

CAPÍTULO 1

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE MIGRAÇÃO DE ADITIVOS ADICIONADOS EM FILMES COMERCIAIS DE PVC

Data de aceite: 03/10/2022

Lúcia Tieco Fukushima Murata

Paulo Eduardo Masselli Bernardo

RESUMO: Os filmes plásticos flexíveis e esticáveis de PVC com aditivos incorporados na matriz polimérica são os mais utilizados em residências e estabelecimentos comerciais para proteger diversos tipos de produtos alimentícios. Os aditivos são as substâncias químicas adicionadas intencionalmente aos materiais plásticos para obter um efeito físico ou químico no produto final. O material plástico quando utilizado em contato direto com alimentos, nas condições previsíveis de uso, não devem ceder aos mesmos, substâncias indesejáveis, tóxicas ou contaminantes, que representem um risco à saúde humana. A metodologia analítica para o controle de embalagens e equipamentos poliméricos encontra-se descrita em regulamentos e normas técnicas. Os filmes plásticos foram imersos em solventes simulantes de alimentos aquosos não ácidos (simulante A), alimentos aquosos ácidos (simulante B) e alimentos gordurosos (simulante D), em diferentes condições de tempo e temperatura. O uso de filme de PVC flexível e estirável, em contato direto com alimentos gordurosos, contribui para a migração de substâncias químicas com potencial de risco à saúde humana. Os dados obtidos neste estudo evidenciam a importância do ensaio de migração total na avaliação do potencial de migração de aditivos adicionados aos filmes comerciais de

PVC e demonstram a necessidade de contínuo monitoramento, ações orientativas e fiscalização no controle da formulação desses produtos pelos órgãos de controle sanitário, visando garantir a fabricação de embalagens seguras e o consumo de alimentos sem contaminantes químicos por parte da população.

PALAVRAS-CHAVE: Filmes de PVC, aditivos plastificantes, migração e segurança alimentar.

ABSTRACT: Flexible and stretchable PVC plastic films with additives incorporated in the polymer matrix are the most used in homes and commercial establishments to protect various types of food products. Additives are chemical substances intentionally added to plastic materials to obtain a physical or chemical effect on the final product. Plasticizing additives of phthalic compounds and adipate compounds are the most used and added to the plastic material. The plastic film, when used in direct contact with food, under the conditions of use not transfers toxic or contaminating substances that represent a risk to human health. The analytical methodology for the control of polymeric packaging and equipment is described in technical regulations and standards. The plastic films were totally immersed in non-acidic aqueous food simulant solvents (simulator A), acidic aqueous foods (simulating B) and fatty foods (simulating D), in different weather and temperature conditions. The use of flexible and stretch PVC film, in direct contact with fatty foods, contributes to the migration of chemical substances with potential risk to human health. The data obtained in this study show the importance of the total migration

test in the evaluation of the migration potential of additives added to commercial PVC films and demonstrate the need for continuous monitoring, guiding actions and inspection in the control of the formulation of these products by the sanitary control agencies, to ensure the manufacture of safe packaging and the consumption of food without chemical contaminants by the population.

KEYWORDS: Stretch PVC films, plasticizing additives, migration and food safety.

INTRODUÇÃO

Os filmes plásticos flexíveis e esticáveis produzidos de policloreto de vinila (PVC), são comercializados em pequenas bobinas (rolos) para uso doméstico e bobinas maiores para estabelecimentos comerciais que lidam com vários tipos de alimentos (carnes, peixes, frangos, queijos, vegetais, grãos e frutas). O plástico do tipo PVC possui boas propriedades de flexibilidade e maleabilidade podendo ser facilmente esticável e possui boa aderência facilitando o fechamento e o acondicionamento do alimento. Os aditivos são substâncias adicionadas intencionalmente à formulação do material polimérico para alcançar um efeito físico ou químico durante a fabricação do plástico ou no material ou no produto final (Brasil, 2017). A possibilidade de incorporar outras substâncias na matriz polimérica para alcançar um efeito técnico no produto final, torna o PVC um dos polímeros mais versáteis (Rosa et al., 2013). A melhora na flexibilidade e estabilidade do PVC se dá com a inserção de aditivos plastificantes e estabilizantes, permitindo a fabricação desses filmes plásticos com características flexíveis e esticáveis (Souza et al., 2009). A faixa de concentração dos plastificantes utilizada no plástico é de 20 a 40% (m/m), da massa do polímero. Os filmes plásticos flexíveis e esticáveis de PVC com plastificantes incorporados na matriz polimérica são os mais utilizados em residências e estabelecimentos comerciais para proteger diversos tipos de produtos alimentícios.

