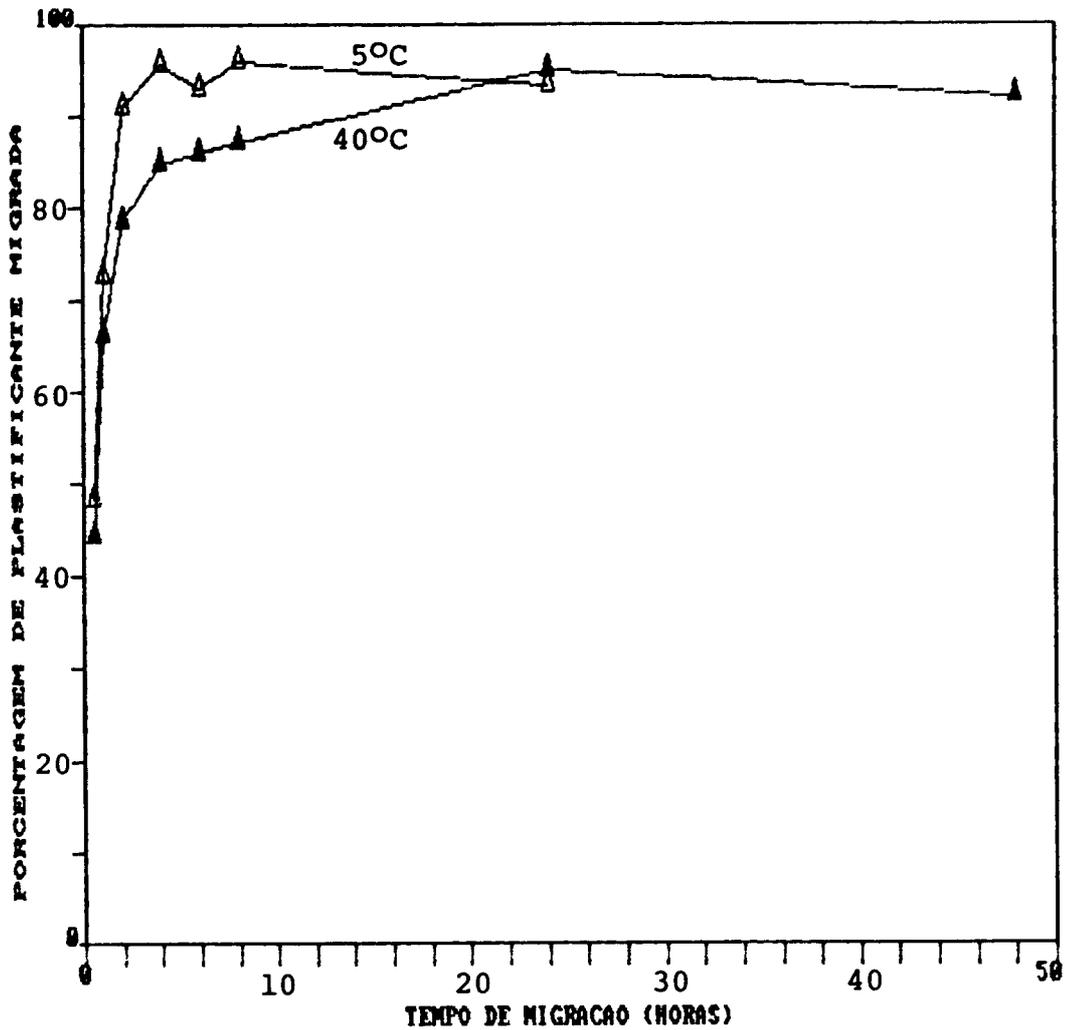


FIGURA 9: Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 32,6% (p/p). Espessura média do filme = 92  $\mu\text{m}$  e contato de ambas as faces do filme com o solvente.

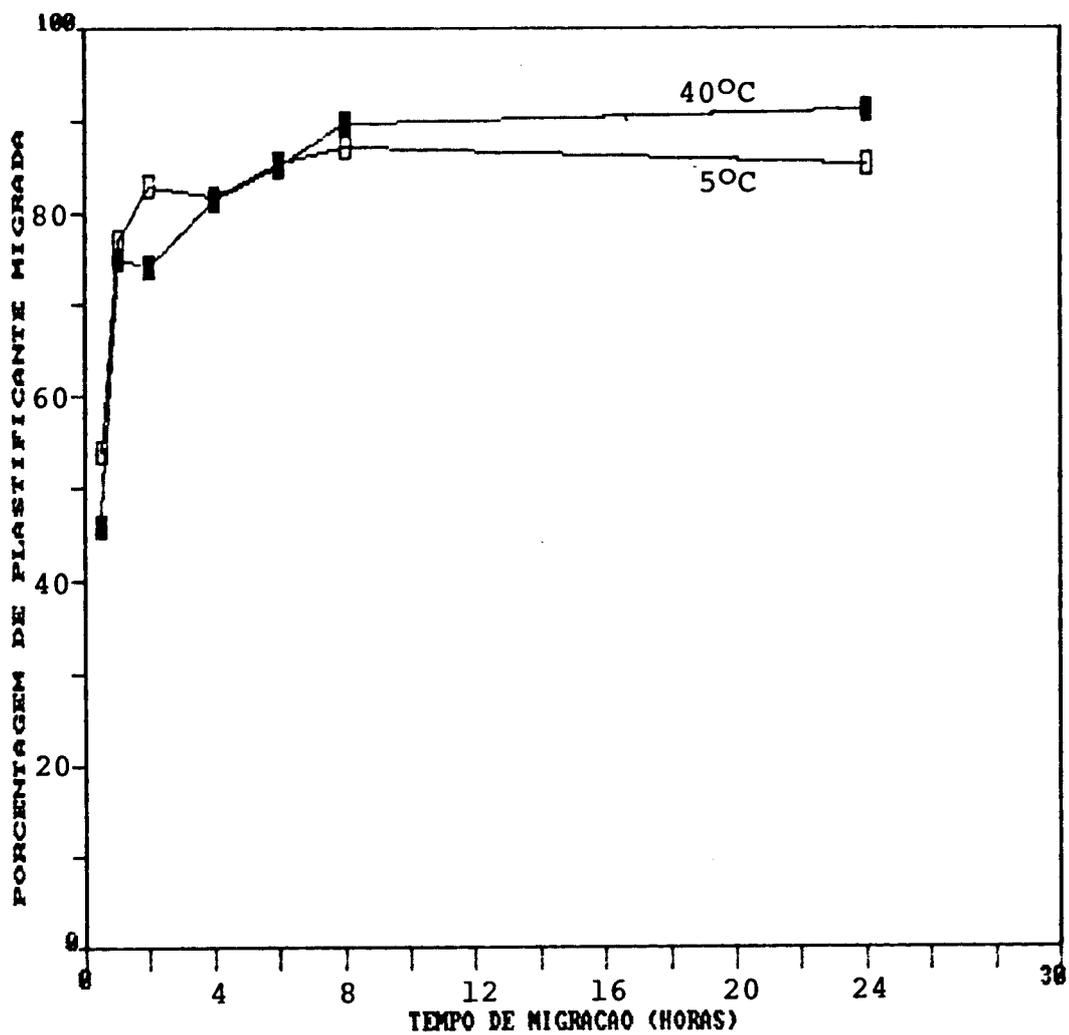


FIGURA 10: Curvas de migração do DEHP de filme de PVC para isooctano em função da temperatura. Concentração no filme de PVC = 38,4% (p/p). Espessura média do filme = 62  $\mu\text{m}$  e contato de ambas as faces do filme com o solvente.

concentrações a partir de 30,9% de DEHP não apresentaram diferença significativa a nível de 1%. Os dados apresentados na Figura 11 indicam mais claramente, que conforme aumenta a concentração de DEHP nos filmes de PVC, a temperatura deixa de ser um fator importante no processo de migração.

