

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

JÚLIA CRISTIÊ KESSLER

**ESTUDO DA CINÉTICA DA MIGRAÇÃO DE ADITIVOS DE
EMBALAGEM DE POLIPROPILENO À MARGARINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2015

JÚLIA CRISTIÊ KESSLER

**ESTUDO DA CINÉTICA DA MIGRAÇÃO DE ADITIVOS DE
EMBALAGEM DE POLIPROPILENO À MARGARINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para conclusão do curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Medianeira.

Orientadora: Professora MSc. Elciane Regina Zanatta

Co-orientadora: Professora MSc. Graciela Heep Viera

**MEDIANEIRA
2015**

TERMO DE APROVAÇÃO

“A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso (ou programa)”

Dedico este trabalho à minha mãe Zaneti, que fez dos meus, seus sonhos, lutas e conquistas, e ao meu pai Lúcio, pelo apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pelo amparo nos momentos de angústia e indecisão.

À minha mãe e ao meu pai, que sempre com palavras de apoio me confortaram nos momentos em que mais precisei, dando todo o incentivo necessário para minha formação.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR, que permitiu meu desenvolvimento e crescimento intelectual, pessoal e profissional.

À minha orientadora Elciane Regina Zanatta e minha co-orientadora Graciela Leila Heep Viera, que, com paciência, não mediram esforços para a realização deste trabalho.

Aos demais professores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR, que acreditam no potencial de seus alunos e na educação deste país.

E finalmente, aos amigos e amigas, que foram também minha família ao longo deste período, e tornaram desta a melhor fase da minha vida.

Muito obrigada.

RESUMO

KESSLER, Júlia C. **Estudo da cinética da migração de aditivos de embalagem de polipropileno à margarina**. 2015. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

Embalagens poliméricas são empregadas no armazenamento de alimentos com a finalidade de assegurar a qualidade do produto. Condições de armazenamento adversas podem levar à migração de constituintes da embalagem à matriz alimentar, sobretudo, àquelas de fonte gordurosa. Estes constituintes são provenientes da polimerização. Além disso, aditivos são acrescentados a fim de melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais. A interação embalagem-alimento é permitida pelo mecanismo de difusão, visto a reatividade destes compostos. A problemática que norteia o estudo está na alteração das propriedades sensoriais da margarina e no aspecto toxicológico. Ainda, mecanismos de migração são influenciados por condições de tempo e temperatura de exposição, pois afetam a solvatação na interface polímero-alimento, a dispersão da matriz alimentícia e a difusão da substância na matriz polimérica. A aplicação de altas temperaturas resulta em decomposição térmica dos componentes do polímero. Com o objetivo de identificar a possível presença de aditivos e fragmentos de embalagem de polipropileno em amostras de margarina, dispostas a temperatura ambiente e refrigerada, pelo período de 92 dias, a metodologia foi desenvolvida com base em análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). No estudo, a identificação foi realizada pela comparação da absorvância máxima dos compostos analisados, juntamente com o tempo de retenção das substâncias de interesse. O tratamento das amostras foi feito com solvente extrator etanol para separação lipídica em Soxhlet. A fase móvel contou com eluição gradiente 65% acetonitrila (ACN) e 35% água (H₂O) nos dois primeiros minutos, em seguida adotada proporção de 100% de ACN, para os 13 minutos seguintes, retornando ao percentual inicial por mais 5 minutos. O método de extração se mostrou adequado. Estimou-se a identificação de 2,2-bis 4-hidrofenil propano (BPA) e ftalato de di-2-etilhexila (DEHP), antioxidante e plastificante, respectivamente, ambos com efeitos danosos à saúde. O processo físico foi descrito através das considerações expressas, em função da “segunda lei de Fick” para difusividade, do perfil de concentração do migrante no polímero e do coeficiente de difusão do migrante. Os efeitos da temperatura foram considerados no coeficiente de difusão com o uso da “equação de Arrhenius”, também em função das concentrações do migrante. A descrição da cinética da migração do contaminante permaneceu vinculada à mensuração dos perfis de concentração nos tempos de armazenamento.

Palavras-chave: Difusividade. Aditivos. Condições de armazenamento. CLAE. Modelagem matemática.

ABSTRACT

KESSLER, Julia C. **Study of the kinetics of the migration polypropylene packaging margarine additives**. 2015. 69 f. Term Paper (Graduation) - Academic Department of Food, Federal Technological University of Paraná. Medianeira, 2015.

Polymeric containers are used to store food in order to ensure product quality. Adverse storage conditions can lead to migration of constituents from the package to the food matrix, particularly those of fat source. These constituents are derived from the polymerization. Moreover, additives are added to improve the physical and chemical properties of the materials. The food-packaging interaction is allowed by the diffusion mechanism, as a result of the reactivity of these compounds. The issue that guides the study is the change in sensorial properties of the margarine and toxicological aspect. In addition, migration mechanisms are influenced by the exposure conditions of time and temperature because they affect solvation at the polymer-food interface, food matrix dispersion and diffusion of the substance in the polymeric matrix. The application of higher temperatures results in thermal decomposition of the polymer components. Aiming to identify the possible presence of additives and polypropylene packaging fragments in margarine samples kept at room temperature and under refrigeration during 92 days, the methodology was developed based on high performance liquid chromatography analysis (HPLC). In the study, the identification was made comparing the maximum absorbance of the compounds with the retention time of the substances of interest. The treatment of the samples was made using ethanol as extractor solvent aiming the lipid separation in Soxhlet. The mobile phase presented elution gradient of 65% acetonitrile (ACN) and 35% water (H₂O) in the first two minutes then adopted ratio of 100% ACN for the next 13 minutes, returning to the initial percentage for 5 minutes. The extraction method was proved to be appropriate. The method estimated the identification of 2,2-bis-4 hydroxyphenyl propane (BPA) and phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), a plasticizer and an antioxidant, respectively, both with detrimental health effects. The physical process was described using considerations expressed as a function of the "Fick's second law" to diffusivity, of the migrant concentration profile in the polymer and the diffusion coefficient of the migrant. Temperature effects were considered in the diffusion coefficient using "*Arrhenius* equation", because of migrant concentration. The description of the migration kinetic of the contaminant was linked to the measurement of the concentration profiles during the storage times.

Keywords: Diffusivity. Additives. Storage conditions. HPLC. Mathematical modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura espacial do polipropileno (PP) (a) e seu monômero propileno (b)	19
Figura 2 – Esquema das etapas de preparo das amostras para extração em Soxhlet e armazenamento do extrato etanólico	33
Figura 3 – Estrutura especial do etanol.....	39
Figura 4 - Estrutura espacial do triacilglicerídeo.....	40
Figura 5 - Estrutura espacial do BPA (a) e do DEHP (b).....	40
Figura 6 - Cromatograma gerado em CG-MS da amostra etanólica M26C2	41
Figura 7 - Cromatograma gerado em CLAE para a amostra M26C2, com 92 dias de armazenamento a 7°C em comprimento de onda de 230 nm	42
Figura 8 - Espectros UV-Vis gerado para a substância 15 em comprimento de onda de 230 nm	44
Figura 9 - Espectros UV-Vis de padrão BPA.....	45
Figura 10 - Cromatograma gerado em CLAE para a amostra M26C2, com 92 dias de armazenamento a 7°C em comprimento de onda de 230 nm, no intervalo de tempo de 2 a 10 minutos.....	45
Figura 11 - Cromatograma gerado em CLAE para a amostra M26C2, com 92 dias de armazenamento a 7°C em comprimento de onda de 270 nm	46
Figura 12 - Espectros UV-Vis gerados para as substâncias 7 (a), 8 (b) e 10 (c), respectivamente, em comprimento de onda de 270 nm.....	47
Figura 13 - Espectro UV-VIs do DEHP dissolvido em metanol a 275 nm	48
Figura 14 - Embalagem de margarina utilizada no ensaio cromatográfico e na modelagem matemática	49
Figura 15 - Ilustração esquemática da embalagem plástica da margarina e direção do fluxo do contaminante no produto	50
Figura 16 - Fotos das embalagens plásticas da margarina e do local de coleta da amostra para análise de contaminante no produto	50
Figura 17 - Ilustração esquemática das dimensões da coleta da amostragem, da concentração inicial de contaminante e da concentração de contaminante depois de um tempo k.....	51

Figura 18 - Exemplo genérico da curva de cinética de migração (quantidade de contaminante migrado em função do tempo) em unidades arbitrárias.....52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - LME dos principais aditivos utilizados em embalagens plásticas alimentícias	16
Tabela 2 - Massa das amostras coletadas para cada marca de margarina, nos diferentes dias de armazenamento e diferentes temperaturas.....	32
Tabela 3 - Gradientes para fase móvel ACN:H ₂ O	34
Tabela 4 - Substâncias identificadas de acordo com tempo de retenção e absorção máxima para comprimento de onda de 230 nm	43
Tabela 5 - Substâncias identificadas de acordo com tempo de retenção e absorção máxima para comprimento de onda de 270 nm	47

LISTA DE SIGLAS

ACN - Acetonitrila

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BHT - Butil-hidroxi-tolueno

BPA - 2,2-bis 4-hidrofênil propano

CCD - Cromatografia em camada delgada

CE - Cromatografia eletroforese capilar

CG-MS - Cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas

CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência

CPG - Cromatografia com permeação em gel

D_{ab} - Difusividade mássica

DAD - Detector de arranjo de diodos

DEHA - Adipato de di-2-etilhexila

DEHP - Ftalato de di-2-etilhexila

FDA - *Food and Drug Administration*

HDPE - *High-density polyethylene*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LC - Limites de composição

LME - Limites de migração específica

nm - Nanômetro

ng - Nanogramas

PET - Politereftalato de etileno

PVC - Policloreto de vinila

PE - Polietileno

PP - Polipropileno

PIB's - Poliisobutenos

TAGs - Triacilglicerídeos

UV-Vis - Ultravioleta visível

μg - Microgramas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
1.2	JUSTIFICATIVA	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	EMBALAGENS PLÁSTICAS DE ALIMENTOS	15
2.2	MIGRAÇÕES DE CONTAMINANTES DE POLÍMEROS	17
2.3	POLIPROPILENO E ADITIVOS	18
2.4	INFLUÊNCIA DO BINÔMIO TEMPO E TEMPERATURA	21
2.5	MARGARINAS	22
2.6	MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	23
2.7	MODELAGEM MATEMÁTICA	24
2.8	PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	MATERIAIS	31
3.2	METODOLOGIA	31
3.2.1	Condições de Armazenamento	31
3.2.2	Preparo das amostras	32
3.2.3	Separações cromatográficas	34
3.2.4	Considerações da Modelagem Matemática	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	39
4.2	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	41
4.3	MODELAGEM MATEMÁTICA	49
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES	56
	REFERÊNCIAS	57
	APÊNDICES	65

1 INTRODUÇÃO

Pertinente à atividade que exercem, as embalagens poliméricas, amplamente utilizadas na indústria alimentícia, devem garantir a segurança do alimento durante o período de estocagem e transporte.

Mecanismos da migração de constituintes de baixo peso molecular, antioxidantes, plastificantes e fragmentos há muito são estudados, tratando-se de processos decorrentes de interações entre alimento-embalagem.

Com base na premissa, o estudo parte da seguinte problemática: até onde, de fato, as embalagens poliméricas cumprem com seu papel na proteção dos alimentos, sem que ocorram reações e possíveis contaminações?

A migração de compostos de embalagens plásticas em alimentos é motivada por diversos fatores, favorecidas não tão somente pela temperatura e umidade, mas também pelas características do alimento, especialmente aos gordurosos.

Gorduras são capazes de penetrar em plásticos induzindo inchaço e possivelmente ocorre a lixiviação dos migrantes, sendo seu teor, fator preponderante na migração de substâncias em alimentos.

Analisando as características de embalagens de polipropileno para margarinas 80% lipídicas, esperou-se que os resultados expressassem a migração de constituintes, que originalmente, não pertenciam à matriz alimentar.

A principal finalidade deste trabalho foi identificar por meio de análise cromatográfica a migração de aditivos ao longo de 92 dias em condições de armazenamento ambiente e refrigerada. Os resultados foram interpretados conforme fenômeno físico apresentado e foram modelados matematicamente.

Metodologicamente, a pesquisa foi composta por métodos de separação e identificação do contaminante. A difusividade foi expressa em função da “segunda lei de Fick”, considerando os efeitos da temperatura no coeficiente de difusão através da “equação de *Arrhenius*”, conforme proposto por Silva et al. (2007).

Os cromatogramas e espectros gerados foram analisados e comparados à absorvância máxima e tempo de retenção de substâncias comumente empregadas.

Foram identificados dois contaminantes, o 2,2-bis 4-hidrofenil propano (BPA) e o ftalato de di-2-etilhexila (DEHP). Este primeiro compreende a um antioxidante, enquanto o segundo a um plastificante.

A interpretação e descrição do processo de migração das substâncias à matriz alimentar, permaneceu sujeita à quantificação dos analitos, sendo dada em função dos perfis de concentração dos contaminantes identificados.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar por meio de cromatografia líquida de alta eficiência a migração de compostos da embalagem de polipropileno para margarinas e modelar os resultados para diferentes condições de armazenamento.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Definir e adquirir as margarinas para base experimental;
- Armazenar e monitorar as unidades em duas condições de armazenamento: à temperatura ambiente e sob refrigeração, ao longo de 92 dias;
- Extrair o conteúdo lipídico das amostras;
- Identificar o migrante a partir do extrato;
- Interpretar os cromatogramas e modelar matematicamente os dados coletados com base na “segunda lei de Fick”.

1.2 JUSTIFICATIVA

Além da função de transmitir informações e facilitar a comercialização dos alimentos, as embalagens devem garantir sua segurança, sobretudo a proteção e garantia da qualidade do produto.

É de consciência que, as embalagens poliméricas oferecem propriedades de barreira a gases e aromas, no entanto, não são inertes, permitindo a migração de resíduos de aditivos à matriz alimentar, especialmente àqueles que possuem triacilglicerídeos (gorduras/óleos) em sua composição.

Tendo em vista a identificação e quantificação de possíveis fragmentos e/ou aditivos, presentes na constituição dos polímeros, por meio de análise de cromatografia líquida de alta eficiência, o estudo teve o intuito de verificar migrações às margarinas de diferentes marcas, expostas a duas diferentes condições de armazenamento, pelo período de 92 dias.

