

# Avaliação do Isooctano como Simulante de Alimento Gorduroso no Estudo de Migração de Plastificante

Maria Teresa de A. Freire e Felix G. R. Reyes\*

**Resumo:** As curvas de migração do di-2-etil hexil ftalato (DEHP) presente em filmes de PVC foram obtidas nas temperaturas de 5, 20 e 40°C. As concentrações do DEHP nos filmes de PVC foram de 19,3, 22,4, 30,9, 32,8 e 38,4% (p/p). A identificação e quantificação do plastificante foram realizadas por cromatografia gasosa. A temperatura exerceu forte influência no processo de migração nos filmes com teores de DEHP de 19,3 e 22,4%. Nesses filmes, a taxa de migração foi significativamente reduzida com a diminuição da temperatura. Filmes contendo teores de DEHP maiores do que 30% apresentaram taxas de migração elevadas tanto a 5°C como a 40°C, sendo que 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.

**Palavras-Chave:** Poli cloreto de vinila, di-2-etil hexil ftalato, migração, isooctano.

## INTRODUÇÃO

O policloreto de vinila (PVC) pode ser utilizado na produção de filmes flexíveis, material selante e tubulações, entrando em contato com alimentos.

Filmes de PVC têm sido empregados como embalagem para frutas frescas, verduras, queijos e carne fresca. 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 geleias, maionese, pickles, alimentos infantis, mel, etc [1].

Os compostos de PVC, utilizados nas suas diversas formas, são constituídos do polímero base e de diversos aditivos como estabilizadores à luz ultra-violeta e ao calor, antioxidantes, lubrificantes, plastificantes, entre outros. Estes aditivos por não estarem quimicamente ligados à matriz polimérica, pelos seus baixos pesos moleculares e natureza química, possuem potencial de migração para os alimentos com os quais se encontram em contato [2].

Plastificantes são usados para conferir ao produto final maior flexibilidade e para reduzir a temperatura de processamento do polímero [2]. A grande vantagem no emprego dos plastificantes recai na extensa variação de graus de flexibilidade que pode ser fornecida ao material de acordo com a quantidade de plastificante adicionada.

Os plastificantes, por serem adicionados ao PVC em quantidades altas, que variam, em geral, entre 24 e 40% (p/p), pelo potencial de migração e pela sua toxicidade, têm sido alvo de muitas investigações. As principais classes de plastificantes empregadas para o PVC incluem os adipatos e ftalatos. Dentre os ftalatos, o di-2-etil ftalato (DEHP) tem sido dos mais utilizados. Todavia, estudos toxicológicos indicam que o DEHP é uma substância hepatotóxica com potencial carcinogênico, provocando também atrofia testicular em animais jovens (ratos) [3, 4].

As dificuldades analíticas, em estudos de migração, decorrentes da estrutura complexa dos alimentos tem feito com que simulantes de alimentos de estrutura química

Maria Teresa de A. Freire e Felix G. R. Reyes\* — Faculdade de Engenharia de Alimentos — Unicamp — Caixa Postal 6121 — CEP 13081-970 — Campinas/SP (Enviar correspondência para\*)

mais simples sejam utilizados para a realização destes estudos. Além disso, tempo e custo são fatores importantes que justificam o emprego de simulantes. Neste sentido, o solvente orgânico, isooctano, vem sendo pesquisado recentemente como simulante de alimento gorduroso em estudos de migração, tendo sido relatados na literatura resultados conflitantes quanto a viabilidade de seu emprego [5, 6].

O presente trabalho teve por objetivo estudar o comportamento de migração do plastificante DEHP de filmes de PVC no solvente orgânico isooctano, obtendo-se as curvas de migração a várias temperaturas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materials

Foram utilizados, filmes de PVC preparados para contem DEHP nas concentrações de 25, 35, 35, 45, 55 e 60 pcr (partes por cem partes de resina). As amostras foram fornecidas pela Indústrias Químicas Eletrocloro SA.

### Métodos

#### Medida da espessura dos filmes de PVC

Os filmes condicionados a 23°C e 65% de unidade relativa por um período de 24 horas. As medidas foram realizadas nas mesmas condições do condicionamento. Para tanto, foi utilizado micrômetro digital, com dez leituras para uma área de 100 cm<sup>2</sup>.