Na exposição a 40°C, verificou-se que a migração foi alta em todas as amostras (Figuras 6, 7, 8, 9, 10). As curvas de 22,4% e 30,9% de DEHP não apresentaram diferença estatisticamente significativas a nível de 5% (Figuras 7 e 8). O mesmo ocorreu entre as curvas de 32,6% e 38,4% de DEHP (Figuras 9 e 10).

Uma vez que a influência da temperatura foi marcante unicamente para as duas amostras de concentração mais baixa de DEHP (19,3% e 22,4%), as curvas de migração das mesmas foram obtidas também a 20°C. Os resultados obtidos indicaram que nesta temperatura a migração, em ambas as concentrações de DEHP, foi intermediária entre 5°C e 40°C, porém mais próxima àquela verificada a 40°C (Figuras 6 e 7). Após 48 horas de exposição ao isooctano, as quantidades migradas variaram entre 68% e 73% para o filme com concentração de 19,3% de DEHP e entre 88% e 89% para o filme com 22,4% de DEHP nas temperaturas de 20°C e 40°C, respectivamente. Verificou-se também, que a migração começa a diminuir após 8 horas de exposição a 20°C, sendo a quantidade extraída de DEHP equivalente a 47% e 73% para as amostras contendo 19,3% e 22,4% de DEHP, respectivamente.

A influência da concentração do plastificante DEHP de filme de PVC no processo de migração, foi avaliada na gordura sintética HB 307 por FIGGE et alii (1980). As amostras continham de

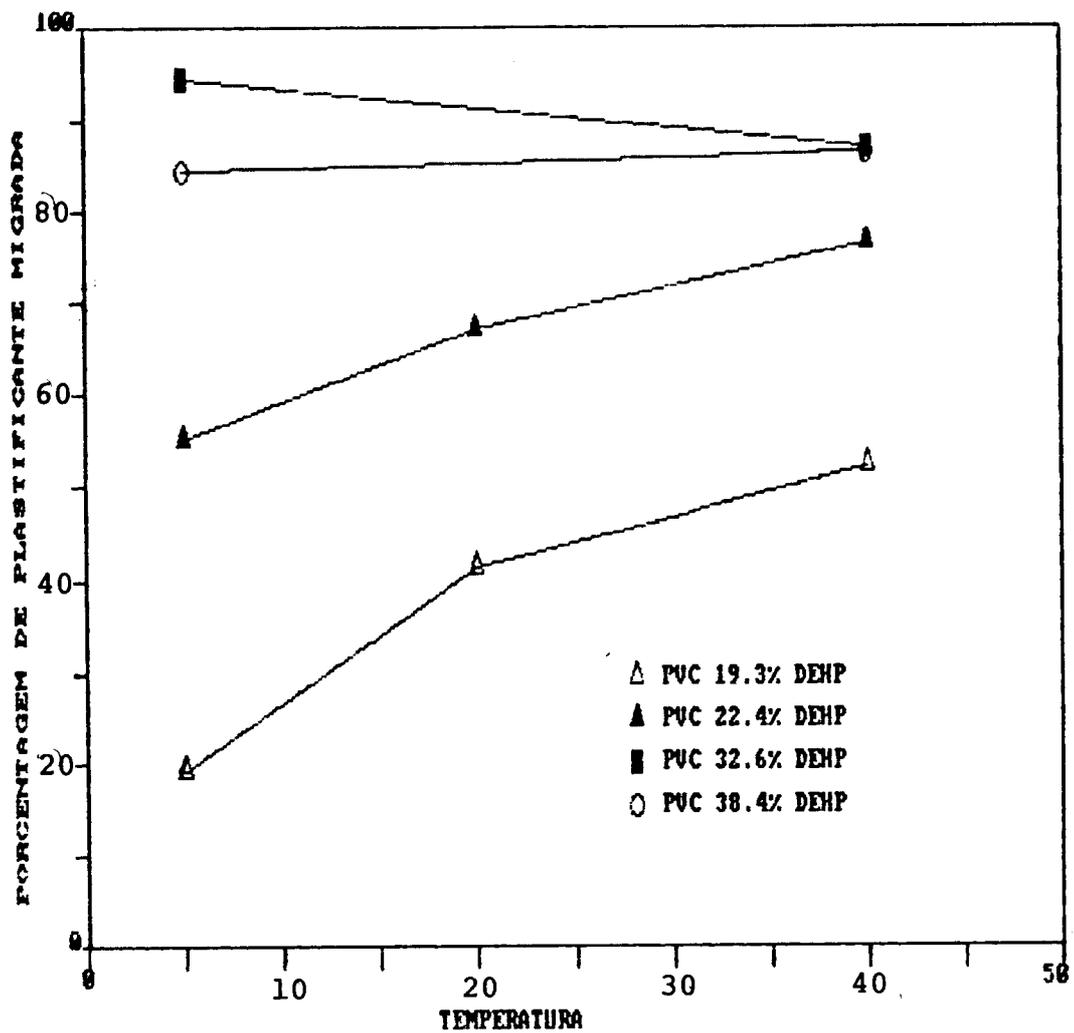


FIGURA 11: Efeito da temperatura sobre a migração de DEHP em isooctano com o aumento da concentração do plastificante nos filmes de PVC. Tempo de exposição: 6 horas.

7 a 40% de plastificante e, ambos os lados das mesmas, foram expostos ao simulante. O autor verificou que a quantidade migrada aumentava com a concentração de DEHP nos filmes. Comportamento de migração semelhante foi obtido no presente estudo de migração utilizando filmes de PVC com concentrações de DEHP entre 19,3% e 38,4%, na temperatura de 5°C, o que indica a viabilidade do uso de isooctano como simulante de alimento gorduroso no estudo de migração do DEHP em filmes de PVC.

Com o intuito de melhor visualizar a comparação dos resultados publicados por FIGGE et alii (1980) com aqueles obtidos no presente estudo, na Figura 12 estão apresentadas as porcentagens de DEHP migradas em isooctano após 2 horas de contato a 5°C e os resultados de migração relatados por FIGGE et alii (1980) utilizando HB 307 a 40°C durante 10 dias. Esta Figura mostra claramente que a quantidade de DEHP migrada tanto em HB 307 como em isooctano aumenta com o conteúdo de DEHP nos filmes.

Alguns aspectos teóricos devem ser considerados para a avaliação dos resultados obtidos.

A velocidade da passagem de um aditivo do material plástico a um alimento, é medida através do coeficiente de difusão deste aditivo no material de embalagem. Quando não ocorre alteração na estrutura do polímero, o coeficiente de difusão ao longo do perfil de concentração sobre sua espessura permanece constante. O processo de difusão ocorre até que um estado de equilíbrio do aditivo entre material de embalagem e alimento ou simulante de alimento seja alcançado (NIEBERGALL & KUTZKI, 1982).