Os aditivos plastificantes de PVC mais comuns são o di(2-etil-hexil) ftalato e o di(2-etil-hexila) adipato, comumente abreviados e conhecidos pelas siglas DEHP e DEHA, respectivamente. Os ftalatos são utilizados há mais de 50 anos, como plastificantes do PVC em diversas finalidades (Madaleno et. al., 2009). Os ftalatos continuam sendo amplamente utilizados na indústria para a fabricação de filmes de PVC, porque constituem os plastificantes que oferecem a melhor relação custo/benefício para a produção de filmes com propriedades satisfatórias de conservação e praticidade. Os compostos adipatos são economicamente viáveis e considerados menos prejudiciais à saúde, quando comparáveis aos compostos ftálicos. (Souza et. al., 2009). À medida que as pesquisas revelam os riscos do uso dos ftalatos em longo prazo, percebemos que o uso do DEHP em filmes plásticos de PVC destinados a entrar em contato direto com alimentos, será cada vez mais restrito em todo o mundo (Ventrice et. al., 2013).

Em decorrência dos estudos relacionados aos efeitos dos plastificantes ftálicos sobre o aspecto de saúde humana, segurança e meio ambiente o setor regulamentado

tem intensificado a busca de plastificantes alternativos em substituição aos plastificantes ftálicos (Souza et. al., 2009). Atualmente, alguns estudos de plastificantes produzidos de fontes naturais a partir da epoxidação de óleos vegetais ou de ésteres insaturados, aparecem como possíveis alternativas (Madaleno et al., 2009).

Filmes plásticos flexíveis e esticáveis de PVC quando em contato direto com alimentos, nas condições previsíveis de uso, não devem ceder aos mesmos, substâncias indesejáveis, tóxicas ou contaminantes, que representem um risco à saúde humana. A regulamentação, o controle e a fiscalização dos produtos e serviços que envolvam risco à saúde humana, competem às instituições públicas que promovem a proteção da saúde da população por intermédio do controle sanitário da produção e da comercialização de produtos e serviços submetidos à vigilância sanitária.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável pelas legislações que regulam esses produtos. Essas legislações estão harmonizadas no Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) e estabelecem os critérios gerais para análise de embalagens e equipamentos poliméricos destinados a entrar em contato com alimentos e têm como limite máximo de migração total 8,0 mg/dm² ou 50,0 mg/kg (Brasil, 1999; Mercosul, 1992).

O controle dessas embalagens é realizado através de análises que, do ponto de vista de saúde pública, visam determinar a compatibilidade da embalagem com o alimento, a sua não interferência com os caracteres sensoriais do produto e a migração de componentes da embalagem para o alimento. A migração total é a soma de todos os componentes da embalagem que podem ser transferidos para o alimento, sejam eles conhecidos ou não, controlando o nível de contaminação indireta do produto alimentício e do potencial de interação material de embalagem/produto (Murata et. al, 2015).

Os ensaios de migração simulam as condições que a embalagem e o alimento serão submetidos, em função do tipo de alimento, tempo e temperatura de contato. Esses ensaios deveriam ser feitos colocando-se a embalagem em contato com o alimento que se pretende embalar. Entretanto, isto se torna impraticável, devido à complexidade química da maioria dos alimentos. Em virtude desta impossibilidade, recorreu-se ao uso de solventes simulantes de alimentos que tentam reproduzir o pH, o teor de gordura dos alimentos e sua eventual graduação alcoólica (Murata et al, 2015).

Este trabalho teve como objetivo avaliar os resultados do ensaio de migração total em filmes flexíveis e esticáveis comerciais produzidos de PVC, de diferentes marcas, comercializados na cidade de São Paulo, com abrangência comercial nacional.

METODOLOGIA

Foram analisadas 8 amostras em triplicata de filmes comerciais de PVC flexíveis e esticáveis, de diferentes marcas, comercializados na cidade de São Paulo, com indicação

para entrar em contato com alimentos aquosos não ácidos, aquosos ácidos e gordurosos.

As metodologias analíticas para o controle dos filmes plásticos encontram-se descritas nos regulamentos técnicos e normas EN 1186-1 (2002): “Materials and articles in contact with foodstuffs. Plastics - Part 1: guide to the selection of conditions and test methods for overall migration” (Brasil, 1999; Brasil, 2010). Os filmes plásticos foram imersos nos solventes simulantes de alimentos aquosos não ácidos, água deionizada ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) (simulante A); de alimentos aquosos ácidos, solução de ácido acético a 3% (m/v) (simulante B); e de alimentos gordurosos, solução de etanol a 95% (v/v) (simulante D) (Brasil, 2010; Mercosul, 2010).

