INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS E DO
MONÔMERO ϵ -CAPROLACTAMA DE EMBALAGENS POLIMÉRICAS
IRRADIADAS PARA SIMULANTES DE ALIMENTOS**

FAENA MACHADO LEITE ROSA

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências
na Área de Tecnologia Nuclear –
Aplicações.

Orientador:
Dr. José Eduardo Manzoli

**SÃO PAULO
2008**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS E DO
MONÔMERO ϵ -CAPROLACTAMA DE EMBALAGENS POLIMÉRICAS
IRRADIADAS PARA SIMULANTES DE ALIMENTOS**

FAENA MACHADO LEITE ROSA

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências
na Área de Tecnologia Nuclear –
Aplicações.

Orientador:
Dr. José Eduardo Manzoli

**SÃO PAULO
2008**

Dedico este trabalho ao meu
marido Carlos, à minha filha Caroline, aos meus
pais Sérgio e Silvia e ao meu irmão Thiago, pelo
amor, apoio, incentivo e paciência.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida e proteção.

Ao Prof. Dr. José Eduardo Manzoli pela orientação, dedicação, incentivo, paciência e profissionalismo no acompanhamento desta dissertação.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do IPEN, por permitir o uso da infra-estrutura dos Centros adjuntos na realização deste trabalho.

À Dra. Magali Monteiro, da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Unesp Araraquara, pelas amostras, colaboração técnica e incentivo para a realização deste trabalho.

À Dra. Mitiko, do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (CRN) do IPEN – CNEN/SP, pela colaboração técnica para realização deste trabalho.

Às colegas do CTR, Marcela, Patrícia e Ednilse pela convivência e apoio na execução deste trabalho.

Aos meus pais, Sérgio e Silvia, pelo apoio e incentivo constantes, pela orientação, paciência e compreensão, levando-me à realização de meus sonhos.

Ao meu irmão Thiago, que sempre me apoiou e aconselhou em todos os momentos.

Ao meu marido Carlos, a pessoa que eu amo e que mais me apóia, pelo incentivo e paciência.

A minha filha Caroline, pelo amor, compreensão e paciência.

A todos que direta ou indiretamente auxiliaram-me na execução deste trabalho.

“O primeiro dever da inteligência é desconfiar dela mesma.”
(Stanislaw Jersy Lec)

“A perfeição é atingida não quando não há mais nada a acrescentar, mas quando não há mais nada a tirar.”
(Saint-Exupéry)

“Há duas coisas infinitas: o Universo e a tolice dos homens.”
(Albert Einstein)

“A vida só pode ser compreendida olhando-se para trás, mas só pode ser vivida olhando-se para frente.”
(Soren Kierkegaard)

“Não podemos fazer muito sobre a extensão das nossas vidas, mas podemos fazer muito sobre a largura e profundidade delas.”
(Evan Esar)

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS METÁLICOS E DO MONÔMERO ϵ -CAPROLACTAMA DE EMBALAGENS POLIMÉRICAS IRRADIADAS PARA SIMULANTES DE ALIMENTOS

Faena Machado Leite Rosa

RESUMO

Há décadas o estudo da *migração* de compostos químicos presentes nas embalagens de alimentos, tais como metais, monômeros residuais e aditivos, têm despertado interesse de vários setores da sociedade a fim de evitar a contaminação química. Neste trabalho foi realizada a irradiação de embalagens que foram postas em contato com simulante de alimentos visando avaliar a migração através do modelamento matemático do processo difusivo, compilado num método de simulação computacional para estudar o comportamento microscópico da migração dos elementos metálicos cádmio, cromo, antimônio e cobalto, presentes em plásticos metalizados de embalagens de alimentos derivados de leite, e do monômero ϵ -caprolactama, presente em embalagens poliméricas de nylon utilizadas no acondicionamento de carne, para o simulante de alimentos solução de ácido acético 3%. As simulações da migração do monômero ϵ -caprolactama foram comparadas com resultados obtidos experimentalmente por cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC) e a simulação da migração dos elementos metálicos foi comparada com os resultados obtidos através do método de análise por ativação com nêutrons (AAN). Estes resultados experimentais foram realizados e cedidos por grupos de pesquisa parceiros neste projeto. O sistema embalagem-alimento foi discretizado no espaço unidimensional e no tempo e a equação diferencial parcial que define o processo difusivo, a segunda "lei de Fick", combinada com a equação do tipo Arrhenius para os efeitos térmicos, foram resolvidos utilizando diferenças finitas. A etapa final da resolução foi um sistema linear tridiagonal de equações resolvido pelo algoritmo de Thomas. Foram estudados, e em alguns casos até previstos, grandezas empíricas, como o coeficiente de difusão, a energia de ativação e o perfil de concentração das substâncias migrantes, permitindo a compreensão do

processo de difusão e a estimativa da migração destes componentes sob influência de radiação ionizante. Houve alterações nos níveis de concentração inicial do monômero na embalagem. As simulações demonstraram que a migração é fortemente dependente do seu perfil de concentração inicial e, embora não tenha havido um processo de validação formal, o simulador mostrou excelente concordância com muitos resultados experimentais, mensurados por técnicas analíticas diferentes, sendo pois uma interessante ferramenta em estudos futuros da influência da radiação ionizante na migração de compostos de sistemas embalagem-alimento.