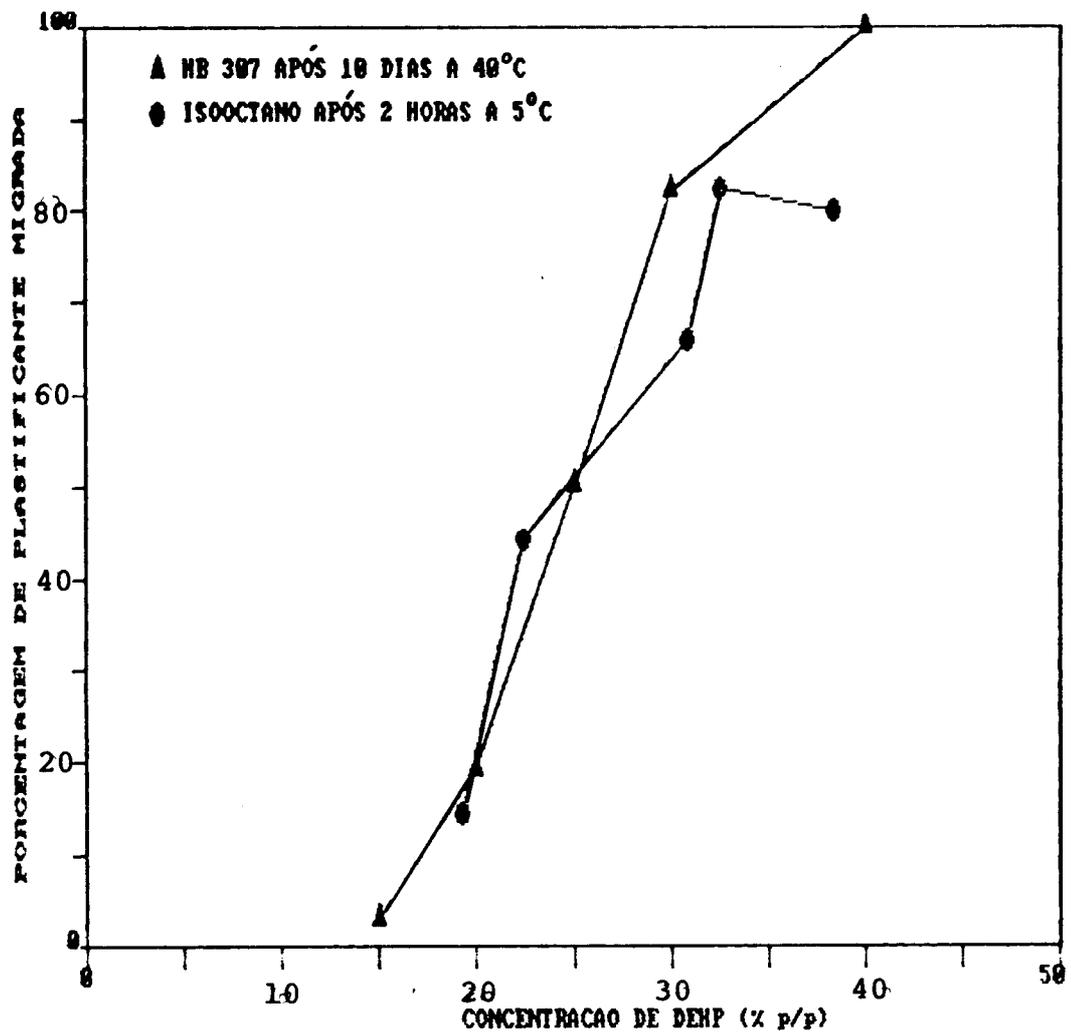


FIGURA 12: Comparação do efeito da concentração de DEHP sobre a migração em isooctano e na gordura sintética HB 307 (os dados para HB 307 foram extraídos de FIGGE, 1980).

No entanto, a penetração de componentes de alimentos no material plástico altera a estrutura física do polímero, causando um inchamento através do preenchimento de espaços vazios entre suas moléculas. Sendo assim, espera-se que o comportamento da migração seja diferente da situação anterior. O coeficiente de difusão aumenta e a velocidade de migração torna-se maior com o inchamento do polímero (VOM BRUCK et alii, 1979). O coeficiente de difusão ao longo da espessura torna-se constante quando o equilíbrio em relação à substância inchadora entre polímero e alimento é alcançado (NIEBERGALL & KUTZKI, 1982). No contato de PVC plastificado com alimentos gordurosos, esta situação pode ocorrer, ou seja, a penetração da fase gordurosa no interior do polímero.

Com relação ao isooctano, objeto deste estudo, verificou-se o seu alto poder extrativo nos ensaios de migração do DEHP no PVC plastificado, principalmente em filmes contendo concentrações acima de 30% do plastificante. DE KRUIJF (1988) verificou valores semelhantes de migração do plastificante DEHA em isooctano a 20°C por 2 dias e em HB 307 a 40°C por 10 dias. A grande vantagem da utilização do isooctano recai no menor tempo analítico, na obtenção de resposta num prazo de tempo menor e, conseqüentemente, na expressiva redução do custo do ensaio de migração. Todavia, é preciso considerar que ao se estabelecer tal comparação, o autor considerou variáveis como tempo e temperatura. Pelos resultados obtidos com DEHP através dos estudos de migração dinâmica, verificou-se que o processo de migração torna-se independente da temperatura em concentrações acima de 30% do plastificante. Lembramos que dados da literatura indicam que a

concentração de plastificante em filmes de PVC varia entre 17 e 24% e que materiais selantes e tubulações podem conter quantidades de 20 a 40% de plastificante (MAFF, 1987).

Pesquisas realizadas com isooctano em relação ao seu uso como simulante de alimento gorduroso, em ensaios de migração específica, mostram resultados divergentes (FREYTAG et alii, 1984; DE KRUIJF, 1988). Os questionamentos sobre a viabilidade de sua utilização sugerem que os estudos ainda são insuficientes para uma avaliação definitiva.

O PVC plastificado, como material de embalagem para alimentos, é utilizado em muitos países. O processo de plastificação externa proporciona ao fabricante a oportunidade de produzir materiais de flexibilidade variada, preenchendo requisitos exigidos por uma variedade muito grande de produtos. A grande viabilidade econômica, associada à diversidade de sua aplicação, estimula o interesse das indústrias produtoras e transformadoras por este material. Atualmente, combinações de dois ou mais plastificantes têm sido estudadas, tanto para o melhoramento das propriedades específicas do produto final, como para a redução de custos.

É sabido que por razões tecnológicas, concentrações acima de 18% de plastificante são empregadas na fabricação de filmes flexíveis, materiais selantes e tubulações de PVC. A utilização de concentrações elevadas deste aditivo e a constatação da migração a alimentos e instrumentos biomédicos tem causado preocupação do ponto de vista toxicológico, bem como de saúde humana.

Tem-se verificado a grande afinidade entre a fase gordurosa de alimentos e plastificantes. Desta maneira, é preciso que os estudos de migração sejam comparados com aqueles realizados para avaliar a toxicidade e a ingestão potencial destes aditivos, a fim de se conhecer o grau de exposição a que estão submetidos os consumidores e o possível risco à saúde humana. Dados da literatura indicam que estes estudos encontram-se em fase inicial e órgãos de vários países envolvidos com legislação na área de alimentos vêm sugerindo que a quantidade de plastificantes utilizada em materiais de embalagem seja a menor tecnologicamente possível, até que se obtenha informações mais seguras a respeito destes aditivos. Algumas das medidas que vêm sendo estudadas, incluem a diminuição da espessura de filmes, com conseqüente diminuição na quantidade de plastificantes e a substituição parcial ou total dos plastificantes monoméricos por poliméricos (CASTLE et alii, 1988).