Tratando-se da necessidade de regulamentação de aditivos e respectivos limites de migração permitidos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, implementou a Resolução nº 105 de 19 de maio de 1999, baseado na Resolução da *Food and Drug Administration*- FDA (BRASIL, 1999).

Desta forma, em vista de outros estudos voltados à migração de compostos, atrelados aos danos de saúde pública e toxicidade dos migrantes, justificou-se o desenvolvimento do presente estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS DE ALIMENTOS

A embalagem é vista como um vendedor silencioso, que tem a função de informar, atrair e melhorar a apresentação de um produto, agregando valor a ele (SOUSA et al., 2012).

Esforços contínuos na preservação da matriz alimentar, distribuição e comercialização estão sendo feitas em todo o mundo para fornecer aos consumidores produtos de alta qualidade (SHAHBAZIKHAH et al., 2011).

Conforme Rosa (2008) a embalagem desempenha um papel muito importante na proteção do alimento de agentes externos que venham a degradá-lo, mantendo sua integridade e qualidade, aumentando sua vida útil.

As embalagens de plástico podem garantir propriedades tais como brilho, resistência mecânica, plasticidade e maquinabilidade, a partir da polimerização. Esta por sua vez não é completa, gerando também monômeros ou oligômeros residuais dentro de suas matrizes, com baixa massa molecular, relacionados a solventes químicos e diferentes aditivos (CASTRO et al., 2014; ROSA, 2008).

Assim, apesar da tão bem aceita conveniência oferecida pelos sistemas de embalagem plástica, muitas discussões têm emergido devido às questões de segurança alimentar e a impactos ambientais crescentes causados por estes materiais (FREIRE et al., 2008).

A fim de atender aos requisitos de qualidade e segurança de alimentos, a Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA por meio da Resolução nº 105 de 19 de maio de 1999, traz disposições gerais quanto Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos (ANVISA, 1999), tendo o anexo III revogado pela Resolução nº 17, de 17 de março de 2008, acordando o Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos e Contato com Alimentos (ANVISA, 2008). Nestas estão descritas, dentre outras informações, listas positivas tendo especificado restrições como limites de composição (LC) e

limites de migração específica (LME), detectados em simulantes de alimentos, bem como restrições de uso, com aprovação de substâncias em contato com algumas classes de alimentos, ou determinados tipos de materiais de embalagem (PADULA & CURVO, 2004).

A tabela 1 descreve os principais aditivos empregados em embalagens plásticas e seus respectivos LME, conforme RDC nº 17/2008 (ANVISA, 2008).

Tabela 1 - LME dos principais aditivos utilizados em embalagens plásticas alimentícias

Nome químico/nome comercial	Função	CAS	LME (mg.kg⁻¹)
Adipato de di-2-etilhexila (DEHA)	Plastificante	103-23-1	18,0
Ftalato de di-2-etilhexila (DEHP)	Plastificante	117-81-7	1,5
Butil-hidroxi-tolueno (BHT)	Antioxidante	2082-79-3	6,0
2,2-bis 4-hidrofenil propano (BPA)	Antioxidante	80-05-7	0,6

Fonte: Adaptado de Coltro & Machado (2011)

Ainda, quando incorporadas às legislações nacionais, são aplicáveis as Resoluções do MERCOSUL, através da GMC nº 50 de 05 de dezembro de 2001 que trata da “Lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos” (MERCOSUL, 2001). Além disso, as Diretivas nº 79 de 18 de novembro de 2005, e nº 72 de 06 de agosto de 2002, da Comunidade Europeia e CFR-21 da FDA informam quanto aos aditivos, materiais e seus limites de migração.

Estando os consumidores cada vez mais cientes do risco à saúde associados aos gêneros alimentícios, e a importância da migração de substâncias a partir das matérias primas para embalagens de alimentos, o assunto, há muito, tem atraído o interesse das comunidades científicas e comunidades legislativas (SILVA et al., 2006b).

2.2 MIGRAÇÕES DE CONTAMINANTES DE POLÍMEROS

Polímeros são obtidos a partir de reações químicas entre espécies que se designam por monômeros, os quais são várias unidades estruturais de macromoléculas repetitivas, divididas em dois grandes grupos, termofixos e termoplásticos, sendo empregada a segunda para a produção de embalagens que acondicionam alimentos (MELO, 2007). As macromoléculas são unidas por ligações covalente, conduzidas em cadeia linear, com ou sem ramificações, ou ainda formam estruturas tridimensionais.

Diversos aditivos são adicionados às resinas durante o processo de fabricação das embalagens plásticas (poliméricas), com a finalidade de melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais (COLTRO & MACHADO, 2011), podendo ser antioxidantes, plastificantes, deslizantes, estabilizantes, lubrificantes, absorvedores de UV, anti-estáticos e anti-bloqueios. O uso dos aditivos em embalagens plásticas de alimentos, no entanto, não deve interferir nas características do alimento, nem mesmo serem tóxicos e nocivos à saúde humana (RABELLO, 2000).

Silva et al. (2007) afirmam que todos os polímeros permitem processos de transporte de massa, tais como permeação, migração e sorção.

Dada as várias interações entre alimentos e materiais de embalagem que podem ocorrer, destacam-se as migrações de aditivos de baixo peso molecular e fragmentos de polímeros, dentre eles os monômeros (SHAHBAZIKHAH et al., 2011). Tais interações podem resultar em alterações de cor, sabor, odor e textura do alimento, por exemplo (COLTRO & MACHADO, 2011).

Esta constatação evidencia o crescente interesse pelo assunto, sendo um aspecto importante das embalagens de alimentos (SILVA et al., 2007).

Visto o potencial de migração dessas substâncias aos alimentos, as mesmas foram estudadas por Dutra (2014) em embalagens PET e HDPE, Melo (2007) em embalagens de PVC, Rosa (2008) em diversas embalagens poliméricas, dentre outros.

Os monômeros são tidos como compostos reativos, substâncias de partida para a produção de polímeros e oligômeros de baixa massa molar presente nos materiais de embalagem plástica, geralmente em concentrações

baixas (HERNANDEZ et al., 2000). Estes não são quimicamente ligados às moléculas do polímero e podem, por conseguinte, mover-se livremente dentro da matriz polimérica (SILVA et al., 2006b).

Freire e colaboradores (2008) citam também a presença de outros compostos químicos, provenientes da degradação de polímeros e aditivos formados durante o processo de transformação, solventes residuais provenientes de tintas de impressão e outros resíduos químicos empregados no processamento do material de embalagem, caso do benzeno e alquilbenzeno, ou mesmo de compostos voláteis como cetonas e aldeídos.

A migração ocorre pelo mecanismo de difusão, que pode ser fortemente influenciada pelas interações entre componentes do alimento e o material de embalagem (PADULA & CUERVO, 2004). Trata-se de uma transferência de massa de um ponto a outro por processos sub-microscópicos, decorrente de um gradiente não nulo de concentração da substância, também conhecido por potencial químico na termodinâmica (INCROPERA, 2007).

A presença de óleos essenciais, o teor alcoólico e o percentual de lipídeos dos alimentos podem facilitar a transferência dos plásticos, especialmente o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). Este tipo de alimento aumenta consideravelmente a mobilidade dos componentes dispersos na matriz polimérica (ARVANITOYANNIS, 2004). Segundo Silva et al. (2007), margarinas permitem um bom contato com a embalagem plástica e ao penetrar nos polímeros induzem o inchaço ou podem lixiviar os migrantes, dado sua função éster, portanto, apresentando um bom potencial de migração.

As consequências das interações alimento-embalagem baseiam-se em alterações das propriedades sensoriais do alimento (ROSA, 2008) e o comprometimento da resistência química e mecânica do material de embalagem, além da problemática toxicológica envolvida (AZEVEDO et al., 2012).

2.3 POLIPROPILENOS E ADITIVOS

Um dos polímeros mais utilizados, o polipropileno (PP) é também conhecido por poliolefina. Seu monômero, o propileno, pode estar organizado

especialmente em diferentes conformações, denominado taticidade. A taticidade influenciará em características como densidade e ponto de fusão, aumentando quanto maior for a organização da molécula. Portanto, a alta cristalinidade do polímero, associada ao impedimento estéreo dos grupos metila, reduzirá a mobilidade molecular, havendo excelentes combinações de propriedade, rigidez, dureza, resistência e processabilidade (SANDER, 2010).

A figura 1 traz a estrutura espacial do monômero (propileno) e do polímero (polipropileno).

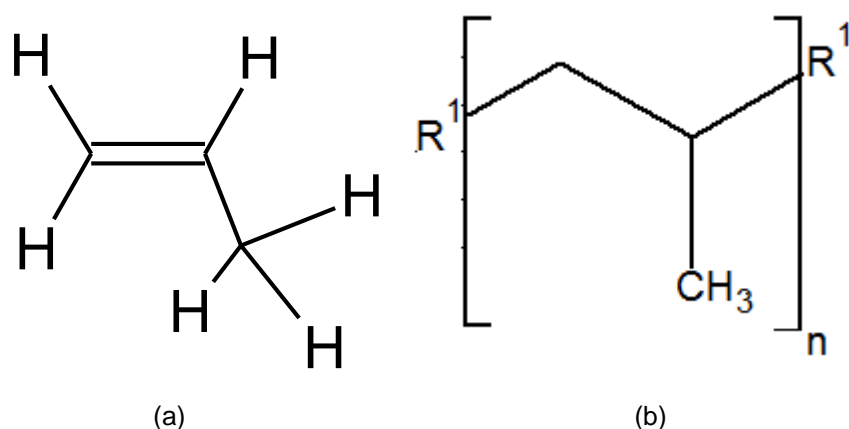


Figura 1 - Estrutura espacial do polipropileno (PP) (a) e seu monômero propileno (b)
Fonte: Autora (2015)

Nascimento e colaboradores (2013) reafirmam que, o polipropileno sendo um dos subprodutos originados do petróleo, pode ser disponibilizado com diferente organização molecular, PP homopolímero, PP copolímero heterofásico e PP copolímero randômico. Este primeiro possui em sua conformação um único monômero, com predominância de conformação isotática e é capaz de atingir um alto grau de cristalização.

Ainda, segundo Nascimento et al. (2013), o grupo metil presente na estrutura do polipropileno, fornece maior temperatura de transição vítrea (T_g) e maior rigidez quando comparado ao polietileno, no entanto, possui baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas. Esse fator leva à possibilidade de falhas na microestrutura do polímero. Já Maier & Calafut (1998) indicaram que utilizar o etileno como comonômero (PP copolímero) é uma solução

conhecida para aumentar a tenacidade do PP a baixas temperaturas, reduzindo sua temperatura de transição vítrea e seu grau de cristalinidade. Em contrapartida, produtos com baixo valor agregado não favorecem o seu uso, dado o alto custo e dificuldade operacional do processo.

Os aditivos, por sua vez, são compostos orgânicos adicionados a materiais poliméricos, com o intuito de facilitar a produção e aumentar a flexibilidade e a resistência do produto final (SOUZA et al., 2012).

Efeitos contrários são notados a partir da redução das forças intermoleculares, havendo a liberação de substâncias por evaporação, extração ou difusão das cadeias poliméricas ligadas externa e internamente, que se mantêm inerente à cadeia polimérica (RAHMAN & BRAZEL, 2004).

Os poliisobutenos (PIB's) são apontados como plastificantes compatíveis ao polipropileno, visto sua semelhança química, tendo sido estudado primeiramente por Sanders (1990) e Khungar (1995). No entanto, os aditivos mais empregados na indústria são os ftalatos, adipatos, azelatos, triésteres, poliésteres (poliméricos), epoxidados e fosfatos.

Em especial, compõe o grupo dos epoxidados o BPA (Bisfenol A), devido à sua alta resistência ao impacto e dureza, o qual é amplamente utilizado em embalagens de alimentos e bebidas (GONZÁLEZ, 2011). Apesar do estabelecimento do limite máximo deste e de outras substâncias tóxicas, sua presença é variável nos diferentes alimentos. Silva & Collins (2011) citam a presença de BPA em concentrações entre 0,27 e 7,08 $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ em diferentes carnes analisadas.

Da mesma forma, ainda que reconhecida a toxicidade do DEHP, por exemplo, o plastificante é vastamente empregado em embalagens de alimentos visto a conferência de flexibilidade e maleabilidade aos materiais poliméricos. Estudados mais recentemente por Barros e colaboradores (2011) e Souza e colaboradores (2009) em filmes de PVC com uso alimentar, este primeiro relata os percentuais de gordura frente às quantidades identificadas em cada alimento analisado, notando que, há migrações aquém àquelas permitidas em legislação, o que sugere maior criticidade na avaliação deste gênero alimentício e limites máximos de DEHP.

Nos últimos anos, tem-se dado atenção especial a estes compostos, pelo potencial que possuem em interferir negativamente no sistema hormonal de

animais e seres humanos, pertencendo aos disruptores endócrinos, substâncias exógenas que alteram as funções do sistema endócrino e causam efeitos adversos na saúde, no crescimento e na reprodução do organismo, até mesmo em concentrações reduzidas, na ordem de μg e ng por litro (SOUZA et al., 2012).

2.4 INFLUÊNCIA DO BINÔMIO TEMPO E TEMPERATURA

A migração de constituintes da embalagem ao alimento é diretamente dependente de variações de tempo e temperatura de contato, que afetam na solvatação na interface polímero-alimento, na dispersão na matriz alimentícia e na difusão da substância na matriz polimérica (FREIRE et al., 2008). Tanto que, em estudo realizado por Silva et al. (2007), dispendo margarinas em condições de armazenamento acelerada a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, identificou maior migração do simulante utilizado à matriz alimentar.

Sabe-se ainda que, a migração é dependente da substância, quanto maior a concentração de gordura, maior é a migração (LAU & WONG, 2000), com aumento gradativo conforme a elevação do tempo e da temperatura de exposição.

Geralmente, processos de conversão que envolvem alta temperatura podem levar à decomposição térmica dos componentes do plástico (ROSA, 2008) e, ainda, atuam sobre os isômeros *cis* e *trans* em composições de ácidos graxos parcialmente hidrogenados (PAVAN, 2008).

Além destes, outros fatores podem influenciar na migração das substâncias das embalagens para o alimento, como as dimensões dos filmes poliméricos, condições de irradiação, de pressão e de luminosidade (ROSA, 2008).

2.5 MARGARINAS

A Portaria nº 372 de 04 de setembro de 1997, descreve o regulamento técnico de identidade e qualidade de margarina (BRASIL, 1997), no qual entende-se por margarina o produto gorduroso em emulsão estável com leite ou seus constituintes ou derivados, e outros ingredientes, destinados à alimentação humana com cheiro e sabor característico. A gordura láctea, quando presente, não deverá exceder a 3% em massa do teor de lipídeos totais.