#### Determinação de DEHP nos filmes de PVC

A quantificação de DEHP nos filmes de PVC foi realizada por cromatografia gasosa, segundo o procedimento descrito por Krishen para polímeros solúveis em tetrahydrofurano (THF) [7]. Os parâmetros operacionais do cromatógrafo foram os seguintes: cromatógrafo a gás Varian, modelo 3400 equipado com coluna megabore (30m x 0,540mm) com fase estacionária 100% metil polisiloxano com espessura de filme de 1,5µm e integrador CG 300. O gás de arraste utilizado foi o N<sub>2</sub> com fluxo de 12 ml/min. A análise foi feita isotermicamente a 200°C com temperaturas do injetor e detector de 250 e 300°C, respectivamente. A quantificação foi realizada por curva de calibração externa.

#### Teste de migração

A exposição dos filmes de PVC ao isooctano foi baseada no procedimento descrito por Koch e Figge [8]. Para tanto, filmes de PVC foram cortados em círculos de 3,5 cm de diâmetro, correspondentes a uma área de exposição de 19,2 cm<sup>2</sup>, considerando-se os dois lados do

filme. Em cada experimento, foram utilizados três círculos, com área total de exposição de 57,7 cm<sup>2</sup>. Os filmes foram colocados em frascos de vidro com capacidade para 100 ml. Os círculos separados entre si com pérolas de vidro e adicionados de 60 ml de isooctano. Os frascos tampados e colocados em estufa incubadora nas temperaturas de 5°, 20° e 40°C. Em intervalos de tempo, alíquotas foram retiradas e diluídas conforme necessário para posterior análise por cromatografia gasosa, nas mesmas condições descritas na determinação do DEHP nos filmes de PVC. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de plastificante determinados nos filmes de PVC, assim como suas espessuras são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1

### ESPESSURA E TEOR DE DEHP NOS FILMES DE PVC

Filme (1) (pcr)	Espessura (2,3) µm	Teor de DEHP %(p/p)
25	50 ± 11	19,3 ± 0,59
35	47 ± 12	22,4 ± 0,65
45	51 ± 15	30,9 ± 1,09
55	92 ± 21	32,6 ± 2,38
60	62 ± 15	38,4 ± 0,85