## 5- CONCLUSÕES

Em vista dos resultados obtidos, conclui-se que:

1- Variáveis como tempo e temperatura de exposição dos filmes de PVC plastificado ao isooctano, assim como os níveis de concentração de DEHP nos filmes, influenciaram o comportamento da migração. Para as amostras contendo teores de DEHP iguais a 19,3% e 22,4%, verificou-se que a velocidade de migração foi muito maior a 40°C que a 5°C. Entretanto, a temperatura deixou de ser um fator importante no comportamento da migração em concentrações superiores a 30%. Quanto à concentração de DEHP nos filmes de PVC, verificou-se que a uma mesma temperatura e tempo de exposição, a quantidade migrada foi maior quanto maior era a quantidade de DEHP no material plástico.

2. Em geral, os resultados obtidos indicam o isooctano como um simulante de alimento gorduroso promissor para os estudos de migração de plastificantes do PVC.

## VI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO-ABIA.

Compêndio da legislação de alimentos; atos do Ministério da Saúde. São Paulo, 1989. v.1.

BADINGS, H.T. & DE JONG, C. Injection on wide bore capillary columns. In: Sandra, P., eds. Sample introduction in capillary gas chromatography. New York, Dr. Alfred Huethig Publishers, 1985, v. 1, p.123-131.

BISHOP, C.S. Microwave heating enhances the migration of plasticizers out of plastics. Journal of Environmental Health 44: p. 231-235, 1982.

CASTLE, L.; MERCER, A.J.; STARTIN, J.G.; GILBERT, J. Migration from plasticized films into foods. 2. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from PVC films used for retail food packaging. Food Additives and Contaminants 4(4): 399-406, 1987.

CASTLE, L.; GILBERT, J.; EKLUND, T. Migration of plasticizer from poly (vinyl chloride) milk tubing. Food Additives and Contaminants 7(5): 591-596, 1990.

COCCHIERI, R.A. Ocurrence of phthalate esters in italian packaged Goods: a research note. Journal of Food Protection 49: 265-267, 1986.

- DE KRUIJF, N. & RIJK, A.H. Iso-octane as fatty food simulant: possibilities and limitations. Food Additives and Contaminants 5 (Suppl.): 467-483, 1988.
- FERNANDES, M.H.C.; GARCIA, E.E.C.; PADULA, M.. Migração de aditivos. In: INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos Campinas, ITAL/SBCTA, 1987 p. 114-144.
- FIGGE, K. Migration of components from plastics - Packaging materials into packed goods - Test methods and diffusion models. Progress in Polymer Science 6: 187-252, 1980.
- FISHBEIN, L. & ALBRO, P.W. Chromatographic and biological aspects of the phthalate esters Journal of Chromatography 70: 365-412, 1972.
- FREYTAG, W.; FIGGE, K.; BIEBER, W.D. Migration of different plastics additives from various plastics into isooctane and into olive oil. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 80(11): 333-345, 1984.
- GIAM, C.S. & WONG, M.K. Plasticizers in food. Journal of Food Protection 50: 769-782, Sept., 1987.
- GOMES, F.P. Iniciação à Estatística. 3. ed. São Paulo, Nobel, 1971. 208p.

HASLAM, J.; WILLES, H.A.; SQUIRREL, D.C.M. Identification and analysis of plastics. 2. ed. London, Iliffe Books, 1972. 748 p..

IMMERGUT, E.H.; MARK, H.F. Principles of plasticization. In: PLATZER, N.A.J. Plasticization and plasticizer processes. Washington, DC. American Chemical Society, 1984. p. 1-26 (Advances in chemistry series, 48).

JECFA. (Joint WHO/FAO Expert Committee On Food Additives and Contaminants) Toxicological evaluation of certain food additives. Roma, 1984. p.245-270 ( WHO Food Additive Series, 19).

JECFA. (Joint WHO/FAO Expert Committee on Food Additives and Contaminants) Toxicological evaluation of certain food additives. Roma, 1989. p.221-265 (WHO Food Additive Series, 24).

KATAN, L.L., ed. Food Packaging Legislation. Oxford, Elsevier International Bulletins, 1984. 168p.

KINNEY, G.F. Engineering properties and applications of Plastics. John Willey, 1957. p.21-39.

- KOCH, VON J. Beiträge zur quantitativen bestimmung von kunststoff-Additiven in Lebensmittelsimulantien. I Mitteilung. direkte bestimmung im fettsimulans HB 307 Mittels UV-Spektroskopie. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 68(7): 216-221, 1972.
- KOCH, VON J.; FIGGE, K. Ein verfahren verminderung der fettsimulansmenge bei migrationsuntersuchungen an kunststoffen. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 70(6): 207-208, 1974.
- KRISHEN, A. Programmed temperature gas chromatography for identification of ester plasticizers. Analytical Chemistry 43(8): 1130-1132, 1971.
- LEIMGRUBER, R. Aspects of plastics additives relative to industrial hygiene and food quality. In: Plastics additives handbook. New York, Hanser, 1987 p.685-713.
- MAFF - MINISTRY OF AGRICULTURE FISHERIES AND FOOD. Survey of plasticiser levels in food contact materials and in Foods. London, 1987. 104 p. (Food surveillance paper, 21).
- MILES, O.C. & BRISTON, J.H. Tecnologia dos Polímeros. São Paulo, 1975. 573p

- MUELLER, J.S. & BRADLEY, L. JR. Loss of phthalic ester from polyvinil chloride tubing into various fluids. Journal of Food Protection 43(7): 551-554, 1980.
- NIEBERGALL, VON H. & KUTZKI, R. Modelluntersuchungen zur migration von inhaltsstoffen aus verpackungsmaterialien in lebensmittel .I. Mitteilung: literaturubersicht, problemsllung, versuchsziel und konzept. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 78(3): 82-87, 1982.
- PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; ARDITO, E.F.G.; GARCIA, E.E.C.; OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R.M.V.. Métodos de ensaio para avaliação da qualidade de materiais e embalagens plásticas flexíveis. In: INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. Embalagens plásticas. Controle de qualidade. Campinas, ITAL/SBCTA, 1989. p.27-32.
- PADULA, M. Project BRA/82 - National Food Packaging Centre. final report. Campinas, ITAL, 1983. 13p.
- RUUSKA, R.M.; KORKEALA, H.; LIUKKONEN-LILJA, H.; SUORTTI, T.; SALMINEN, K. Migration of contaminants from milk tubes and teat liners. Journal of Food Protection 50(4): 316-320, 1987.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Identificação espectrometrica de compostos orgânicos. 3 ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1987. 299 p.

SOMMER, W. Plasticizers. In: GACHTER, R. & MULLER, H. eds.

Plastics additives handbook. New York, Hanser, 1987. p251-296.

STARTIN, J.R.; SHARMAN, M.; ROSE, M.D.; PARKER, I.; MERCER, A.J.;  
CASTLE, L.; GILBERT, J. Migration from plasticized films into  
foods. 1. Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate from PVC films  
during home-use and microwave cooking. Food Additives and  
Contaminants 4(4): 385-398, 1987.