Silva et al. (2007) descrevem a margarina como uma emulsão de água em óleo, com alto teor de gordura. Também, é um alimento semilíquido com baixo teor de água e que apresenta comportamento plástico.

De acordo com Pavan (2008), produtos semelhantes à margarina são comercializados atualmente. No ano de 1983 iniciou-se a produção nacional do creme vegetal, constituído de menor teor de gordura, entre 60 a 65%. Na década de 80, um novo produto foi disponibilizado ao mercado, as halvarinas, com teores ainda menores de gordura, 40 a 45%. Conforme previsto nas características físico-químicas, é permitido na margarina, o máximo de 95% de gordura total (BRASIL, 1997).

A criação da margarina partiu da necessidade de um substituto da manteiga às tropas de Napoleão III. Foi inventada pelo químico francês Hippolyte Mège Mouriès, no ano de 1869 (PAVAN, 2008).

As margarinas são provenientes de lipídeos estruturados, os quais são definidos na forma de triacilglicerídeos (TAGs) que foram modificados pela incorporação de novos ácidos graxos, reestruturados para mudar as posições dos ácidos graxos, ou sintetizados para produzir novas TAGs (AKOH, 2002). Visou-se à obtenção de algumas propriedades desejáveis, como o valor calórico reduzido ou ponto de fusão modificado (SILVA et al., 2009).

Sendo aplicada alta tecnologia para produção da margarina, na modificação de seus lipídeos podem ser empregados os métodos de hidrogenação ou interesterificação.

A interesterificação de misturas entre gorduras sólidas e óleos vegetais pode formar produtos com excelentes características (KARABULUT, 2004). Conforme Noor et al. (2002) a interesterificação é atualmente o processo mais

importante para a modificação físico-química de óleos e gorduras, dessa forma, a distribuição original de ácidos graxos nos triacilgliceróis não é ao acaso (SILVA et al., 2006a).

O uso da interesterificação é amplamente empregado para alteração das características de óleos e gorduras, ainda que seu precursor tenha sido a hidrogenação.

O processo de hidrogenação dos ácidos graxos poli-insaturados, quando parcial, é o responsável pela geração da maior parte das gorduras *trans* consumidas (GAGLIARDI et al., 2009 *apud* ECKEL, 2007).

Conforme Martin et al. (2007), a alteração na estrutura dos ácidos graxos para a configuração denominada *trans* pode afetar vários processos fisiológicos do humano e influenciar na função e metabolismo dos ácidos graxos, como por exemplo, na incorporação dos fosfolipídeos e sua transformação em prostaglandinas. No entanto, o principal efeito da ingestão de ácidos graxos *trans* condiz com o aumento das LDL (*Low-density lipoprotein*), impulsionando o risco do aparecimento de doenças cardiovasculares, dentre outras complicações à saúde (SOUZA, 2010).

Desta forma, no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA, estabeleceu a partir da Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003, o regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados, especificando a necessidade de declarar nos rótulos a presença e os teores de isômeros *trans* (ANVISA, 2003).

2.6 MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Para detecção e quantificação de substâncias, as pesquisas contam com métodos analíticos amplamente empregados. Incluem-se nestes, desde a detecção qualitativa através de reações colorimétricas até métodos semiquantitativos e quantitativos, como espectrofotometria, voltametria, polarografia e métodos cromatográficos, tais como cromatografia em camada delgada - CCD, de permeação em gel - CPG, em fase gasosa - CG, líquida de alta eficiência - CLAE e eletroforese capilar - CE (TAKEMOTO et al., 2009).

Métodos cromatográficos há mais de um século são utilizados em estudos físico-químicos para separação de componentes de uma mistura, sendo comumente adotados CG e CLAE.

Apesar da instrumentação sofisticada necessária em técnicas cromatográficas, estas são as mais eficientes na separação das diferentes espécies, sendo, portanto, amplamente empregadas (CAMPOS & GRINBERG, 2001).

A eficiência da extração dos analitos de interesse de uma matriz varia de acordo com o tratamento dado à amostra (FREIRE et al., 2008). A amostra pode ser concentrada por técnicas de extração em fase sólida ou fase líquida-líquida, com o intuito de alcançar os níveis necessários para quantificação desses contaminantes (SOUZA et al., 2012).

A literatura descreve para CLAE, em maior frequência, o uso de eluição por gradiente, sendo a fase reversa constituída por metanol e acetonitrila, referenciada por Takemoto et al. (2009). Para adoção dos reagentes, consideram-se, principalmente, as características físico-químicas do analito em questão.

2.7 MODELAGEM MATEMÁTICA

O desenvolvimento de ensaios de migração específica são analiticamente complexos, muito fastidiosos e dependem muito tempo. Por estas razões, os métodos de determinação de várias substâncias ainda não foram otimizados, em especial aos gêneros alimentícios (SILVA et al., 2006b).

Ainda que a legislação permita a aplicação de simuladores de alimentos, a melhor abordagem é a realização de ensaios de migração com matrizes alimentares reais. Para otimização dos processos, o modelo matemático vem a substituir muitos ensaios de migração e subsidiar a garantia à segurança dos alimentos, bem como a eficácia dos materiais de barreira funcionais (HELMOROTH & DEKKER, 2002).

Modelagem matemática, portanto, é um método empregado para descrever ou projetar algum outro sistema com propósito específico (LESH,

2010) e compreendido como uma análise preditiva com aproximação alternativa (HELMROTH & DEKKER, 2002).

No modelamento matemático há diversas grandezas físicas e químicas envolvidas, características dos meios materiais onde se processam as difusões ou das substâncias migrantes. Para sua execução, os cálculos computacionais simulam o experimento real, tornando-o mais rápido e barato, sugerindo resultados mesmo àqueles que são inviáveis (ROSA, 2008).

Rosa (2008) ainda explica que para a resolução da equação diferencial que descreve o fenômeno, há de se fixar uma condição inicial, além das condições de contorno. O limite do sistema pode ser definido a partir das características da estrutura do material e seu preenchimento, expressos em função da geometria e da densidade dos materiais envolvidos, podendo ser a massa uma unidade de medida para perfis de concentração.

Apesar dos resultados dos modelos matemáticos serem seguros e confiáveis somente após validados experimentalmente, os mesmos possibilitam a estimativa da concentração de migrantes para sistemas novos ou desconhecidos, a partir de sistemas conhecidos ou semelhantes, desde que certificados e assegurados (ROSA, 2008; HELMROTH & DEKKER, 2002).

A identificação de possíveis reações que tenham ocorrido no produto, bem como a sua ordem e a interpretação do fenômeno físico decorrente da migração, são fatores que colaboram para a definição do método a ser empregado na modelagem matemática, tal que confira maior exatidão e precisão dos resultados obtidos.

Para o equacionamento, determinam-se dentre outras variáveis a densidade de pontos próximos à interface embalagem-alimento, que tendem a variar conforme a concentração e o coeficiente de difusão do possível migrante, que, se assumida como constante, simplifica o estudo.

A simulação numérica é amplamente utilizada para explicar fenômenos de transporte em alimentos, fundamentando-se nos princípios dos coeficientes convectivos e de difusividade.

Migrações de embalagens determinadas a partir de simuladores de alimentos são abordados em estudos desenvolvidos por Helmroth & Dekker (2002), Silva et al. (2007) e Shahbazikhah et al. (2011). Coltro & Machado (2011)

desenvolveram o estudo da migração específica de antioxidante de embalagens plásticas para alimentos.

2.8 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Transferência de massa é massa em trânsito como resultado de uma diferença de concentrações de uma espécie em uma mistura (INCROPERA, 2007).

O fenômeno de transferência de massa ocorre através de uma substância que se move do seio de uma fase para a interface entre fases, ou vice-versa (DECKWER, 1992). É compreendida, não tão somente por uma parte integral, mas considerada também essencial à química e aos processos industriais, sejam processos de separação ou purificação, por exemplo, associados igualmente a sistemas de reações químicas com ou sem catalisador (PEREIRA, 2010).

A transferência de massa pode ocorrer devido a diferentes mecanismos, por difusão ou convecção. Do ponto de vista das origens físicas e das equações de taxa governantes, há fortes analogias entre processos de transferência de calor e de massa por difusão (INCROPERA, 2007). Ao último, implica-se a existência de gradientes de concentração, também conhecidos por “potencial motriz” para a transferência de calor (PEREIRA, 2010).

Acordando a similaridade dos processos físicos, faz-se a comparação entre o equacionamento da Lei de Fourier (Eq. 1) e da segunda lei de Fick (Eq. 2), tomando-se as definições das propriedades de transporte, da condutividade térmica e do coeficiente de difusão binária ou difusividade mássica, D_{ab} (INCROPERA, 2007).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{eff} \nabla^2 C \quad (2)$$

Sendo:

∂T = o diferencial de temperatura (K);

∂t = o diferencial de tempo (s);

k = o coeficiente de difusividade ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

∇^2 = o vetor gradiente (m);

T = a temperatura (K);

∂C = o diferencial de concentração ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

D_{eff} = a difusividade efetiva ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

C = a concentração ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Migração de um material plástico para gêneros alimentícios, em geral, obedecem à lei da difusão de Fick (SILVA et al., 2006b).

A partir do gradiente de concentração, observa-se uma nítida relação entre causa e efeito. Para a causa: diferença de concentração do soluto existe o efeito da transferência de massa. A diferença de concentração do soluto, enquanto causa, traduz-se em “força motriz”, necessária ao movimento da espécie considerada de uma região a outra (CREMASCO, 1998).

É, portanto, aceitável a colocação de Fregolente e colaboradores (2004) referindo-se a processos térmicos, que afirmam que o conhecimento das propriedades térmicas efetivas é de grande importância para o projeto, simulação, análise, otimização e controle de processos não isotérmicos. Complementam ainda que, do ponto de vista térmico, a simulação de modelos heterogêneos, ou misturas, depende do conhecimento de parâmetros térmicos elementares, tal como o coeficiente de transferência de calor.

Processos por difusão molecular podem ser adotados igualmente, respeitando a influência das diferenças (gradientes) de concentrações, havendo deslocamento espontâneo de zonas de maior concentração às zonas de menor concentração, como expresso na segunda lei de Fick (PEREIRA, 2010). Benitez (2009) reafirma a tendência do sistema no sentido do equilíbrio, minimizando diferenças de concentração.

O coeficiente de difusão é um valor que mede a facilidade com que um soluto se movimenta em determinado solvente e depende basicamente de três fatores, do tamanho e da forma do soluto, da viscosidade do solvente e da temperatura.

A difusividade mássica (D_{ab}), por sua vez, é uma das grandezas que caracterizam a transferência de massa e pode ser estimada frente a condições diferentes àquelas apresentadas em dados disponíveis, sendo necessária a discussão detalhada dos tratamentos teóricos adotados e comparações de suas previsões com dados experimentais (INCROPERA, 2007). A grosso modo, pode ser entendida como a velocidade com a qual uma espécie difunde na outra.

Ainda que não considerado neste estudo, a transferência de massa por convecção diz respeito ao transporte de matéria que ocorre devido ao descolamento do fluido no qual o componente de interesse encontra-se dissolvido. Este mecanismo origina fluxos de transferência com várias ordens de grandeza, superiores aos obtidos por difusão molecular (FERREIRA, 2009).

Ferreira (2009) acentua que, na prática, é impossível dissociar ambos os processos quando ocorrem em simultâneo, pelo que é desejável obter uma expressão para a taxa de transferência de massa que seja aplicável a esta situação.

Em virtude da complexidade do equacionamento e definição dos fenômenos envolvidos em um determinado sistema, há de se realizar considerações.

Estando o estudo voltado ao processo de transferência de massa por difusão, e sendo este correlacionado ao fluxo difusivo expresso através da segunda lei de Fick, desprezando a indução do movimento global do fluido pelo componente convectivo, assume-se uma aproximação de um meio estacionário, fortalecido pela difusão de pequena quantidade do componente A no interior de uma espécie B estagnada (INCROPERA, 2007).

De acordo com Incropera (2007) é permissível a aproximação de meios estacionários às situações em que ocorre difusão de um gás diluído ou um líquido no interior de um meio hospedeiro líquido estagnado ou sólido, sendo, portanto, válida a igualdade entre fluxo mássico (Eq. 3) e molar (Eq. 4) e a analogia entre a transferência de calor por condução e a transferência de massa por difusão.

$$j_a^* = -\rho D_{ab} \nabla m_a \quad (3)$$

$$J_a^* = -C_a D_{ab} \nabla x_a \quad (4)$$

Sendo:

j_a^* = o fluxo mássico ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$);

ρ = a densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

D_{ab} = a difusividade mássica ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

∇m_a = o gradiente mássico (kg)

J_a^* = o fluxo molar ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$)

C_a = a concentração da substância a ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

∇x_a = o gradiente molar (mol)

Da mesma forma, atribui-se ao sistema a conservação de espécies, assim como na conservação de energia por meio da primeira lei da Termodinâmica, um volume de controle no qual, expresso em termos de taxas, explica o movimento do fluido através da superfície, onde:

$$\dot{M}_{a,ent} - \dot{M}_{a,sai} \pm \dot{M}_{a,g} = \frac{dM_a}{dt} = \dot{M}_{a,ac} \quad (5)$$

Sendo:

$\dot{M}_{a,ent}$ = a taxa da substância a que entra no volume de controle

$\dot{M}_{a,sai}$ = a taxa da substância a que sai do volume de controle

$\dot{M}_{a,g}$ = a taxa da substância a que é gerada ou consumida no volume de controle

$\dot{M}_{a,ac}$ = a taxa da substância a que é acumulada no volume de controle

A equação (5) também é conhecida por Equação da Continuidade.

Conforme proposto por Incropera (2007), a equação da continuidade pode ser distribuída de acordo com a concentração da espécie, sendo a difusividade determinada a partir da segunda lei de Fick, permitindo a existência do gradiente de concentração em qualquer ponto do meio, nas diferentes direções e coordenadas, visto definição diferencial do volume de controle.

A equação (6) expressa a forma geral da segunda lei de Fick para coordenadas cartesianas.

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial C_a}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_a}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) = D_{ab} \left(\frac{\partial^2 C_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_a}{\partial z^2} \right) + \dot{R}_a \quad (6)$$

Doravante a interpretação dos fenômenos físicos envolvidos e as possíveis simplificações a serem realizadas, condições iniciais e condições de contorno são adotadas ao longo do equacionamento. Elas tendem a aproximar a simulação numérica aos resultados experimentais. Tendo por base a progressão da concentração ao longo do tempo, temperatura ou em uma distância x , permitem-se algumas equivalências em termos de fração mássica ou molar.