A determinação de migração total foi realizada colocando a amostra do filme plástico, de 6 dm^2 , em contato com um simulante correspondente ao alimento em condições específicas de tempo e temperatura. Os filmes imersos nos solventes simulantes foram acondicionados por 24h à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, simulando contato momentâneo e 10 dias à temperatura de 20°C e $40 \text{ }^\circ\text{C}$, simulando contato prolongado.

Ao final do período, os extratos obtidos no ensaio de migração total foram comparados visualmente e nestas condições não devem existir diferenças significantes entre a coloração do extrato e a coloração do seu branco. Posteriormente, o extrato foi evaporado e o resíduo de migração foi quantificado e expresso em termos de (mg de resíduo)/ dm^2 de material de embalagem (Brasil, 2010; Mercosul, 2010).

DESENVOLVIMENTO

Os resultados obtidos mostraram que as amostras de filmes de PVC, em contato com os simulantes de alimentos aquosos não ácidos (simulante A), de alimentos aquosos ácidos (simulante B), e de alimentos gordurosos (simulante D), apresentaram valores de migração distintos. Os resultados de migração total dos filmes em contato com o simulante A, simulante B e simulante D, acondicionados a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 dias, apresentaram valores na ordem de 0,3 a 1,1 mg/dm^2 , 0,3 a 3,5 mg/dm^2 e 9,9 a 14,7 mg/dm^2 , respectivamente, conforme apresentado na Tabela 1.

Filme de PVC	Migração total		
	Simulante A	Simulante B	Simulante D
Amostra A1 (Marca 1)	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,4	12,3 ± 0,5
Amostra A2 (Marca 2)	0,5 ± 0,03	1,2 ± 0,1	10,3 ± 2,0
Amostra A3 (Marca 3)	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,2	14,7 ± 2,4
Amostra A4 (Marca 4)	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,2	12,2 ± 0,5
Amostra A5 (Marca 5)	1,0 ± 0,1	3,1 ± 0,7	14,2 ± 0,9
Amostra A6 (Marca 6)	1,1 ± 0,2	3,4 ± 0,2	9,9 ± 1,2
Amostra A7 (Marca 7)	1,1 ± 0,03	3,5 ± 0,3	12,2 ± 1,0
Amostra A8 (Marca 8)	0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,2	13,3 ± 1,5

Tabela 01: Resultados de migração total em amostras de filmes de PVC comercializados na cidade de São Paulo, acondicionadas por 10 dias em simulante A, B e C a 40 °C.

Analisando a Figura 1, observa-se que das 8 amostras de filmes comerciais de PVC flexíveis e esticáveis, de diferentes marcas comercializadas na cidade de São Paulo, analisadas em contato com o simulante A e B todas as amostras apresentaram valores abaixo do limite estabelecido na legislação em vigor. No entanto, as 8 (oito) amostras analisadas em contato com o simulante de alimentos gordurosos (simulante D), apresentaram valores de migração total em desacordo com a legislação em vigor, superando o limite estabelecido de 8,0 mg/dm².

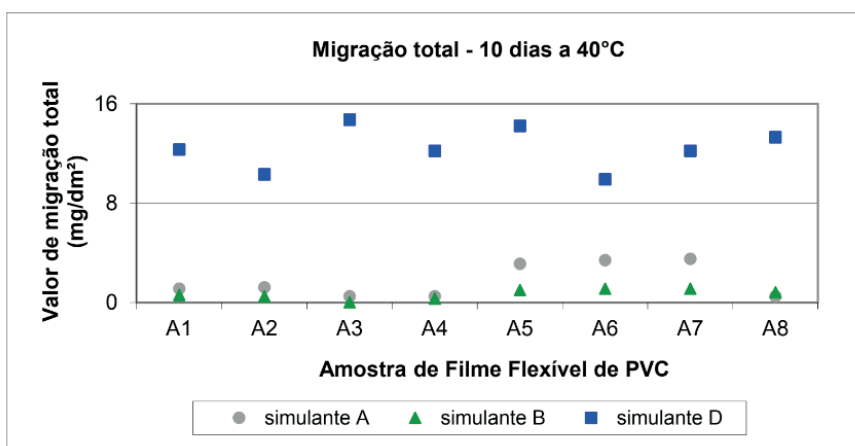


Figura 01: Resultados de migração total em amostras de filmes de PVC comercializados na cidade de São Paulo, acondicionadas por 10 dias a 40 °C.