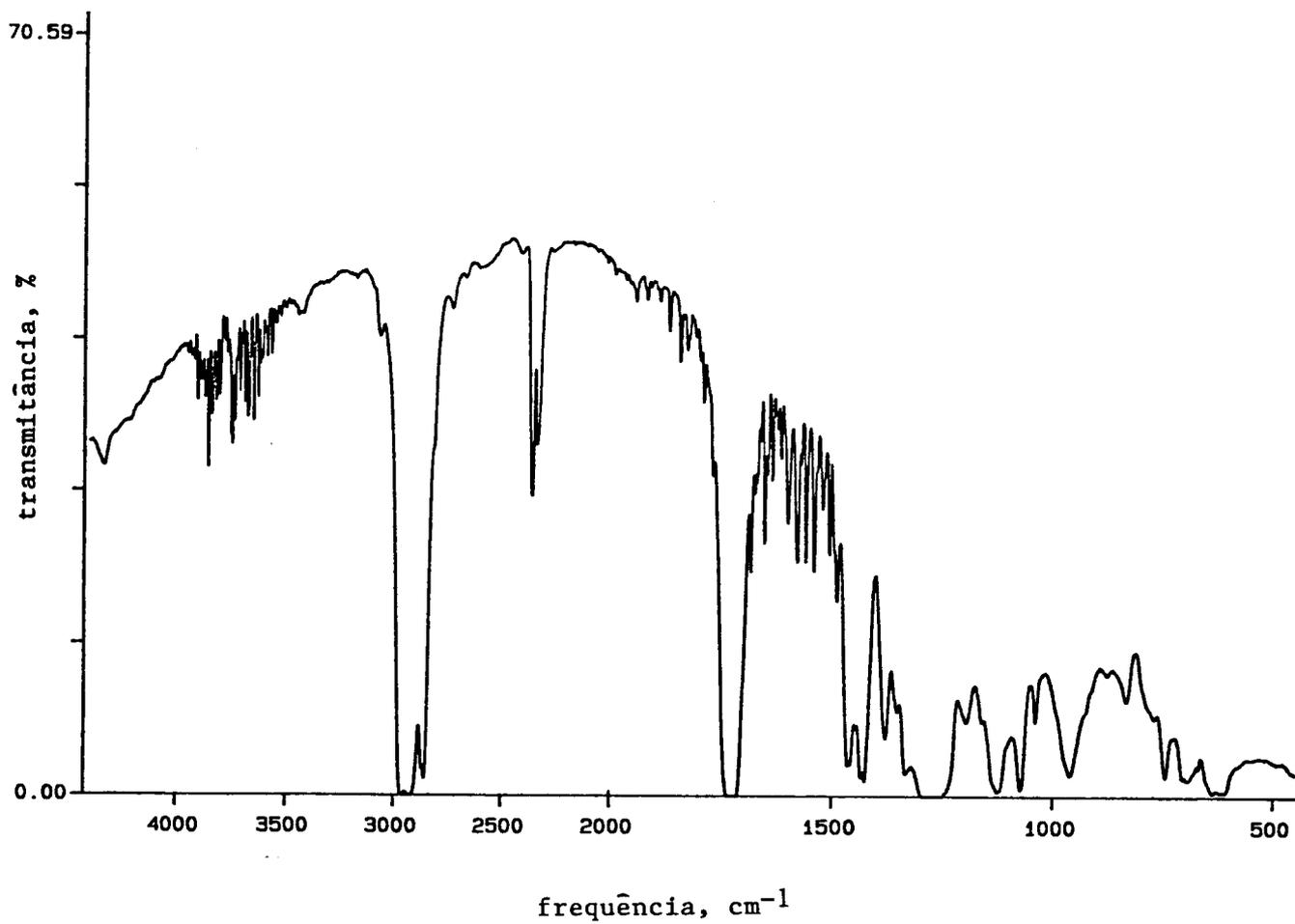
TITOW, W.V. PVC Technology. 4. ed. London, Elsevier Applied  
Science, p.117-213. 1984.

VAN LIEROP, J.B.H. & VAN VEEN, R.M. Determination of plasticizers  
in fat by gas chromatography. Journal of Chromatography  
447: 230-233, 1988.

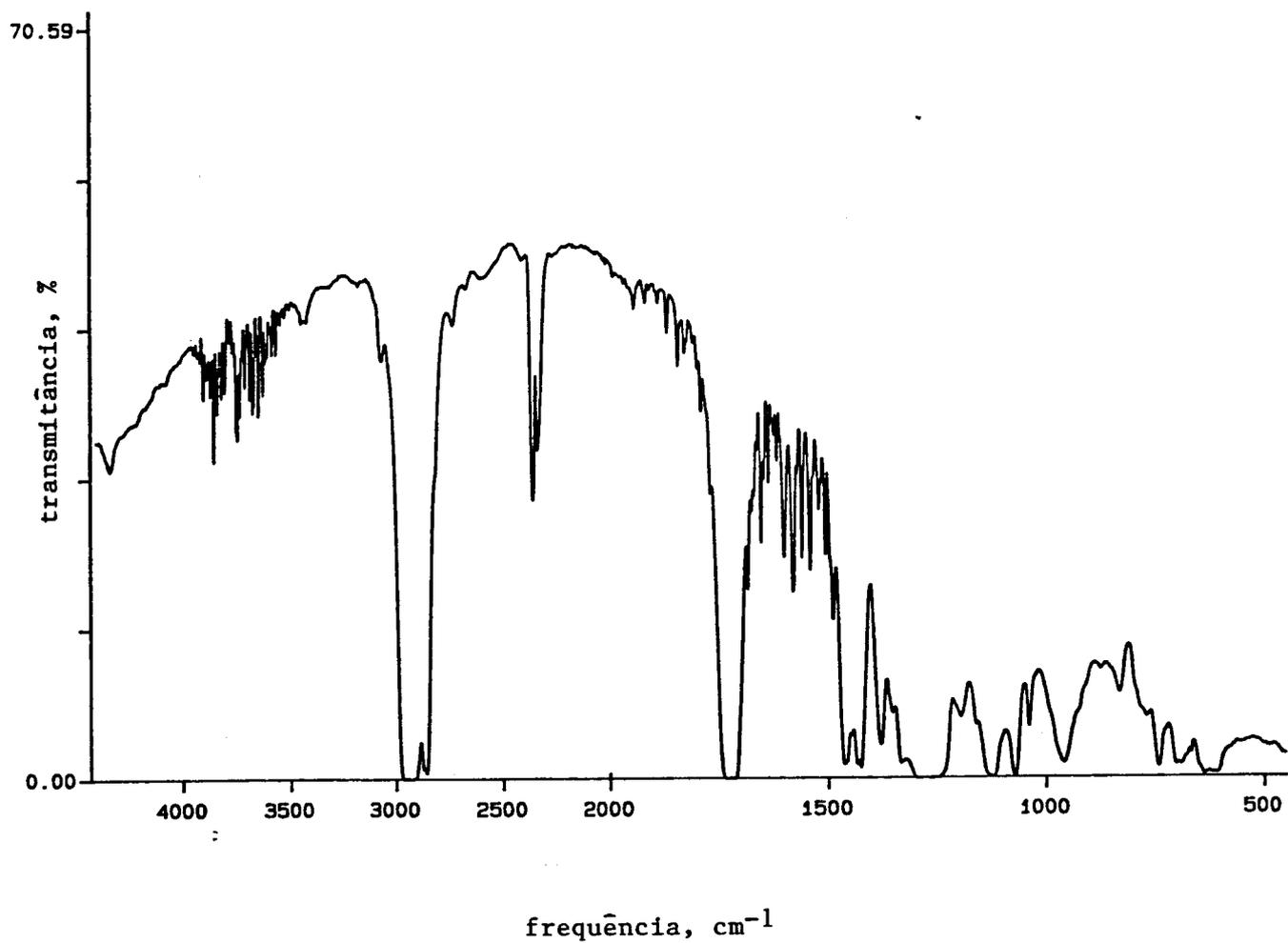
VOM BRUCK, C.G.; RUDOLPH, F.B.; FIGGE, K.; ECKERT, W.R.  
Application of the diffusion theory to migration of plastics  
components into packed goods: survey of recent migration  
studies. Food and Cosmetics Toxicology 17: 153-157, 1979.