Assume-se, por exemplo, concentração inicial na superfície constante, onde para $x_a(0,t)=C_{a,i}$, ou ainda, $C_a D_{ab} \frac{\partial x_a}{\partial x} |_{x=0} = J_a^*$, sendo esta a segunda lei de Fick, aplicada como condição de contorno, onde J_a^* é o fluxo molar da espécie constante (INCROPERA, 2007).

Outra admissão a ser aplicada, diz respeito à inexistência de reações homogêneas, em que D_{ab} e C_a são constantes ao longo da coordenada, além da transferência de massa unidimensionalmente na direção x . Da mesma forma, a difusão transiente compreende a diferença de concentração do componente A por meio do componente B estacionário em determinado tempo, variando conforme a geometria e as condições de superfície.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O estudo foi realizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR Câmpus Medianeira, com o acondicionamento de embalagens de duas marcas de margarina distintas, identificadas por marca 1 (M1) e marca 2 (M2) respectivamente, submetidas a ensaios de migração dispostas em temperatura ambiente em incubadora tipo B.O.D CIENLAB, e em temperatura de refrigeração em geladeira ELETROLUX - FROST FREE modelo DF50 CELEBRATE, sendo estas identificadas por condição 1 (C1) e condição 2 (C2), respectivamente.

Os ensaios ocorreram a partir do tempo de 52 dias de armazenamento, seguidos intervalos médios de 15 dias para as quatro amostragens coletadas, identificados numericamente a partir da terceira fase de acondicionamento.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Condições de Armazenamento

As margarinas foram adquiridas em comércio local, onde estavam armazenadas sob refrigeração. Tendo em vista o acompanhamento da migração de possíveis contaminantes que não pertençam originalmente à matriz alimentar, as amostras foram armazenadas a 27 °C (C1) e 7 °C (C2), tomando por base a influência da temperatura no perfil de migração.

O intuito foi estimar situações reais vinculadas ao armazenamento de produtos perecíveis.

3.2.2 Preparo das amostras

Foram realizadas quatro amostragens das margarinas, que apresentaram massas diferenciadas a cada extração. Na tabela 2 estão dispostas as massas empregadas de acordo com os dias de armazenamento, temperatura de armazenamento e codificação adotada.

Tabela 2 - Massa das amostras coletadas para cada marca de margarina, nos diferentes dias de armazenamento e diferentes temperaturas

Marca	Armazenamento (dias)	Temperatura (°C)	Amostra	Massa (g)
1	52	27	M13C1	36,651
		7	M13C2	32,383
	66	27	M14C1	32,673
		7	M14C2	29,744
	83	27	M15C1	36,156
		7	M15C2	34,701
	92	27	M16C1	34,652
		7	M16C2	30,684
2	52	27	M23C1	29,578
		7	M23C2	30,741
	66	27	M24C1	34,379
		7	M24C2	33,239
	83	27	M25C1	27,071
		7	M25C2	36,010
	92	27	M26C1	31,781
		7	M26C2	30,024

O método de extração do conteúdo lipídico utilizado foi o de Soxhlet, conforme IUPAC 1.122, com o uso do equipamento extrator de óleos e graxas MA 491/6 MARCONI.

As amostras foram transferidas da embalagem da margarina para cartuchos de celulose, pesadas em balança analítica e dispostas no equipamento Soxhlet a 70 °C por 150 minutos. Utilizou-se 500 mL de solvente extrator etanol 99,5° GL para cada massa específica. Após resfriadas e armazenadas a baixas temperaturas por um dia, formou-se um sobrenadante

gorduroso o qual foi separado com pipeta graduada de 20 mL da fase etanólica, sendo esta a fase de interesse.

O extrato etanólico foi transferido para frasco âmbar, de modo que as amostras não sofressem degradação ou contaminação até a realização da análise cromatográfica. Permaneceram refrigeradas a 7 °C durante quatro meses, para que ocorresse a sedimentação dos triacilglicerídeos ainda presentes no extrato etanólico, permitindo maior separação das fases.

A figura 2 apresenta um desenho esquemático das etapas de preparo das amostras para a realização da extração do conteúdo lipídico da margarina em Soxhlet e armazenamento do extrato etanólico.

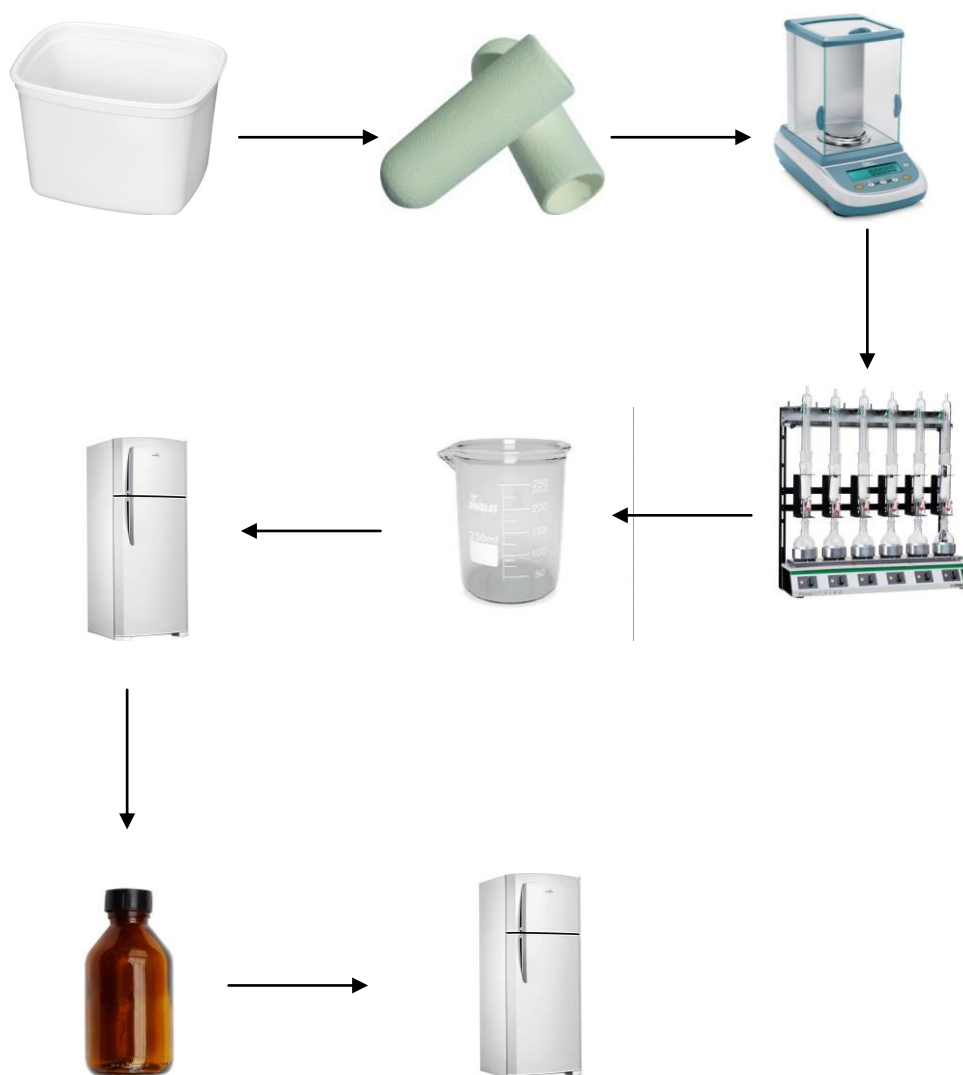


Figura 2 – Esquema das etapas de preparo das amostras para extração em Soxhlet e armazenamento do extrato etanólico
Fonte: Autora (2015)

3.2.3 Separações cromatográficas

Realizado o preparo, as amostras foram inicialmente encaminhadas ao Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo. Seguiu-se metodologia proposta por Marthe e colaboradores (2010), os quais sugeriram otimização na determinação de piretróides em manteiga. Sendo o analito um extrato etanólico de margarina, este se mostrou solúvel em diclorometano, em função de sua polaridade.

As análises foram realizadas em CG-MS-QP5050 – Shimadzu, equipado com coluna apolar- BPX5 (5% phenyl polysilphenylene siloxane) de 30 m. Empregou-se a programação de temperatura para aquecimento do forno inicial de 250 °C com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ até 280 °C, permanecendo durante 4 minutos nesta temperatura.

O gás de arraste foi o nitrogênio a 1,2 mL·min⁻¹ e o volume injetado foi igual a 1 µL, com divisão de fluxo 1:5.

Por sua vez, no sistema de CLAE foi empregado cromatógrafo líquido Waters™ 600 Pump acoplado ao detector Ultravioleta - Visível com arranjo de diodos (UV-Vis DAD). Na análise foi adotada coluna XTerra® C18 5 µm (4,6 x 250 mm). O fluxo foi mantido em 1,0 mL·min⁻¹, à temperatura de 30°C em modo de eluição gradiente, de acordo com estudo proposto por Silva et al. (2007), apresentado na tabela 3.

Tabela 3 - Gradientes para fase móvel ACN:H₂O

Acetonitrila (%)	Água (%)	Tempo (min)	Fluxo (mL min⁻¹)
65	35	0-2	1
100	0	2-15	1
65	35	15-20	1

Fonte: Autora (2015)

3.2.4 Considerações da Modelagem Matemática

a) Difusividade mássica líquido-gasosa

Sendo a margarina o meio difusivo, e assumindo esta no estado líquido, conforme suas propriedades físicas, admitiu-se a difusividade mássica no líquido.

Considerou-se também, os compostos migrantes no estado físico gasoso.

Tais admissões permitiram a aproximação da simulação aos meios estacionários.

b) Difusividade em coordenadas cartesianas

De acordo com as embalagens coletadas, e analisando sua geometria, decidiu-se coerente o uso da difusividade em coordenadas cartesianas.

Esta consideração teve por intuito a maior simplificação e aproximação dos dados compilados empiricamente aos propostos através da simulação numérica.

c) Coeficiente de difusão constante em relação à concentração

Admitiu-se o coeficiente de difusão, D_{ab} , constante em relação à concentração do migrante, desprezando variabilidade em função do tempo e da direção do movimento difusivo.

d) Perfil de concentração do contaminante em função do tempo

Conforme proposto, o estudo baseou-se no gradiente de concentração ao longo de tempo de armazenamento das amostras de margarina. Portanto, exigiu-se a caracterização da variação do migrante nos quatro estágios analisados.

e) Regime transiente

Enaltecendo a primeira consideração, na qual se admitiu a difusividade líquido-gasosa, chegando assim à aproximação de meios estacionários, atribuiu-se ao sistema de transferência de massa em misturas, o regime transiente.

Associado à difusão de um componente A com diferentes concentrações, migrante em um componente B estacionário, garante-se, da mesma forma, a aproximação aos meios estacionários.

De acordo com esta interpretação, A representa o contaminante, enquanto B representa a margarina.

f) Difusividade unidimensional e transferência de massa simétrica

Objetivando a simplificação do equacionamento matemático, optou-se pela difusividade unidimensional.

Adotou-se desta forma, a migração em x , sendo x o intervalo da superfície da embalagem da margarina amostrada e a transferência de massa simétrica.

g) Sistema sem reação química

Fazendo referência ao regime transiente, admitiu-se que não existem reações químicas no sistema. Esta simplificação permite que a taxa de geração ($\dot{M}_{a,g} = \dot{R}_a$) seja anulada no balanço de massa, disposto na equação da continuidade.

Portanto, o meio é considerado inerte.

h) Resistência externa igual para ambos os solutos

Tratando-se de uma mistura, o sistema considerado apresentou resistência externa igual para ambos os solutos, meio e contaminante.

i) Contração da amostra desprezada

Não foi considerada a contração da amostra ao longo do tempo de acondicionamento e da temperatura aplicada ao sistema.

j) Temperatura e pressão ambiente constante

Para o modelamento matemático, foram admitidas temperatura e pressão ambiente constantes.

k) Condição inicial

Atribuiu-se à simulação numérica, de acordo com os dados experimentais obtidos através dos espectros de massa e do tempo de retenção das substâncias de interesse, no início do acondicionamento, a seguinte condição inicial:

$$C_{a,i}(x,t) = 0 \quad (7)$$

Em que: $C_{a,i}(x,t)$ representa a concentração da substância a; x representa a concentração de A no espaço compreendido entre a superfície da embalagem até o limite amostrado para análise ($x = 10$ mm), considerando a concentração de A homogênea ao longo deste espaço; t representa o tempo do acondicionamento no qual as amostras foram coletadas, conforme tabela 2.

Admitindo-se a presença nula de A ao longo do espaço x , para o tempo igual a zero, representado pela aquisição das margarinas, tem-se a equação 8.

$$C_{a,i}(10,0) = 0 \quad (8)$$

Os resultados foram interpretados e as concentrações permaneceram em função das fases de acondicionamento, para as duas temperaturas, na segunda lei de Fick.

A definição da difusividade mássica, D_{ab} , foi realizada a partir da aplicação da Equação de *Arrhenius*, a qual considera os efeitos da temperatura no cálculo do coeficiente de difusão, conforme equação 9.

$$D_{AB} = D_{\infty} e^{-\frac{E_{at}}{kT}} \quad (9)$$

Sendo:

D_{ab} = representa o coeficiente de difusividade do contaminante no produto ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

D_{∞} = é o coeficiente de difusão quando $T \rightarrow \infty$ (depende do material) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

E_{at} = é a energia de ativação (depende do material) em que R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

K = é a constante de Boltzmann ($\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$);

T = é a temperatura (K).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras mostraram-se adequadas à realização das análises com base na metodologia desenvolvida, que frente às necessidades apresentadas e às características dos analitos em questão, viu-se inovadora.

Comumente conhecido por seu alto grau de polaridade, o etanol é uma substância com perfil anfipático, ou seja, é capaz de se solubilizar tanto em compostos polares (hidrofílica), quanto apolares (hidrofóbica).

Visto a margarina possuir em sua composição 80% de triacilglicerídeos, moléculas apolares com grandes cadeias carbônicas, buscou-se por um solvente extrator que correspondesse às particularidades dos prováveis compostos a serem identificados.

A figura 3 apresenta a estrutura espacial do etanol.