Para estudar o potencial de migração dos filmes de PVC comerciais, as 8 amostras foram analisadas em contato com simulante D, em condições de ensaio a temperatura de 20°C por 24 horas e 20°C por 10 dias, simulando a condição de contato momentâneo e contato prolongado do filme plástico com o produto alimentício.

Os resultados de migração total dos filmes em contato com o simulante D, acondicionados em temperatura de 20°C por 10 dias (240 horas), apresentaram valores médios na ordem de 9,9 a 13,3 mg/dm², e os filmes acondicionados a temperatura de 20°C por 24 horas, apresentaram valores médios da ordem de 8,6 a 11,4 mg/dm², conforme apresentado na Tabela 2. Em todos os ensaios de migração total não foram observados visualmente diferenças significantes entre a coloração do extrato e a coloração do seu branco.

Analisando a Figura 2, observa-se em todas as amostras o mesmo comportamento no processo de migração quando o filme plástico de PVC está em contato com o simulante D, em condição de contato prolongado (240 horas) e contato momentâneo (24 horas). Todas as amostras analisadas em contato com o simulante de alimentos gordurosos (simulante D), apresentaram valores de migração total em desacordo com a legislação em vigor, superando o limite estabelecido de 8,0 mg/dm² (Brasil, 2010; Mercosul, 2010).

Filme de PVC	Migração total	
	20°C – 24h	20°C – 240h
Amostra A1 (Marca 1)	11,4 ± 0,8	13,3 ± 0,5
Amostra A2 (Marca 2)	9,1 ± 0,7	11,0 ± 0,1
Amostra A3 (Marca 3)	9,9 ± 0,5	11,7 ± 0,2
Amostra A4 (Marca 4)	8,6 ± 0,2	9,9 ± 0,3
Amostra A5 (Marca 5)	9,9 ± 0,4	12,3 ± 0,5
Amostra A6 (Marca 6)	9,4 ± 0,9	10,5 ± 0,6
Amostra A7 (Marca 7)	9,1 ± 1,1	11,8 ± 0,6
Amostra A8 (Marca 8)	9,7 ± 0,6	12,0 ± 0,6

Tabela 02: Resultados de migração total em amostras de filmes de PVC, acondicionadas em contato com simulante D em condições de tempo e temperatura distintas.

De acordo com Marcilla, et al. (2004), o processo de migração pode depender das propriedades do polímero, do peso molecular, da natureza e quantidade de plastificante, do processo de produção, da homogeneidade do composto, da área de contato e da temperatura.

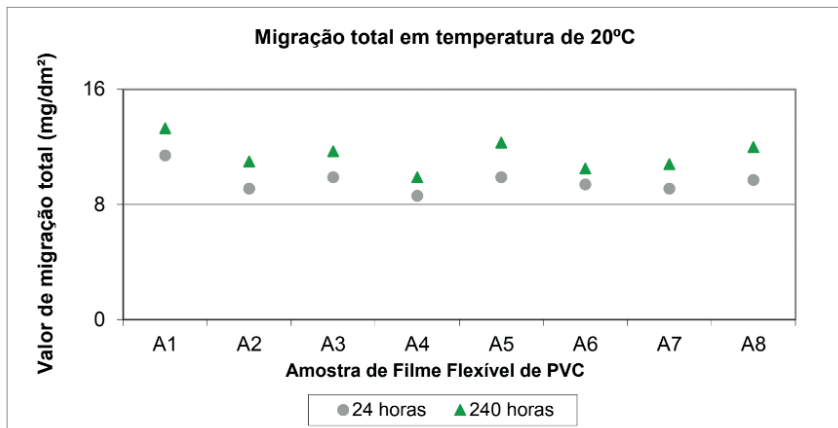


Figura 02: Resultados de migração total em amostras de filmes de PVC comercializados na cidade de São Paulo, acondicionadas por 24 horas e 240 horas (10 dias) a 20°C.

Neste estudo foi observado que o contato momentâneo (24 horas) em temperatura de 20 °C, já foi suficiente para ocorrer à migração dos aditivos adicionados ao filme plástico de PVC para o simulante de alimentos gordurosos - simulante D. Apesar da alta flexibilidade e versatilidade dos filmes de PVC, os aditivos de baixo peso molecular possuem uma alta mobilidade e podem migrar do material plástico para o produto embalado. Segundo, Bousoum e Belhaneche-Bensemra (2014), a ocorrência da migração pode prejudicar a qualidade dos produtos alimentícios, podendo interferir diretamente nos caracteres sensoriais ou contribuindo para sintomas toxicológicos após a ingestão. O uso de filmes plásticos flexíveis de PVC em contato direto com alimentos gordurosos, contribui para a migração de plastificantes ou outras substâncias químicas com potencial toxicológico conhecido, podendo ocasionar efeitos nocivos à saúde humana a longo prazo. Apesar da importância de se buscar novas tecnologias para obter ou melhorar algumas propriedades específicas dos plásticos empregados na produção de embalagens e filmes plásticos, tem-se presenciado também a possibilidade de adição contínua de substâncias químicas com potencial de risco à saúde humana.