WILLIAMS, D.T. Gas chromatography determination of low levels of  
di-(2-ethylhexyl)phthalate in soy oil. Journal of the AOAC  
56(1): 181-183, 1973

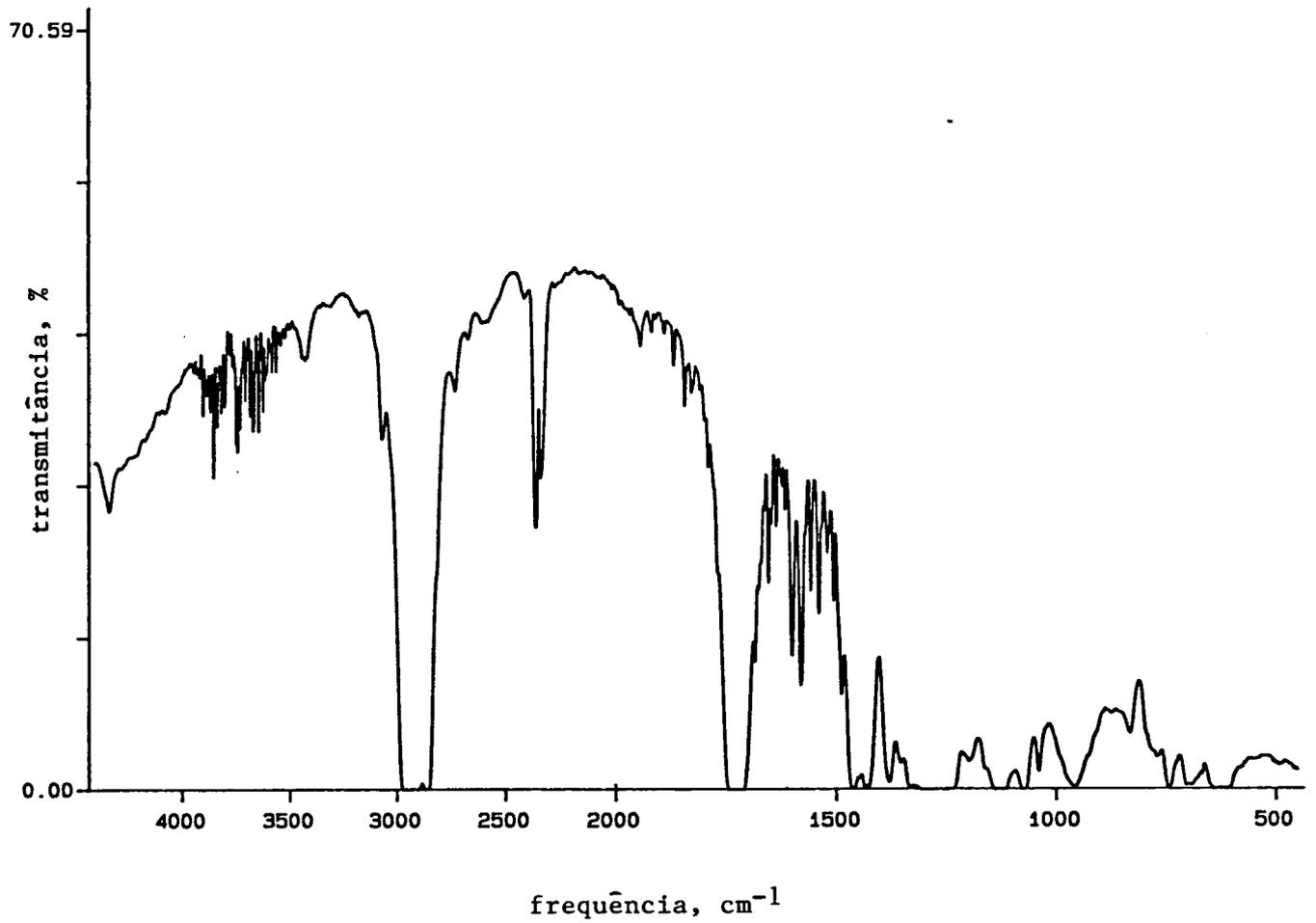
## ANEXOS



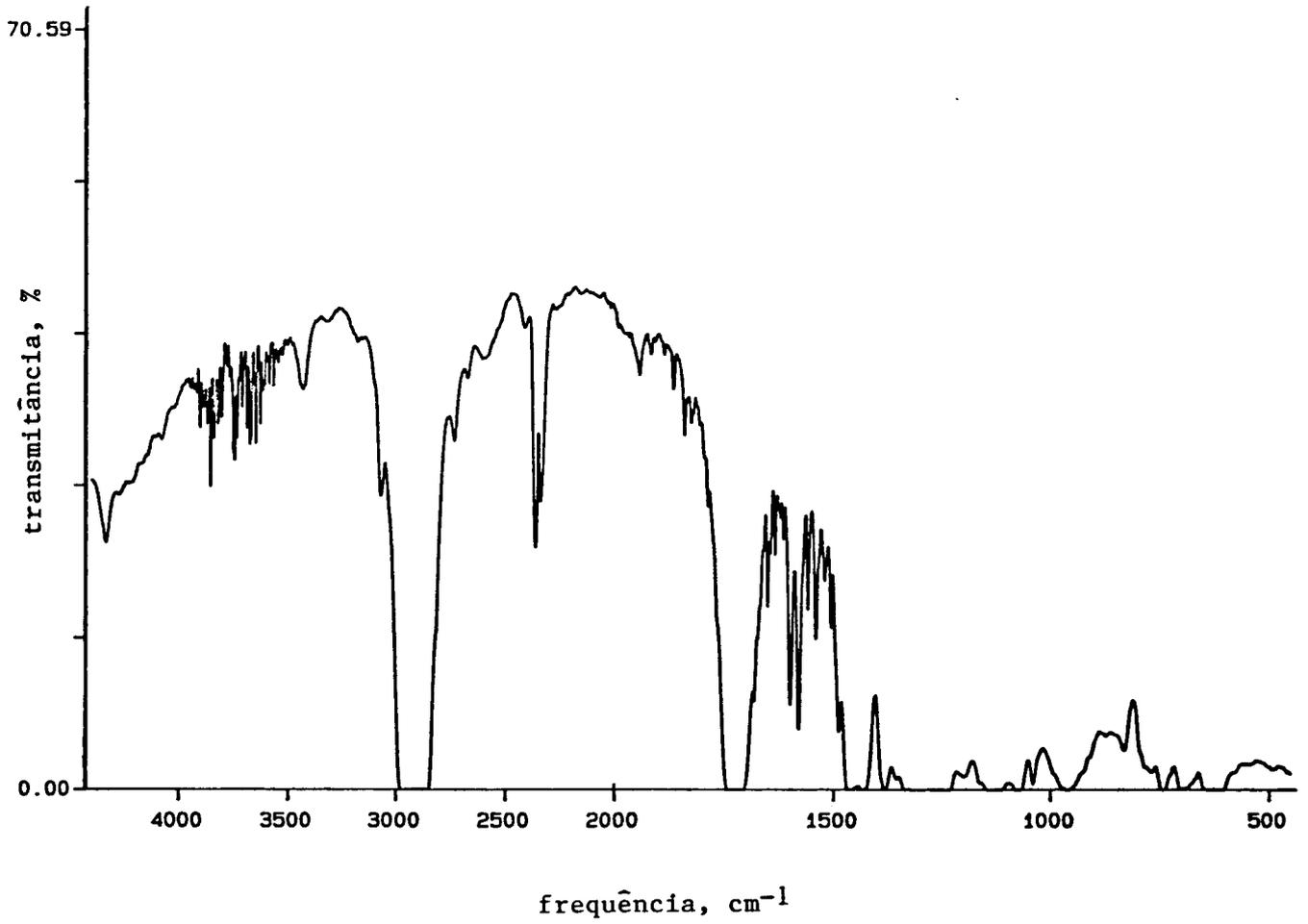
ANEXO 1: Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra B.