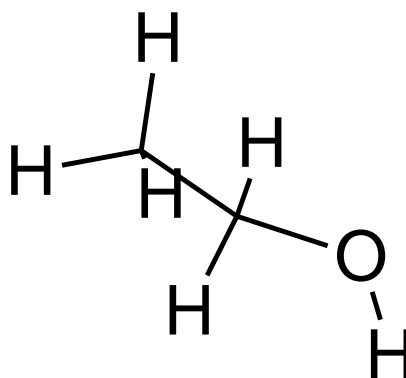


Figura 3 – Estrutura espacial do etanol
Fonte: Autora (2015)

Nota-se que, a pequena cadeia carbônica tem caracteristicamente o potencial de interação através das forças de London, enquanto a hidroxila possui forte atração intermolecular por meio das forças de ponte de hidrogênio.

Esta especificidade do composto permite que haja miscibilidade, ainda que ponderada, com as cadeias dos triacilglicerídeos (Figura 4), sem que, no entanto, ambas se solubilizem. Por sua vez, a polaridade apresentada, torna possível a diluição de aditivos (Figura 5) geralmente empregados na embalagem em estudo, com características ligeiramente polares.

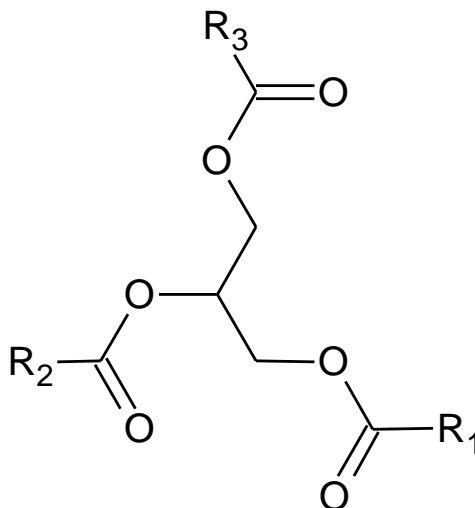


Figura 4 - Estrutura espacial do triacilglicerídeo
Fonte: Autora (2015)

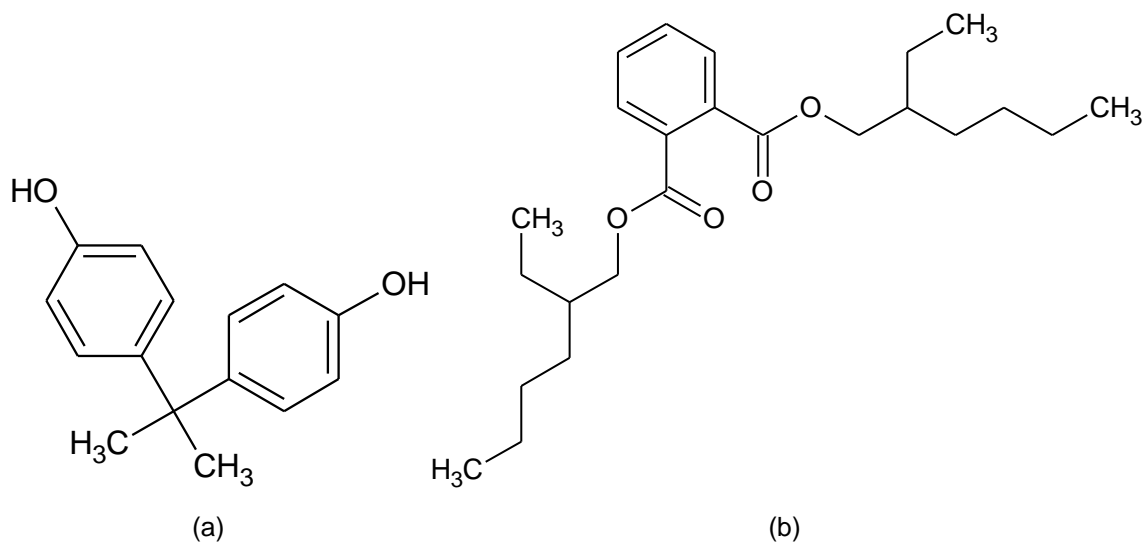


Figura 5 - Estrutura espacial do BPA (a) e do DEHP (b)
Fonte: Autora (2015)

Assim, sua aplicação à extração em equipamento extrator Soxhlet, permitiu a separação requerida dos compostos. O equipamento foi determinado

com base em metodologia adotada para alimentos, afim da extração de conteúdo lipídico.

Apesar do emprego de alto volume de solvente, o método de refluxo de solvente em processo intermitente, levou ao contato homogêneo com a amostra, sendo a temperatura um catalisador à eficiência da extração.

O processo de sedimentação dos compostos graxos ocorrido durante o período de quatro meses mostrou-se fundamental para a qualidade do analito na análise cromatográfica.

4.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As amostras injetadas em CG-MS não apresentaram resultados satisfatórios, sendo parte da amostra degradada no equipamento. A degradação ocorreu pelo emprego de altas temperaturas, condição que, em contato com o extrato etanólico com presença remanescente de fragmentos de lípideos, gerou o cromatograma apresentado na figura 6.

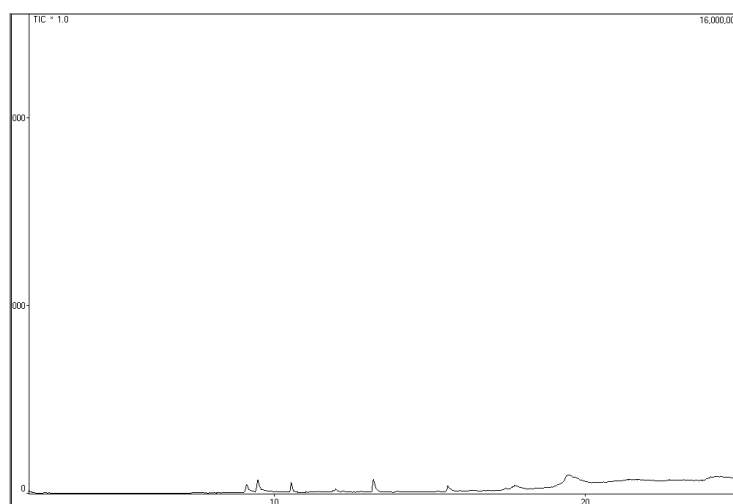


Figura 6 - Cromatograma gerado em CG-MS da amostra etanólica M26C2
Fonte: Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo (2015)

Como observado, o cromatograma não permitiu a identificação das substâncias, havendo quantidade significativa de compostos graxos, notada através dos picos gerados especialmente após os 10 minutos de corrida. É característico da cromatografia gasosa que, as substâncias apolares com grande cadeia carbônica se apresentem com maior tempo de retenção.

A presença de triacilglicerídeo é decorrente da sua lenta sedimentação, mostrando que a separação não foi suficiente no período em que a análise foi realizada, ao término dos 92 dias de armazenamento. Ainda, as amostras não apresentaram dissolução em acetona, somente em diclorometano, sendo visível também, a formação de duas fases.

A análise cromatográfica em CLAE UV-Vis foi realizada para uma das amostras, codificada M26C2, em comprimento de onda de 230 nm, tendo propósito experimental. As condições aplicadas mostraram-se adequadas, uma vez que foram separados 30 componentes do extrato etanólico, incluído as substâncias migratórias da embalagem de polipropileno à margarina.

A figura 7 apresenta o cromatograma gerado a partir da injeção da amostra.

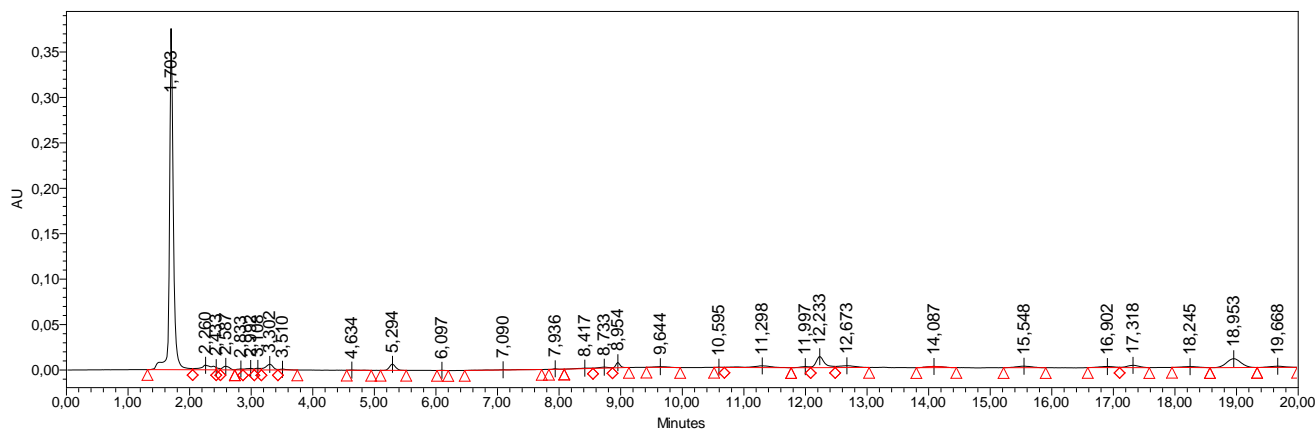


Figura 7 - Cromatograma gerado em CLAE para a amostra M26C2, com 92 dias de armazenamento a 7°C em comprimento de onda de 230 nm

Além do cromatograma, gerou-se a tabela 4, na qual são apresentados os tempos de retenção e a absorção máxima para cada uma das substâncias.

Tabela 4 - Substâncias identificadas de acordo com tempo de retenção e absorção máxima para comprimento de onda de 230 nm

Substância	Tempo de retenção (min)	Absorção máxima (nm)
1	1,703	251,2
2	2,260	210,0
3	2,433	215,9
4	2,587	367,3
5	2,833	368,5
6	2,992	226,5
7	3,108	368,5
8	3,302	210,0
9	3,510	232,3
10	4,634	210,0
11	5,294	251,2
12	6,097	210,0
13	7,090	242,9
14	7,936	210,0
15	8,417	227,6
16	8,733	225,3
17	8,954	210,0
18	9,644	240,6
19	10,595	212,4
20	11,298	241,8
21	11,997	210,0
22	12,233	210,0
23	12,673	240,6
24	14,087	239,4
25	15,548	238,2
26	16,902	240,6
27	17,318	210,0
28	18,245	240,6
29	18,953	210,0
30	19,668	240,6

Ainda, cada composto originou um espectro em UV-Vis, demonstrados individualmente no apêndice A.

Tendo em vista os resultados apresentados, observou-se concordância da substância número 15, com respectivos dados de tempo de retenção (8,417 minutos) e absorção máxima (227,6 nm), em condições semelhantes, para antioxidante comumente adicionado às embalagens de polipropileno.

O estudo desenvolvido por Leandro (2006) identificou em varredura de uma solução padrão diluída de BPA de 200 a 400 nm em espectrofotômetro, a absorção máxima em UV-Vis no comprimento de onda de 228 nm, com tempo de retenção identificado em CLAE UV-Vis de 7,6 minutos.

Quando comparado aos valores encontrados para a substância 15, verifica-se alta proximidade dos dados. A pequena diferença está relacionada ao fluxo empregado na análise cromatográfica. O presente estudo usou quantidades acetonitrila:água igual a 65:35 inicialmente, enquanto Leandro (2006) adotou fluxo de 50:50. Assim, na primeira eluição houve a tendência de maior tempo de retenção das substâncias à parede da coluna cromatográfica, permitindo a saída de compostos de polaridade pouco inferior, na sequência.

A figura 8 traz o espectro gerado pela substância número 15.

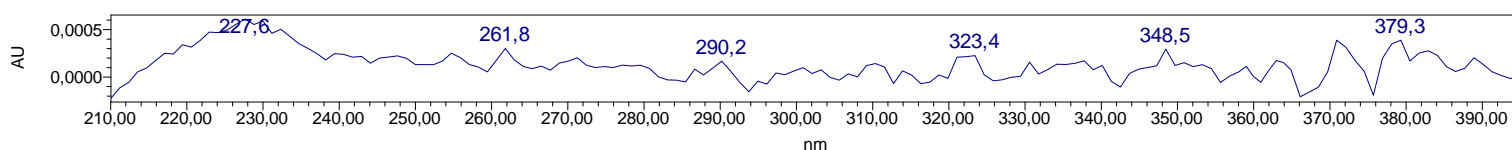


Figura 8 - Espectros UV-Vis gerado para a substância 15 em comprimento de onda de 230 nm

Da mesma forma, Ioan e colaboradores (2007), descrevem a faixa de absorção máxima ótima para o BPA entre 220-230 nm. García (2005) e López e colaboradores (2000), relataram comprimento de onda ideal para detecção UV-Vis acoplado ao CLAE de 225 nm.

Suposta a identificação de BPA na amostra, a figura 9 traz o espectro UV-Vis do padrão da substância em estudo desenvolvido por Leandro (2006).

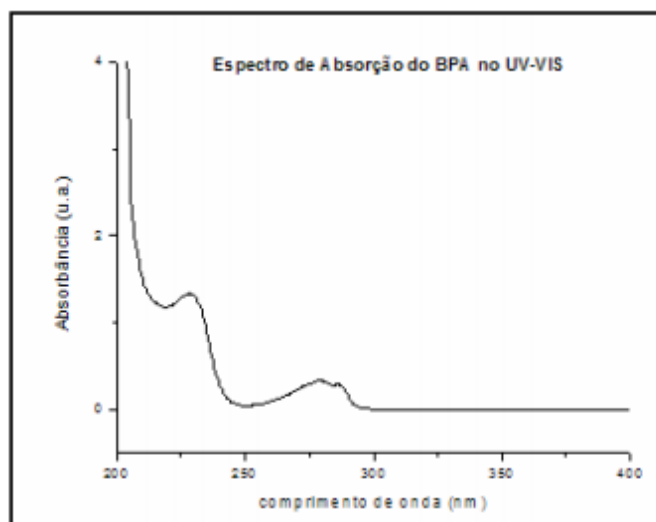


Figura 9 - Espectros UV-Vis de padrão BPA

Fonte: Leandro (2006)

Apesar dos espectros possuírem alongamentos de pico diferenciados, há de se salientar que, raramente analitos apresentarão semelhança pontual com seus padrões, ainda que nas mesmas condições de análise.

O cromatograma apresentado na figura 10 descreve a identificação das substâncias ao longo de 2 a 10 minutos de modo que fosse permitida a ampliação da escala e a observação dos picos.