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que o ensaio de migração total pode ser considerado uma ferramenta útil e de custo relativamente baixo, na avaliação da qualidade do material plástico e no controle do potencial de contaminação de produtos alimentícios. A migração total abrange todos os tipos de substâncias que são transferidas das embalagens de alimentos para alimentos, independentemente da natureza e do perfil toxicológico da substância. Esta transferência de substâncias químicas para os alimentos acontece no contato do material de embalagem com o simulante do alimento, nas condições previsíveis de uso da embalagem. Apesar do ensaio de migração total não quantificar os contaminantes ou aditivos específicos migrados da embalagem, essa análise

está diretamente relacionada ao potencial de interação material de embalagem/produto alimentício.

Neste estudo, foi observado que não constam no rótulo da embalagem comercial informações do plastificante adicionado ao filme flexível de PVC, dificultando a decisão de escolha por parte do consumidor. Não constam também informações orientativas para evitar o contato direto com alimentos gordurosos e nem informações ou ilustrações orientando consumidores e estabelecimentos comerciais que durante a aplicação do filme de PVC comercial como película de proteção em outras embalagens e utensílios, o mesmo não deveria entrar em contato direto com alimentos gordurosos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados obtidos neste trabalho demonstram a contribuição do ensaio de migração total na avaliação da qualidade das embalagens e materiais plásticos destinados a entrar em contato direto com alimentos. Evidenciam também a necessidade de contínuo monitoramento e fiscalização no controle da formulação desses produtos, visando eliminar ou minimizar o risco sanitário envolvido na fabricação de filmes plásticos com aditivos químicos incorporados na matriz polimérica.

Contudo, visando promover o consumo de alimentos mais seguros por parte da população informações obrigatórias nos dizeres de rotulagem e ações orientativas no uso e aplicação dos filmes de PVC em estabelecimentos comerciais e residenciais, poderiam ser implantadas e estimuladas pelos órgãos de controle sanitário e proteção do consumidor.

REFERÊNCIAS

BOUSSOUM, M.O.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.. Reduction of the additives migration from poly vinyl chloride films by the use of permanent plasticizers. **Journal of Geoscience and Environment Protection**. v. 2, p. 49-56, 2014.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos** (Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999). Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 1999.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Estabelece a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos e dá outras providências** (Resolução nº 326, de 03 de dezembro de 2019). Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2019.

BRASIL, Ministério da Saúde. **Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos** (Resolução nº 51, de 26 de novembro de 2010). Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 2010.

MADALENO, E.; ROSA, D.S.; ZAWADZKI, S.F.; PEDROZO, T.H; RAMOS, L.P.; Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n° 4, p.263-270, 2009.

MARCILLA, A.; GARCÍA, S.; GARCÍA-QUESADA, J.C.; Study of the migration of PVC plastizers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 71, p.457-463, 2004.

MERCOSUL. Grupo Mercado Comum - Regulamento Técnico Mercosul - **Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos** (Resolução nº 56, de 15 de dezembro de 1992). Montevideu, 1992.

MERCOSUL. Grupo Mercado Comum - Regulamento Técnico Mercosul - **Sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos, destinados a entrar em contato com alimentos** (Resolução nº 32, de 15 de junho de 2010). Buenos Aires, 2010.

MURATA, L.T.F.; NUNES, M.C.D.; ALCÂNTARA, M.R.S; PASCUET, N.S; BERNARDO, P.E.M; Embalagens destinadas a alimentos. In: Germano PML, Germano MIS. **Higiene e Vigilância Sanitária de Alimentos** (6ªEd). São Paulo: Editora Manole, 2019.

ROSA, D.S; ALEXANDRE, F.S; MADALENO, E.;TAVARES, M.I.B. Estudo do efeito da incorporação de plastificante de fonte renovável em compostos de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 23, n. 4, p.570-577, 2013.

SOUZA, M.L.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Química Nova**, v. 32, n° 6, p1452-1456, 2009.

VENTRICE, P.; VENTRICE, D.; RUSSO, E.; SARRO G.; PHATALATES: European regulation, chemistry pharmacokinetic and related toxicity. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. v. 36, p. 88-96, 2013.