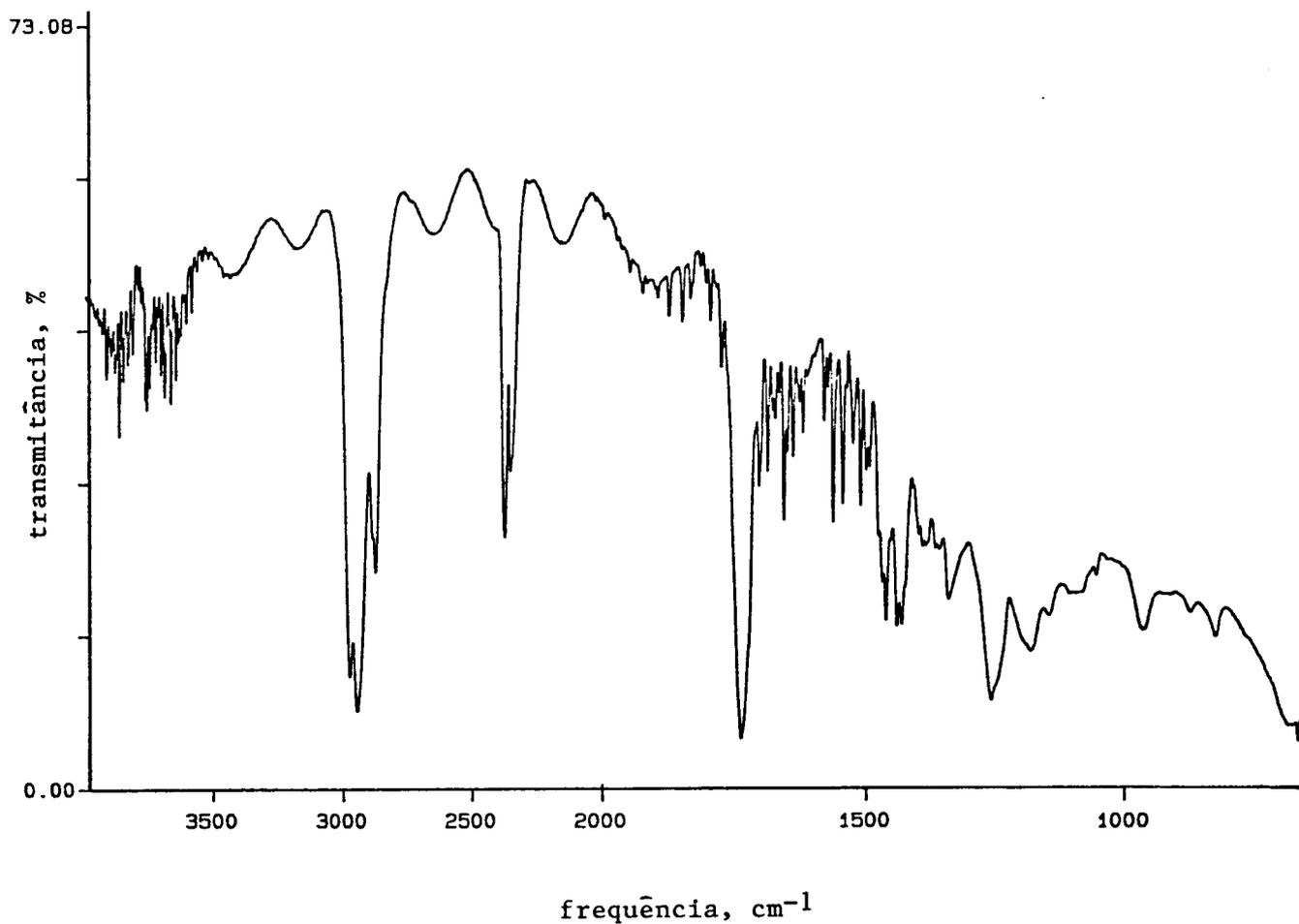
ANEXO 2: Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra C.



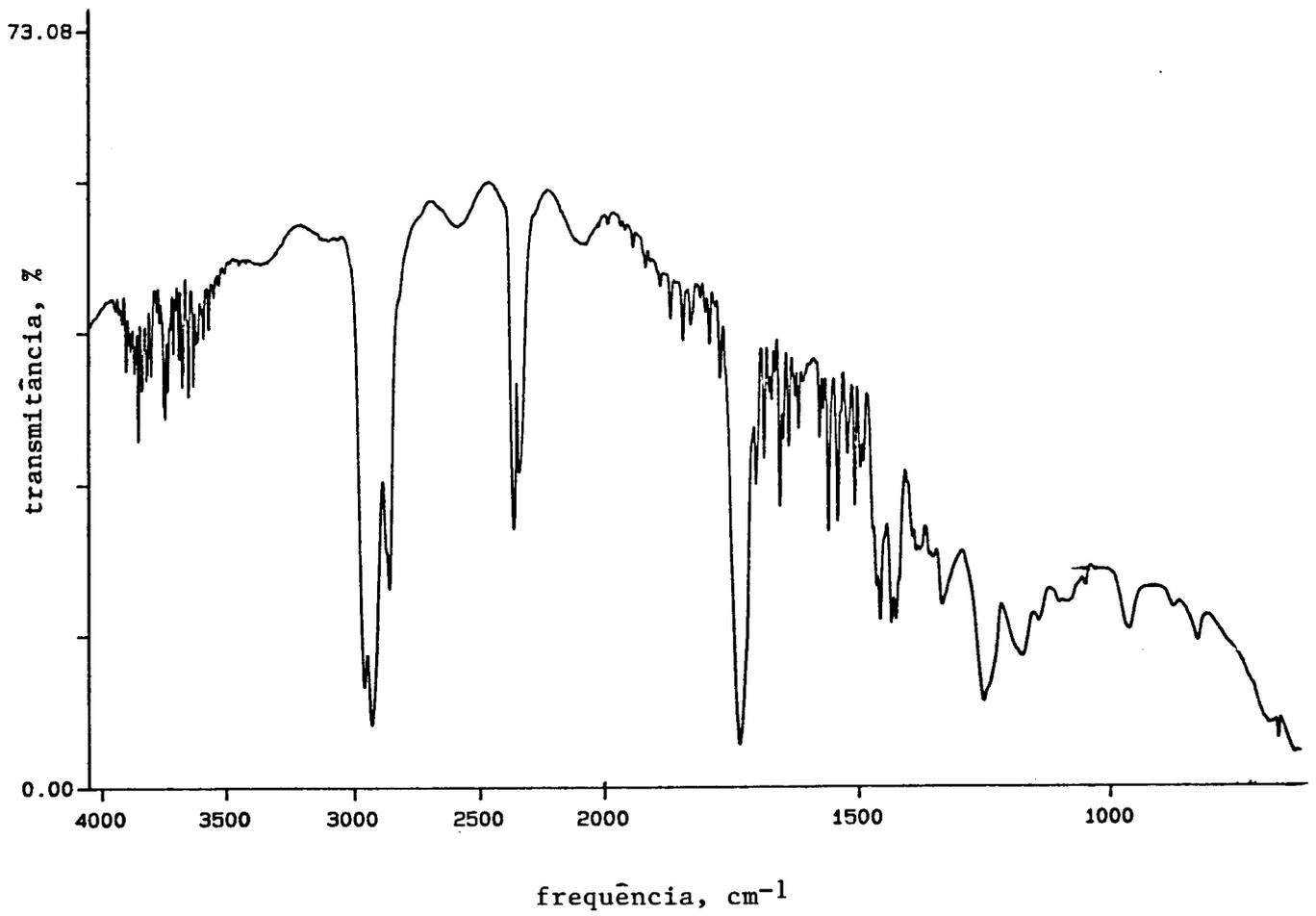
ANEXO 3: Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra D.