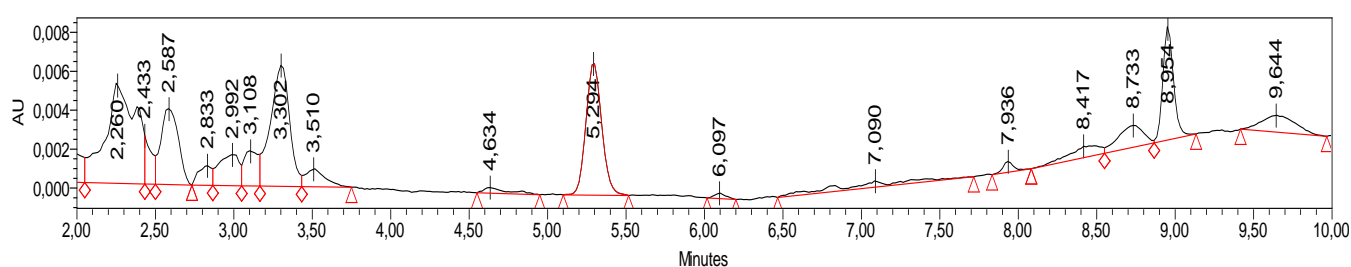


Figura 10 - Cromatograma gerado em CLAE para a amostra M26C2, com 92 dias de armazenamento a 7°C em comprimento de onda de 230 nm, no intervalo de tempo de 2 a 10 minutos

Na figura 10 verificou-se a presença de picos próximos ao identificado para o BPA, sugerindo isômeros do plastificante, também notados no estudo de García (2005) como migrante em alimentos.

Objetivando a rastreabilidade de novas substâncias conhecidas e descritas em literatura, adotou-se novo comprimento de onda, igual a 270 nm. A figura 11 traz o cromatograma gerado.

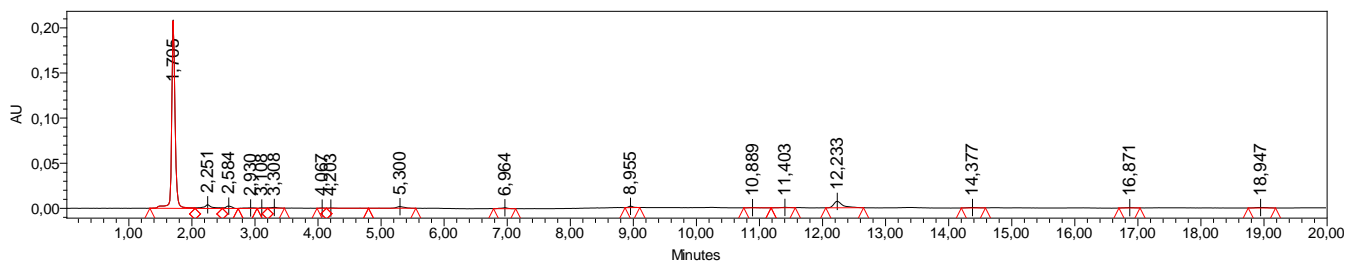


Figura 11 - Cromatograma gerado em CLAE para a amostra M26C2, com 92 dias de armazenamento a 7°C em comprimento de onda de 270 nm

Assim como na figura 7, o cromatograma a 270 nm apresentou pico acentuado no tempo de 1,706 minutos, correspondendo possivelmente à identificação do composto etanólico. Conceitualmente, no CLAE substâncias com forte polaridade tendem a sair em menor tempo de retenção.

Ademais, identificou-se a presença de 16 substâncias, descritas na tabela 5.

Na tabela 5, observou-se a similaridade dos picos e seus tempos de retenção para as substâncias 7 e 10, condizendo a 273,6 nm e 274,8 nm, aos 4,067 minutos e 6,964 minutos, respectivamente. Realizando análise pontual dos espectros UV-Vis obtidos a partir de todas as substâncias, contidos no apêndice 2, a repetitividade do pico em 273,6 aos 4,067 minutos foi identificada.

Na figura 12 estão descritos os espectros UV-Vis para as determinadas substâncias.

Tabela 5 - Substâncias identificadas de acordo com tempo de retenção e absorção máxima para comprimento de onda de 270 nm

Substância	Tempo de retenção (min)	Absorção máxima (nm)
1	1,705	251,2
2	2,251	210,0
3	2,584	367,3
4	2,930	368,5
5	3,108	368,5
6	3,308	210,0
7	4,067	273,6
8	4,203	369,7
9	5,300	251,2
10	6,964	274,8
11	8,955	210,0
12	10,889	259,4
13	11,403	239,4
14	12,333	210,0
15	14,377	270,1
16	16,871	240,6

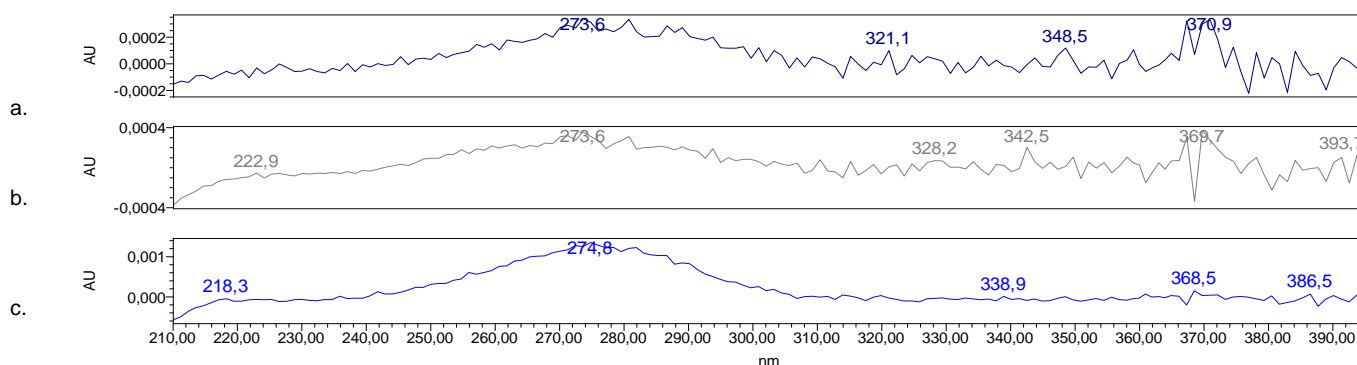


Figura 12 - Espectros UV-Vis gerados para as substâncias 7 (a), 8 (b) e 10 (c), respectivamente, em comprimento de onda de 270 nm

A assertividade dos dados apresentados na figura 10 (a) e (b), assim como a similaridade a (c), sugeriram que os picos são relacionados a uma mesma substância.

Investigado a possível substância a ser identificada e comparando com dados apresentados em literatura, sugeriu-se que esta seria do DEHP.

Ainda que escassos, alguns estudos relatam a absorbância máxima do DEHP. Chen e colaboradores (2014), utilizando a metodologia de UV-Vis,

descreveram espectros com banda de absorção de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de DEHP dissolvido em metanol em 275 nm. A figura 13 apresenta o espectro gerado para o DEHP dissolvido e demais soluções de interesse dos autores.

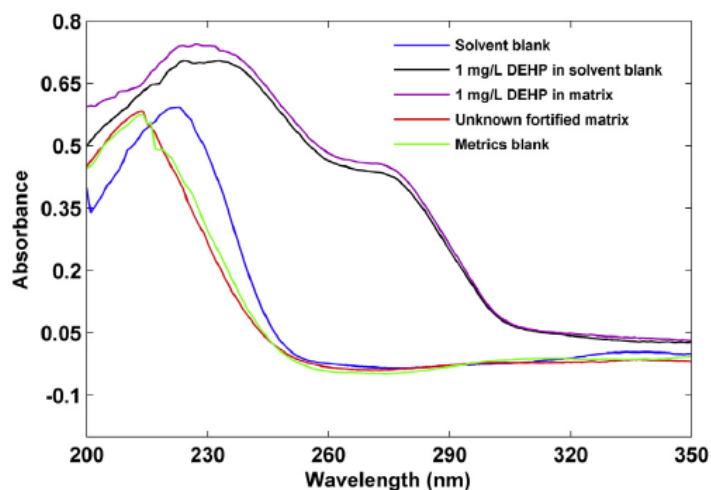


Figura 13 - Espectro UV-Vis do DEHP dissolvido em metanol a 275 nm
Fonte: Chen et al (2014)

Aignasse e colaboradores (1995) apontaram como técnica para determinação de agentes plastificantes, a CLAE e empregaram absorvância de UV-Vis em 270 nm para detecção de DEHP.

Ambos estudos dispuseram de fases de eluição distintas aos empregados no presente trabalho, o que, leva a tempos de retenção distintos. No entanto, o espectro de absorção no UV-Vis mostra a absorção máxima na mesma região que a citada pelos autores. Ainda que fossem reproduzidas as técnicas cromatográficas de forma idêntica, poderia haver diferenças em função do tipo de extração, uma vez que não há registros em literatura do método adotado neste trabalho.

Para garantia da identificação do BPA e do DEHP, são necessárias corridas em CLAE nas mesmas condições cromatográficas para seus padrões. A quantificação dos contaminantes também depende de tal análise. Pré – concentrações das amostras no solvente extrator, em rota evaporador, permitiria a formação de picos mais intensos nos cromatogramas, facilitando a interpretação e identificação dos compostos.

As 15 amostras pendentes poderão sugerir a migração de diferentes contaminantes à margarina, levando em consideração a variabilidade de tempo, temperatura e marcas empregadas, assim como a aplicação de novos comprimentos de onda na técnica UV-Vis ou a detecção por espectrometria de massas.

4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

A partir dos resultados obtidos no ensaio cromatográfico, identificaram-se dois plastificantes presentes na amostra de margarina, o BPA e o DEHP. As concentrações para cada um dos estágios não foram quantificadas, e, portanto, a modelagem matemática foi apenas figurada para a situação real proposta.

Na figura 14, é apresentada a embalagem de margarina utilizada no trabalho de pesquisa.

O sistema foi assumido com sendo unidimensional, dada a espessura da embalagem de margarina ser muito menor que a área de contato deste com o alimento em questão (margarina). Assim, o gradiente de concentração foi considerado apenas na direção ortogonal à superfície, como ilustrado na figura 15, que apresenta o esquema da embalagem plástica do produto margarina.



Figura 14 - Embalagem de margarina utilizada no ensaio cromatográfico e na modelagem matemática
Fonte: Google imagens

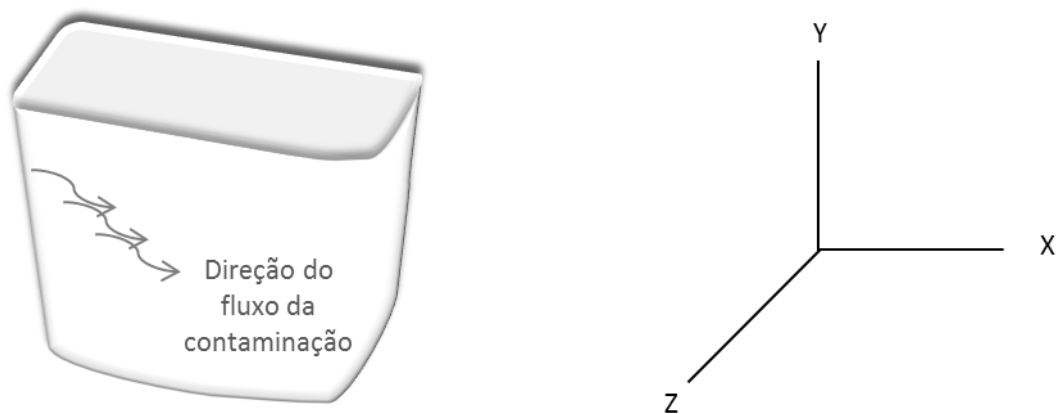


Figura 15 - Ilustração esquemática da embalagem plástica da margarina e direção do fluxo do contaminante no produto

A figura 16 apresenta as fotos do local da embalagem em que foi coletada a amostra para a análise de contaminante.



Figura 16 - Fotos das embalagens plásticas da margarina e do local de coleta da amostra para análise de contaminante no produto

A figura 17 apresenta a ilustração do esquema de migração que possivelmente ocorreu da parede da embalagem para o alimento na área da coleta, apenas na direção x , sugerindo o perfil de concentração inicial, $C_i(x)$, e o perfil de concentração esquemático após um determinado tempo t_k , $C(x, t_k)$.

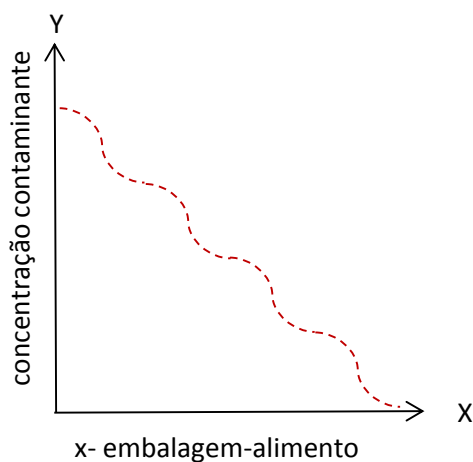


Figura 17 - Ilustração esquemática das dimensões da coleta da amostragem, da concentração inicial de contaminante e da concentração de contaminante depois de um tempo k

De acordo com a figura 17, a área (ou integral da função C) indicada como "contaminante que migrou para o alimento" representa o que é mensurado em um ensaio típico de migração. Esta quantidade varia com o tempo, no que é chamado de "*CINÉTICA DA MIGRAÇÃO*". Um exemplo é mostrado na figura 18.

No ensaio de migração de um contaminante específico a utilização de um modelo matemático é particularmente útil, pois permite uma compreensão mais profunda do processo de difusão e a estimativa da migração dos componentes presentes nas embalagens em muitas outras situações.