(1) partes de DEHP por cem partes de resina

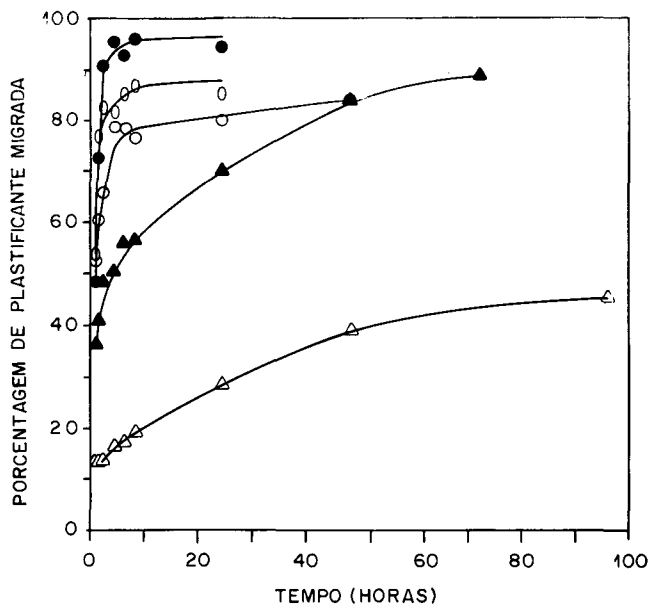
(2) média ± desvio padrão

(3) foram utilizadas dez leituras em cada uma das cinco amostra de cada filme

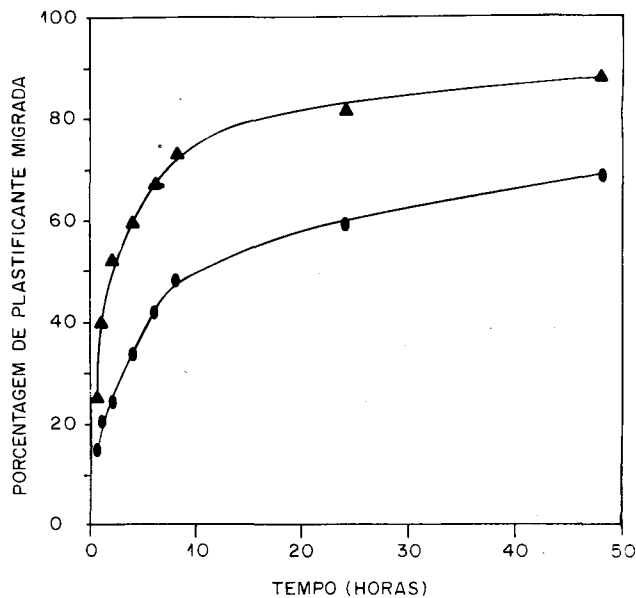
As curvas de migração do DEHP dos filmes de PVC expostos ao isooctano a 5°C mostram uma rápida extração do plastificante quando em concentração superior a 30% (Figura 1). O processo de migração foi mais lento nos filmes com teores do plastificante de 19,3%. Nestas condições, a quantidade de plastificante migrada após 10 dias, foi de 62%, demonstrando que até este período o processo de migração não havia estacionado.

A 40°C (Figura 2), a velocidade de migração foi alta em todas as amostras. As curvas de 22,4% e 30,9% de DEHP não apresentaram diferença significativa a nível de 5%. O mesmo ocorreu entre as curvas de 32,6% e 38,4% de DEHP (Figura 2).

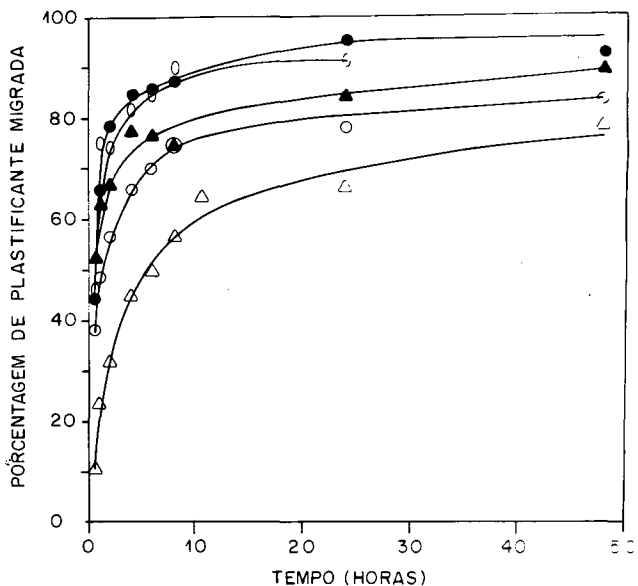
Nos filmes contendo 19,3% de DEHP, a porcentagem migrada do plastificante após 96 horas de exposição a 5°C (45,5%) foi equivalente a 4 horas de exposição a 40°C (45%). O filme de PVC com concentração de DEHP igual a 22,4% também apresentou migração mais baixa a 5°C, porém não tão acentuada como na amostra anterior. As características de migração apresentadas nas Figuras 1 e 2 indicam que nas concentrações acima de 30% de DEHP, o pro-



**Fig. 1** – Curvas de migração do DEHP de filmes de PVC em isooctano a 5°C. Contato de ambas as faces dos filmes com o solvente.  $\Delta$ 19,3% DEHP;  $\blacktriangle$  22,4% DEHP;  $\circ$ 30,9% DEHP;  $\bullet$ 32,6% DEHP;  $\circ$ 38,4% DEHP.



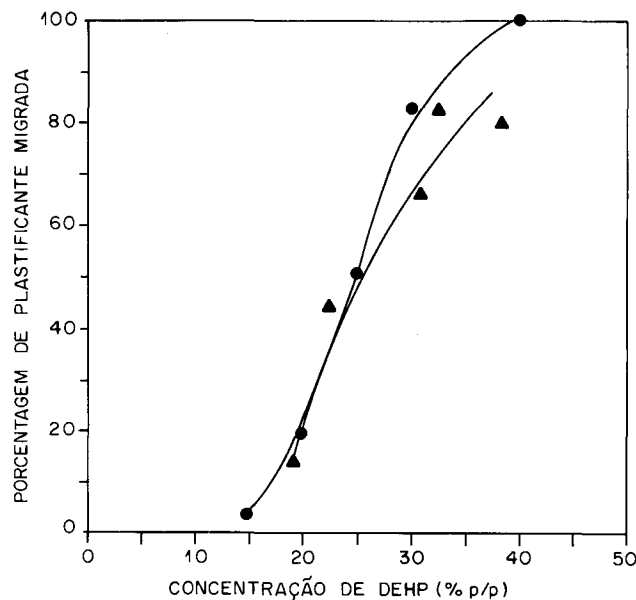
**Fig. 3** – Curvas de migração do DEHP de filmes de PVC em isooctano a 20°C. Contato de ambas as faces dos filmes com o solvente.  $\bullet$ 19,3% DEHP;  $\Delta$ 22,4% DEHP;