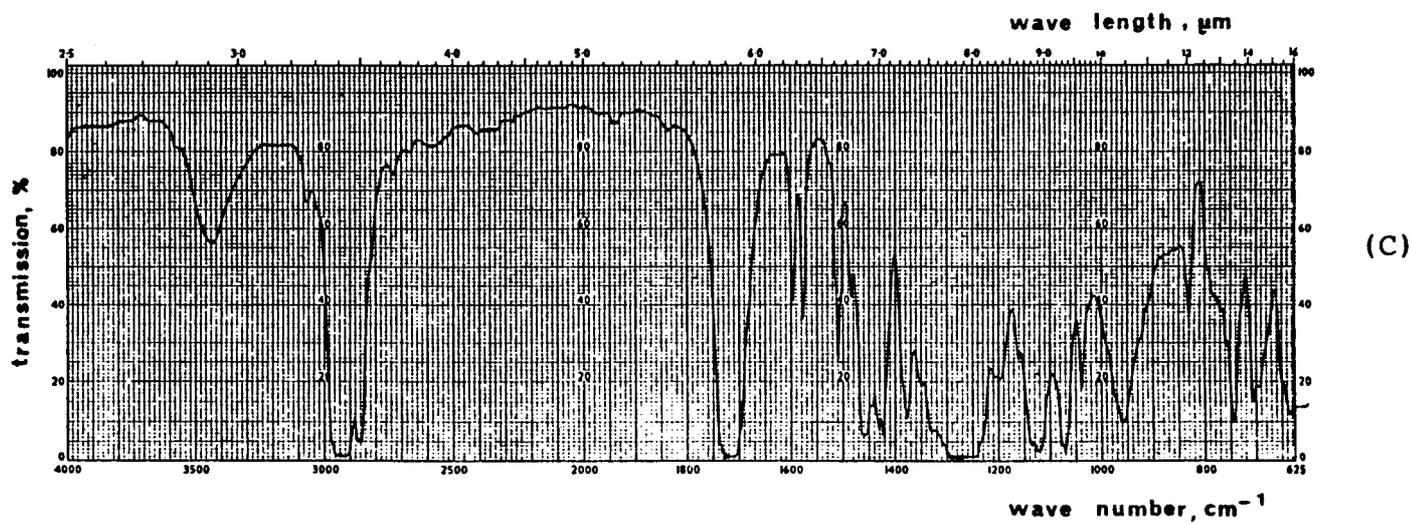
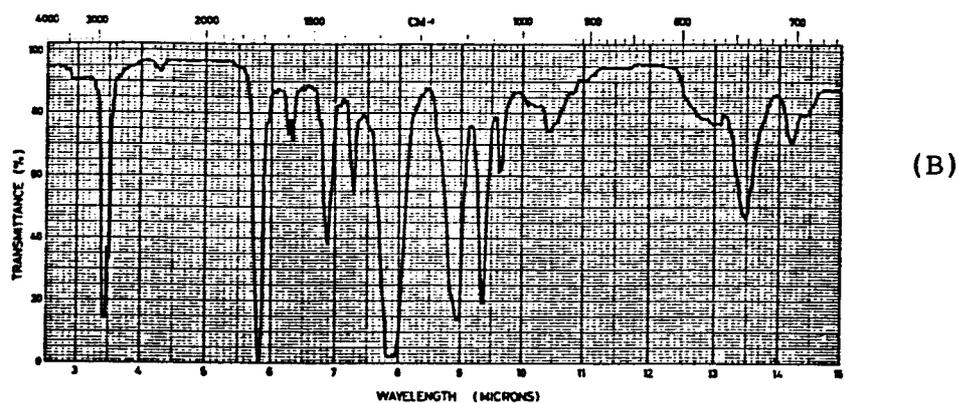
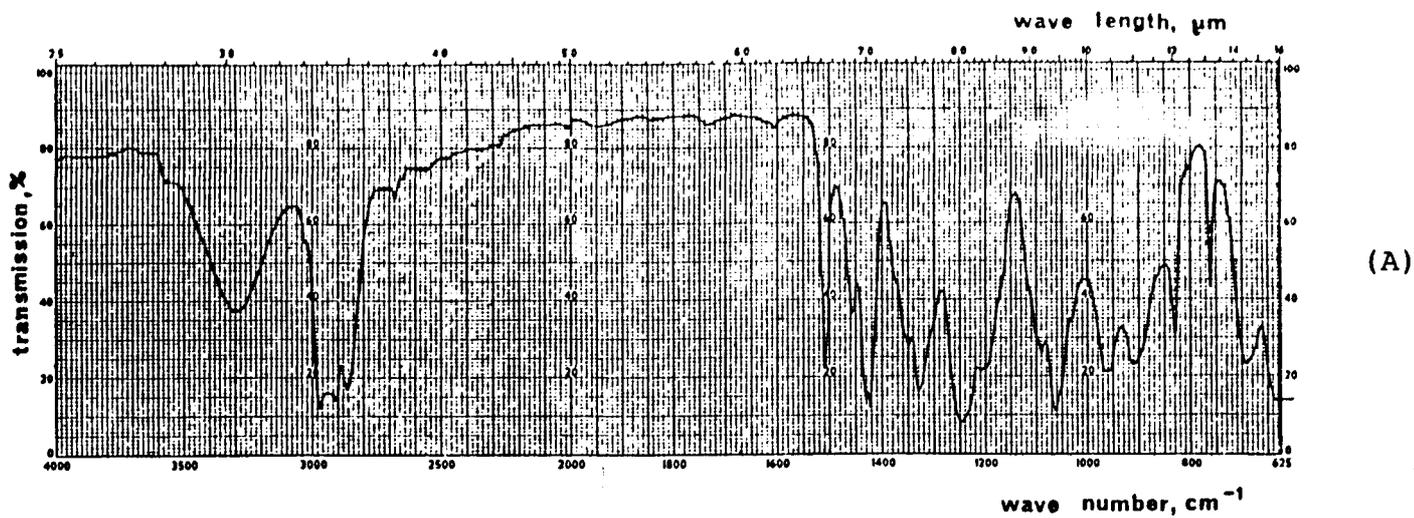
ANEXO 4: Espectro de infra-vermelho de filme de PVC plastificado com DEHP - amostra E.



ANEXO 5: Espectro de infra-vermelho de filme comercial de PVC para uso doméstico - amostra Y.



ANEXO 6: Espectro de infra-vermelho de filme comercial de PVC para uso doméstico - amostra Z.



ANEXO 7: Espectros padrão de infra-vermelho: (A) resina de PVC, (B) di-2-etil hexil ftalato, (C) PVC plastificado.  
 Fonte: HASLAM et alii, 1972; SILVERSTEIN et alii, 1987.