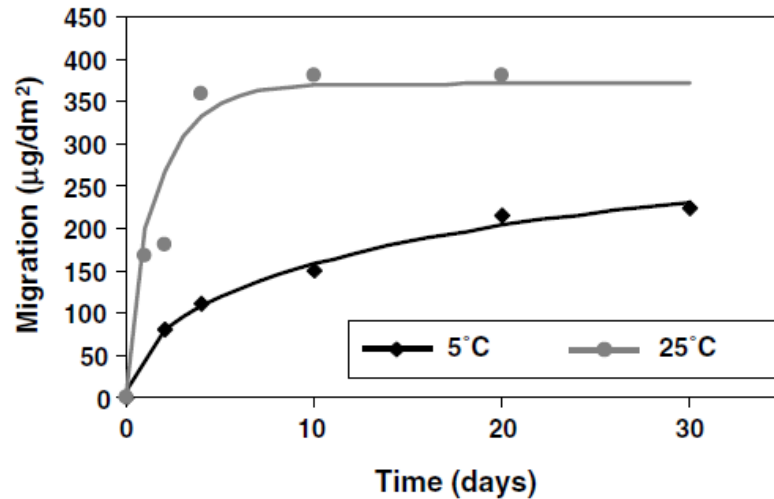


Figura 18 - Exemplo genérico da curva de cinética de migração (quantidade de contaminante migrado em função do tempo) em unidades arbitrárias

Tomando por base as considerações anteriormente realizadas, o modelamento matemático teve início na equação da continuidade.

Reescrevendo a equação 5 do balanço de massa para o volume de controle na margarina temos:

$$\textit{Entra} - \textit{Sai} + \textit{Gerado} - \textit{Consumido} = \textit{Acúmulo} \quad (10)$$

Visto a aplicação da consideração g, têm-se os termos de geração e consumo anulados. Desta maneira:

$$\textit{Entra} - \textit{Sai} = \textit{Acúmulo} \quad (11)$$

Definindo:

A = como o contaminante difundido,

J_A = como o fluxo mássico ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) e

A = como a área amostrada (m^2),

retornando à equação (11) tem-se:

$$\textit{Entra} = \dot{m}_{\textit{entra}} = \textit{fluxo mássico} = J_A \cdot A_x \quad (12)$$

$$\textit{Sai} = \dot{m}_{\textit{sai}} = \textit{fluxo mássico} = J_A A_{x+\Delta x} \quad (13)$$

$$\text{Acúmulo} = \frac{dm}{dt} \quad (14)$$

Sendo:

m = a massa total do volume de controle (contaminante) (kg) e

t = o tempo de acondicionamento (s),

da equação 14 tem-se:

$$m = C_{\text{contaminante}} \cdot m_m \quad (15)$$

Definindo:

m_m = como a massa de margarina (kg) e

$C_{\text{contaminante}}$ = concentração do contaminante ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$),

voltando na equação (14) substitui-se a equação (15), obtendo-se:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d(C_{\text{contaminante}} \cdot m_m)}{dt} \quad (16)$$

Substituindo as equações (12), (13) e (16) na equação (11), tem-se:

$$J_A \cdot A_x - J_A \cdot A_{x+\Delta x} = \frac{d(C_{\text{contaminante}} \cdot m_m)}{dt} \quad (18)$$

Reescrevendo a equação 4, o coeficiente difusivo iguala-se a:

$$J_A = -D_{AB} \cdot \frac{d(C_{\text{contaminante}})}{dx} \quad (19)$$

Substituindo a equação (19) na equação (18) tem-se:

$$-D_{AB} \cdot \frac{d(C_{\text{contaminante}})}{dx} \cdot A_x - -D_{AB} \cdot \frac{d(C_{\text{contaminante}})}{dx} \cdot A_{x+\Delta x} = \frac{d(C_{\text{contaminante}} \cdot m_m)}{dt} \quad (20)$$

Definindo:

$$m_m = \text{massa da margarina} = \rho_{\text{margarina}} V_{\text{margarina}} \quad (21)$$

Em que: $\rho_{\text{margarina}}$ representa a densidade da margarina em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $V_{\text{margarina}}$ representa o volume da margarina em m^3 , determinado segundo a equação 22.

$$\begin{aligned} \rho_{\text{margarina}} &= \text{densidade da margarina} \\ V_{\text{margarina}} &= \text{volume da margarina} = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \end{aligned} \quad (22)$$

Substituindo a equação (22) na equação (21) tem-se:

$$m_m = \text{massa de margarina} = \rho_{\text{margarina}} \cdot V_{\text{margarina}} = \rho_{\text{margarina}} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (23)$$

Substituindo a equação (23) na equação (20) tem-se:

$$\begin{aligned} -D_{AB} \cdot \frac{d(C_{\text{contaminante}})}{dx} \cdot A_x - -D_{AB} \cdot \frac{d(C_{\text{contaminante}})}{dx} \cdot A_{x+\Delta x} \\ = \frac{d(C_{\text{contaminante}} \cdot \rho_{\text{margarina}} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z)}{dt} \end{aligned} \quad (24)$$

Dividindo a equação 24 por Δx , aplicando a definição de derivada e tomando o limite quando $\Delta x \rightarrow 0$, tem-se:

$$\boxed{A_x \cdot D_{AB} \cdot \frac{d^2 C_{\text{contaminante}}}{dx^2} = \rho_{\text{margarina}} \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \frac{dC_{\text{contaminante}}}{dt}} \quad (25)$$

A equação 25 é o modelo matemático que representa a difusividade do contaminante da embalagem da margarina no produto em relação ao tempo de estocagem desta margarina.

Além da dependência espacial, os efeitos da temperatura são incluídos no coeficiente de difusão pela equação de *Arrhenius* (Eq. 9).

Para a continuidade do equacionamento, aplicam-se a condição inicial definida pela equação 7, em $t=0$, e duas condições de contorno, dadas pelas equações (26) e (27):

$$x \rightarrow 0 \quad C_a(x, t) = C_{\text{máximo}} = C_{\text{paredes}} \quad (26)$$

$$x \rightarrow l \quad C_a(x, t) = 0 \quad (27)$$

Como previsto, as condições são dependentes da concentração dos contaminantes, não determinadas neste estudo. Desta forma, a modelagem matemática ficou condicionada aos resultados quantitativos da análise cromatográfica, permanecendo em função das variáveis a serem definidas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES

O estudo da migração de aditivos da embalagem de polipropileno à margarina demonstrou a presença de 30 substâncias contidas no extrato etanólico quando analisado em CLAE com detecção UV-Vis em comprimento de onda de 230 nm. Também, detectou a presença de 16 substâncias quando analisado em comprimento de onda de 270 nm, ambas para a amostra M26C2, mantida durante 92 dias armazenada em temperatura de 7 °C, sugerindo, além dos componentes da matriz, possíveis resíduos migrados da embalagem.

Foi determinada a identificação de BPA e DEHP, respectivamente, através da comparação da absorbância máxima e do tempo de retenção, disponíveis em literatura. O BPA apresentou absorbância ótima em 227,6 nm aos 8,417 minutos, enquanto o DEHP apresentou repetitividade de pico com 273,6 nm aos 4,067 minutos.

A modelagem matemática foi descrita em função das concentrações dos migrantes, a serem definidas através de novas análises cromatográficas, empregando o uso de solução padrão para cada um dos compostos e todas as amostras nas diferentes marcas, temperaturas e tempos de armazenamento.

Para melhor evolução dos resultados cromatográficos, sugere-se a concentração dos extratos etanólicos em rota evaporador, fornecendo dados mais precisos quanto à identificação das substâncias. O método de extração apresentou caráter inovador frente às metodologias comumente empregadas para extração de compostos em conteúdo lipídico. Assim, sugere-se para trabalhos futuros, a validação deste método.

REFERÊNCIAS

AKOH, C. C. **Food lipids**. New York: Marcel Dekker, 2002, 877-908 p.

AIGNASSE, M. F.; PROGNON, P.; STACHOWICZ, M.; GHEYOUCHE, R.; PRADEAU, D. A new simple and rapid HPLC method for determination of DEHP in PVC packaging and releasing studies. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 113, p. 241-246, 1995.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17, de 17 de maio de 2008. Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 março 2008.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 360, de 23 de dezembro de 2003. Regulamento Técnico sobre Rotulagem de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 dezembro 2003.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999. Regulamento Técnico para Disposições Gerais para Embalagens e Equipamentos Plásticos em contato com Alimentos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 20 maio 1999.

ARVANITOYANNIS, Ioannus S.; BOSNEA, Loulouda. Migration of Substances from Food Packaging. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**., v. 44, p. 63, 2004.

AZEVEDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; BRITO, E. S. Embalagens e estabilidade de alimentos. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2 ed. Brasília: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012, 38-57 p.

BARROS, Hilda D.; ZAMITH, Helena P. S.; BAZÍLIO, F. S.; CARVALHO, Lucia J.; ABRANTES, Shirley M. P. Identification of fatty foods with contamination possibilities by plasticizers when stored in PVC film packaging. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p. 547-552, 2011.

BENITEZ, J. **Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations**. ed. 2. Wiley- Interscience, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Portaria n. 372, de 04 de setembro de 1997. Regulamento técnico de identidade e qualidade de margarina. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 08 set. 1997, Seção 1, p.19702.

CAMPOS, Reinaldo C. de; GRINBERG, Patricia. Acoplamento cromatografia gasosa- Espectrometria de absorção atômica em estudos de especiação: uma revisão. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 220-227, 2001.

CASTRO, Nerlis P.; GALLARDO, Karina C.; VERBEL, Jesus O. Identification of volatile organic compounds (VOCs) in plastic products using gas chromatography and mass spectrometry. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 4, p. 610-620, 2014.

CHEN, Guiping; HU, Huilian; WU Ting; TONG, Peiji; LIU, Bingxiang; ZHU, Bilin; DU, Yiping. Rapid and sensitive determination of plasticizer diethylhexyl phthalate in drink by diffuse reflectance UV spectroscopy coupled with membrane filtration. **Food Control**, v. 35, p. 218-222, 2014.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. Campinas: Editora Unicamp, 2008.

COLTRO, Leda; MACHADO, Marina P. Migração específica de antioxidante de embalagens plásticas para alimentos. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 390-397, 2011.

DECKWER, W. –D. **Bubble Column Reactors**. Wiley, 1992.

DUTRA, Camila; FREIRE, Maria T. de A.; NERÍN, Cristina; BENTAYEB, Karim; RODRIGUEZ-LAFUERTE, Angel; AZNAR, Margarita; REYES, Felix G. R. Migration of residual nonvolatile and inorganic compounds from recycled post-consumer PET and HDPE. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 4, p. 686-696, 2014.

FERREIRA, Cecília Fernanda de Sá. **Estudo da influência da temperatura e de partículas sólidas na transferência de massa gás-líquido**. 2009. 68 f. Dissertação- Universidade do Porto Faculdade de Engenharia, Porto, Portugal, 2009.

FREGOLENTE, L. V.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. Estimativa das propriedades térmicas efetivas de grãos em um secador de leite fixo. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 2, n. 24, p. 270-276, 2004.

FREIRE, Maria T. de A.; BOTTOLI, Carla B. G.; FABRIS, Samanta; REYES, Felix G. R. Contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas: desenvolvimento e validação de métodos analíticos. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1522-1532, 2008.

GAGLIARDI, Ana C.M.; FILHO, Jorge M.; SANTOS, Raul D. Perfil nutricional de alimentos com alegação de zero gordura trans. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 55, n. 1, p. 50-53, 2009.

GARCÍA, Raquel S. **Estudio de la migración de distintos componentes de los materiales plásticos a los alimentos**. 2005. 197 f. Tese- Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, Portugal, 2005.

GONZÁLEZ, Gara L. PÉREZ, Raquel L. T.; SÁNCHEZ, Cintia H.; ARMENDÁRIZ, Carmen R.; GIRONÉS, Consuelo R.; FERNÁNDEZ, Ángel J. G.; OJEDA, Antonio B.; TORRE, Arturo H. **Toxicidad del Bisfenol A (BPA) migración desde los envases a los alimentos**. Salud Pública, Dezembro, 2011.

HELMROTH, Erika; RIJK, Rinus; DEKKER, Matthijs; JONGEN, Win. Predictive modeling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. **Revista Food Science and Technology**, v. 13, p. 102-109, 2002.

HERNANDEZ, Ruben J.; SELKE, Susan E. M.; CULTER, John D.; **Plastics packaging –properties, processing, applications and regulations**. 2 ed. Munich: Hanser, 2004.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

IOAN, Iordache; WILSON, Steven; LUNDANES, Elsa; NECULAI, Aelenei. Comparison of fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 559-563, 2007.

KARABULUT, Ihsan; TURAN, Semra; ERGIN, Gürol. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research and Technology**, v. 218, p. 224-229, 2004.

KHUNGAR, S. L. **Flexible film of polypropylene plasticized with polybutenes**. Amoco Chemical, 1995, 2992-2996 p.

LAU, Oi-Wah; WONG, Siu-Kay. Contamination in food from packaging material. **Journal of Chromatography A**, USA, v. 882, p. 255-270, 2000.

LEANDRO, Fernanda Z. **“Bisfenol A: Validação de método e ocorrência em água superficial e tratada da cidade de Araraquara”**. 2006. 94 f. Dissertação- Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, SP, 2006.

LESH, Richard. Tools, Researchable Issues & Conjectures for Investigating what it means to understand Statistics (or Other Topics) Meaningfully. **Journal of Mathematical Modelling and Application**, v. 1, n. 2, p. 16-48, 2010.

LÓPEZ, M. F. F.; PÉREZ, C. L.; CREUS, J. M. V.; PASEIRO, P. L. Determination of bisphenol A diglycidyl ether in plastic materials based on epoxy resins. **Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 3, n. 1, p. 6-12, 2000.

MAIER, Clive; CALAFUT, Theresa. **Polypropylene: The Definitive Users Guide and Databook**. Norwich: Plastics Design Library, 1998.

MARTHE, Deyse de B.; BITTENCOURT, Leila M.; QUEIROZ, Maria E. L. R. de; NEVES, Antônio A. Desenvolvimento de metodologia para determinação de piretróides em manteiga. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1389-1393, 2010.

MARTIN, C. A.; MILINSK, M. C.; VISENTAINER, J. V.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E. *Trans* fatty acid-forming processes in foods: a review. **Anais de Academia Brasileira de Ciências**, v. 79, n. 2, p. 343-350, 2007.

MELO, Nathália Ramos. **Migração de plastificantes e avaliação de propriedades mecânicas de filmes de poli(cloreto de vinila) para alimentos**. 2007. 138 f. Tese- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

MERCOSUL/GMC/RES Nº 50/01. Lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados a elaboração de embalagens e equipamentos que estarão em contato com alimentos.

NASCIMENTO, Uédson A. do; TIMÓTEO, Gustavo A. V.; RABELLO, Marcelo S. Efeito de plastificantes à base de poliisobutenos nas propriedades físicas e mecânicas do polipropileno. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 2, p. 257-261, 2013.

NOOR LIDA, H.M.D.; SUNDRAM, K.; SIEW, W.L.; AMINAH, A.; MAMOT, S. TAG Composition and Solid Fat Content of Palm Oil Sunflower Oil, and Palm Kernel Plein Blends Before and After Chemical Interesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 11 p. 1137-1144, 2002.