**Fig. 2** – Curvas de migração do DEHP de filmes de PVC em isooctano a 40°C. Contato de ambas as faces dos filmes com o solvente.  $\Delta$ 19,3% DEHP;  $\blacktriangle$ 22,4% DEHP;  $\circ$ 30,9% DEHP;  $\bullet$ 32,6% DEHP;  $\circ$ 38,4% DEHP.

cesso de migração passa a ser independente da temperatura, tendo sido verificado que as curvas de migração a 5°C e 40°C, para concentrações a partir de 30,9% de DEHP não apresentaram diferença significativa a nível de 1%. Assim sendo, os dados obtidos indicam que conforme aumenta a concentração de DEHP nos filmes de PVC, a temperatura deixa de ser um fator importante no processo de migração.

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



**Fig. 4** – Comparação do efeito da concentração de DEHP sobre a migração em isooctano e na gordura sintética HB 307 (dados para HB 307 extraídos de Figue et alii [9]).  $\blacktriangle$  curva para isooctano: 2 horas/5°C;  $\bullet$  curva para HB 307: 10 dias/40°C.

das mesmas foram obtidas também a 20°C. Verificou-se, nestas condições, um comportamento intermediário entre 5 e 40°C, porém mais próximo a 40°C (Figura 3). Verificou-se ainda 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 os filmes contendo 19,3% e 22,4% de DEHP, respectivamente.

Na Figura 4 comparam-se as porcentagens de DEHP migradas em isooctano após 2 horas de contato a 5°C com os resultados de migração relatados por Figue et alii

utilizando HB 307 a 40°C por 10 dias [9]. 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.

### CONCLUSÕES

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. A temperatura deixou de ser um fator importante no comportamento da migração em concentrações superiores a 30%. Quanto a 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. Os dados obtidos ainda são insuficientes para uma avaliação definitiva quanto a viabilidade do emprego do isooctano como simulante de alimento gorduroso em estudos de migração. Todavia, os resultados obtidos indicam o isooctano como um simulante de alimento gorduroso promissor para os estudos de migração de plastificantes do PVC.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAEP/UNICAMP pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho e às Indústrias Químicas Eletrocloro pelo fornecimento dos filmes de PVC. O autor M.T.A. Freire agradece à CAPES e FAPESP (Processo nº 90/4022-5) pela bolsa de estudos recebida.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — CASTLE, L., MERCER, A. J., STARTIN, J. G., GILBERT, J. — Food Additives and Contaminants, 4, 399, (1987).
- 2 — FERNANDES, M.H.C., GARCIA, E. E. C., PADULA, M. — "Migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos", Instituto de Tecnologia de Alimentos, ITAL/SBCTA, Campinas, Cap. 6, 114, (1987).
- 3 — FAO/WHO — Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Food Additive Series, Geneva, 19, 145, (1984).
- 4 — FAO/WHO — Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. WHO Food Additive Series, Geneva, 24, 221, (1989).
- 5 — DE KRUIJF, N. & RIJK, A.H. — Food Additives and Contaminants, 5 (suppl. 1), 467, (1988).
- 6 — FREYTAG, W., FIGGE, K., BIEBER, W. D. — Deutsche Lebensmittel — Rundschau, 80, 333, (1984).
- 7 — KRISHEN, A. — Analytical Chemistry, 43, 1130, (1971).
- 8 — KOCH, VON J., FIGGE, K. — Deutsche Lebensmittel — Rundschau, 70, 207, (1974).
- 9 — FIGGE, K. — Progress in Polymer Science, 6, 187, (1980).

*Aprovado em 23 de junho de 1993*

*Recebido em 25 de agosto de 1993*