Official Methods of Analysis of AOAC. ed 18. AOAC International: Gaithersburg, 2005.

PADULA, Marisa; CUERVO, Marta. Legislação de embalagem para contato com alimentos: MERCOSUL e outros países latino-americanos. **Polímeros**, São Carlos, v. 14, n. 1, p. E8-E13, 2004.

PAVAN, Rosângela. **Avaliação dos teores de ácidos graxos *trans* em margarinas e cremes vegetais após a resolução RDC360 (ANVISA)**. 2008. 95 f. Dissertação- Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.

PEREIRA, Graça. **Transferência de massa em colunas de bolhas: Estudo da influência de propriedades físicas do líquido e de partículas sólidas**. 2010. 54 f. Dissertação- Universidade do Porto Faculdade de Engenharia, FEUP, Porto, PT, 2010.

RABELLO, Marcelo. **Aditivção de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RAHMAN, Mustafizur; BRAZEL, Christopher S.; The plasticizer market: na assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 1223-1248, 2004.

ROSA, Faena M. **Simulação numérica da migração de elementos metálicos e do monômero ξ -caprolactama de embalagens poliméricas irradiadas para simulantes de alimentos**. 2008. 61 f. Dissertação- Instituto de pesquisas energéticas e nucleares IPEN, São Paulo, SP, 2008.

SANDER, Marcela M. **Estudo da ação plastificante de polímero obtido a partir de ácido oleico, em matriz de polipropileno e polietileno**. 2010, 39 f. Tese- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2010.

SANDERS, M. R. **Use of polybutene to improve impact propertics of polypyopylene film**. ANTEC, 1990, 1167-1171 p.

SHAHBAZIKHAH, Parviz; ASADOLLAHI-BABOLI, Mohammad; KHAKSAR, Ramin; ALAMDARI, Reza F.; ZARE-SHAHABADI, Vali. Predicting partition coefficients of

migrants in food simulant/polymer systems using adaptive Neuro-Fuzzy interference system. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1446-1451, 2011.

SILVA, A. Sanches; GARCÍA, R. Sendón; COOPER, I.; Franz, R.; LOSADA, P. Paseiro. Compilation of analytical methods and guidelines for the determination of selected model migrants from plastic packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 17, p. 535-546, 2006 (b).

SILVA, A. Sanches; FREIRE, J. M. Cruz; GARCÍA, R. Sendón; FRANZ, R. LOSADA, P. Paseiro. Time-temperatura study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate, chocolate spread and margarine. **Food Research International**, v. 40, p. 679-686, 2007.

SILVA, Carla G. A.; COLLINS, Carol H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVA, Roberta C. da; COTTING, Lucia N.; POLTRONIERI, Tatyane P.; BALCÃO Victor M.; GIOIELLI, Luiz A. Physical properties of structured lipids from lard and soybean oil produced by enzymatic interesterification. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 3, p. 652-660, 2009.

SILVA, Roberta C. da; GIOIELLI, Luiz A. Propriedades físicas de lipídeos estruturados obtidos a partir de banha e óleo de soja. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, n. 2, 2006 (a).

SOUSA, Luci C.F.S.; SOUSA, José da S.; BORGES, Maria da G.B.; MACHADO, Antonio V.; SILVA, Maria J.S. da; FERREIRA, Rrginaldo T.F.V.; SALGADO, Alberto B. Tecnologia de embalagens e conservação de alimentos quanto aos aspectos físico, químico e microbiológico. **Revista Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 8, n 1, p. 19-27, 2012.

SOUZA, Cínthia Hoch Batista de. **Desenvolvimento de margarina probiótica e simbiótica: viabilidade do probiótico no produto e resistência *in vitro***. 2010.

208 f. Tese- Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2010.

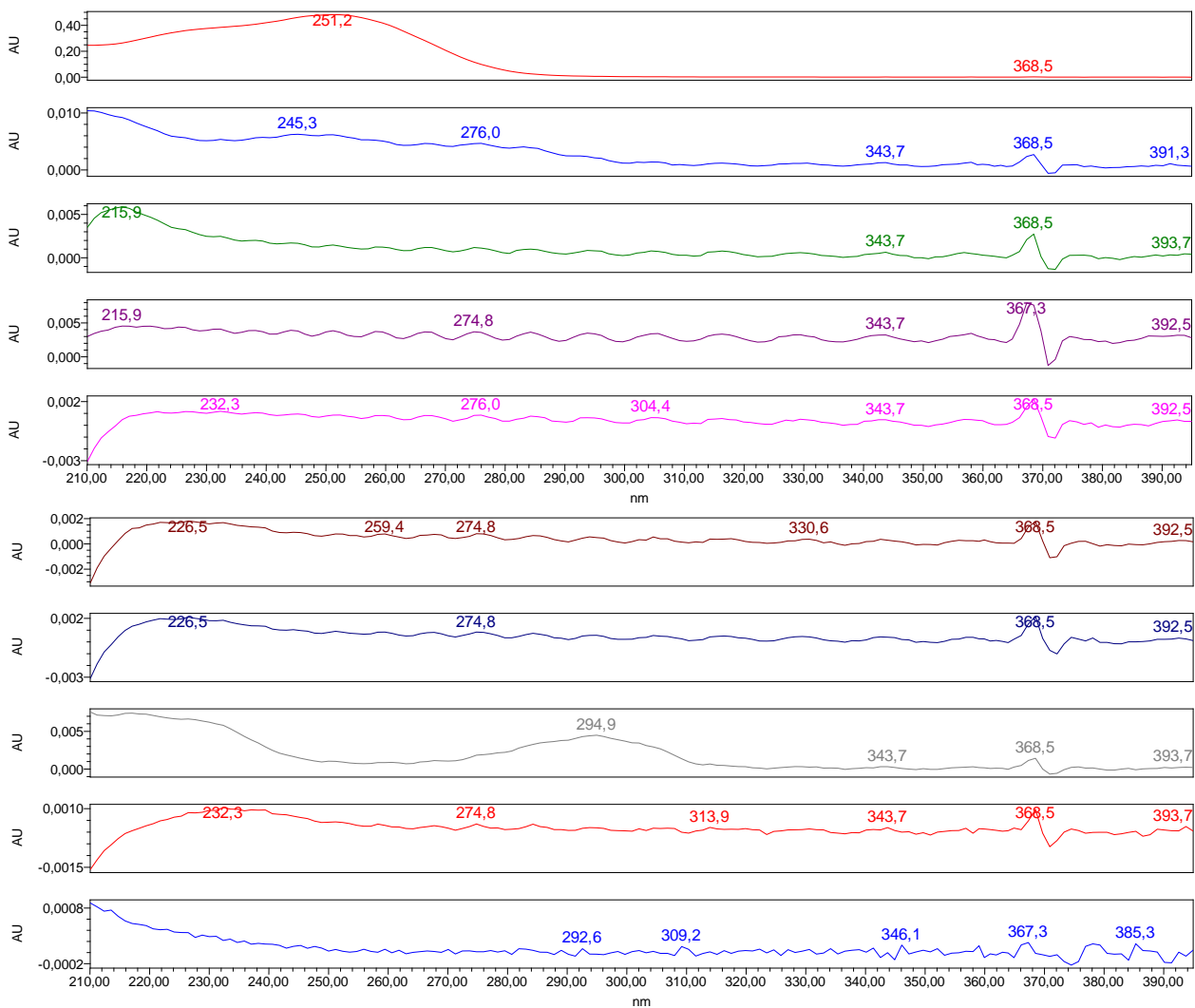
SOUZA, Michele L.; CORIO, Paola; TEMPERINI, Marcia L. A. Aplicação de espectroscopias raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1452-1456, 2009.

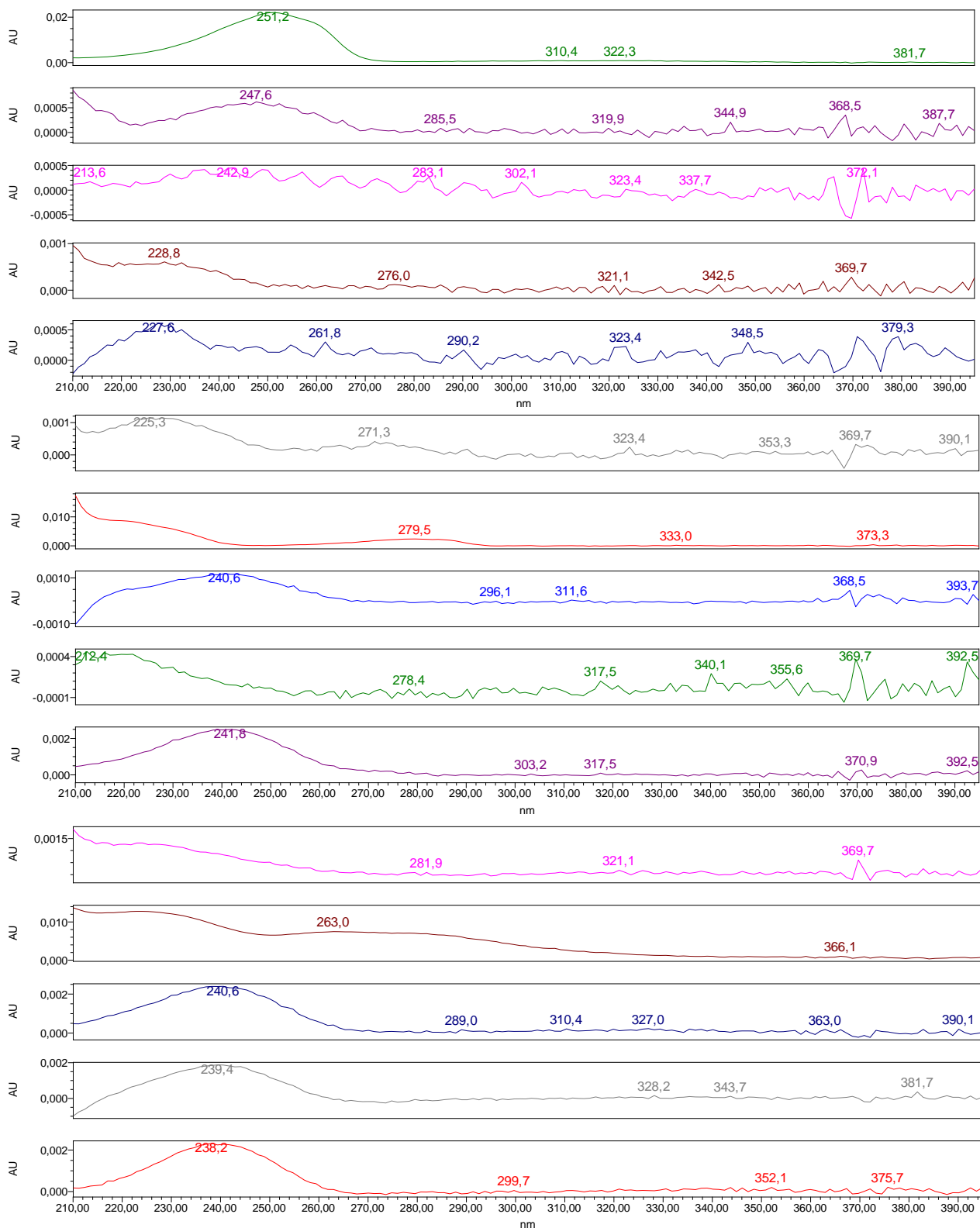
SOUZA, Renata R.; MARTINS, Elâine A. J.; OTOMO, Juliana I.; FURUSAWA, Hélio A.; PIRES, Maria A. F. Determinação de plastificantes em água potável utilizando cromatográfica gasosa e espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1453-1458, 2012.

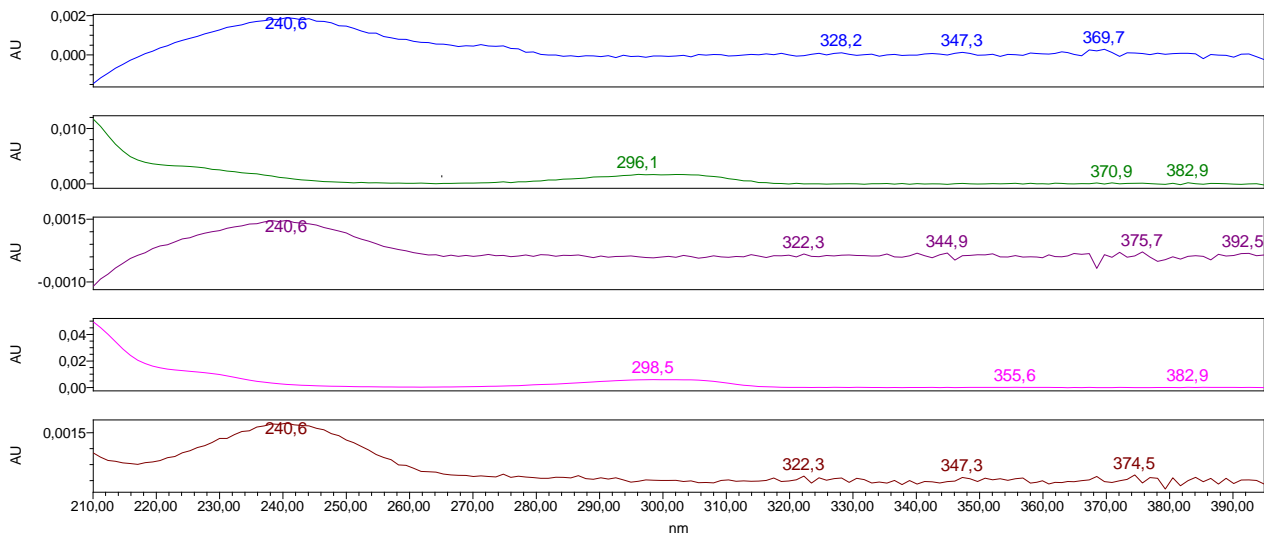
TAKEMOTO, Emy; TEIXEIRA FILHO, José; GODOY, Helena Teixeira. Validação de metodologia para determinação simultânea dos antioxidantes sintéticos em óleos vegetais, margarinas e gorduras hidrogenadas por CLAE/UV. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1189-1194, 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Espectros gerados para as 30 substâncias identificadas em CLAE para comprimento de onda de 230 nm







APÊNDICE B - Espectros gerados para as 16 substâncias identificadas em CLAE para comprimento de onda de 270 nm