SIMULATION STUDY OF ϵ -CAPROLACTAM MONOMER AND METALLIC ELEMENTS MIGRATION FROM IRRADIATED POLYMERIC PACKAGING INTO FOOD SIMULANTS

Faena Machado Leite Rosa

ABSTRACT

For decades *migration* study of chemical compounds from packaging into food, such as metals, residual monomers and additives, is a very important issue, concerning public health and minimize chemical contamination. In this work, it was done irradiations of packagings taken in contact with food simulant, and it was studied this migration through a mathematical model of the diffusion process, compiled in a computational simulation method in order to study the microscopic behavior of migration of metallic elements cadmium, chromium, antimony and cobalt, present in metallic plastics from dairy product packagings, and also the migration of ϵ -caprolactam monomer, present in nylon polymeric plastics used for package meat stuffs, to the food simulant acetic acid 3%. The results from simulations of the migration of ϵ -caprolactam monomer were compared with experimental results obtained from high resolution gas chromatography (HRGC) measurements, and the simulation of metallic elements migration were compared with the neutron activation analysis measurements (NAA). These experimental results were performed and kindly informed by another research groups, partners in this project. The food-packaging system was discretized in one-dimension space and in time and the partial differential equation that defines the diffusive process, the second "Fick's law", together with an equation of Arrhenius type dealing with the thermal influence, were solved using finite differences. The final step of the resolution was a tridiagonal linear system, solved using the Thomas algorithm. It was studied, and in some cases even foreseen, experimental quantities, like the diffusion coefficient, activation energy and concentration profile of migrant compounds, allowing the understanding of the diffusion process and the quantitative estimate of the migration of such compounds under ionizing radiation influence. Variation on the initial concentration levels (C_0) of

the monomer inside the packaging happens. Simulations showed that the migration process strongly depends on the initial concentration profile and, in spite of the absence of a formal validation method, the simulation results showed excellent agreement with several experimental results obtained from different analytical techniques. This simulator is an interesting tool for future studies on ionizing radiation influence in food-packaging systems.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Sobre a migração.....	1
1.2 Sobre a radioesterilização.....	3
1.3 Sobre a simulação numérica.....	3
1.4 Sobre a colaboração deste trabalho	3
2 OBJETIVOS.....	8
3 CONSIDERAÇÕES GERAIS	9
3.1 Embalagem plástica de alimento.	9
3.2 Migração	10
3.2.1 Substâncias Migrantes.....	11
3.2.1.1 Monômero ϵ -caprolactama da PA-6.....	11
3.2.1.2 Elementos metálicos presentes nas embalagens metalizadas	13
3.3 Tratamento com radiação ionizante.....	14
3.3.1 Sobre a radiação ionizante em radioesterilização.....	15
3.3.1.1 Raios gama (γ)	15
3.3.1.2 Acelerador de elétrons	15
3.3.2 Dose e taxa de dose	15
3.3.3 Radiação ionizante e migração	16
3.4 Vantagens do Modelamento matemático da migração	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 Materiais	20
4.2 Metodologia	20
4.2.1 Análise por cromatografia gasosa	20
4.2.2 Análise por Ativação com Nêutrons (AAN).....	21
4.2.3 Simulação numérica.....	22

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1 Migração da ϵ -caprolactama para bebidas a base de cola	26
5.2 Migração da ϵ -caprolactama para o simulante de alimentos.....	31
5.3 Migração dos elementos metálicos quantificados por análise por ativação com nêutrons (AAN).....	34
6 CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41
ANEXO A – Programa fonte da simulação <i>JEMD2A.f</i>	45
ANEXO B – Programa fonte da simulação <i>JEMD2B.f</i>	48
ANEXO C – Conversão de unidades de concentração.....	54
ANEXO D – Considerações sobre a estabilidade da solução numérica	56
APÊNDICE – Trabalhos gerados durante (e por causa do) projeto	62

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 Ilustração esquemática de um sistema tipo embalagem plástica multicamadas com três camadas.....	5
Figura 1.2 Exemplo genérico da curva de cinética de migração.....	6
Figura 3.1 Estrutura da ϵ -caprolactama	12
Figura 3.2 Reação de formação do nylon-6	12
Figura 4.1 Visualização da discretização não-uniforme no eixo x.....	22
Figura 5.1 Perfil de Concentração Inicial constante em toda a extensão da embalagem	26
Figura 5.2 Cinética da migração da ϵ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola com e sem gás em função do tempo à 20°C	27
Figura 5.3 Perfis de concentração iniciais.....	28
Figura 5.4 Cinéticas da migração da ϵ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola para os vários perfis iniciais	29
Figura 5.5 Cinética de migração da ϵ -caprolactama presente nas embalagens L1 e L2 irradiadas com 0 kGy, 3kGy e 7 kGy	32
Figura 5.6 Simulação da cinética da migração do elemento Cd presente nas embalagens de produtos derivados de leite	35
Figura 5.7 Simulação da cinética da migração do elemento Co presente nas embalagens de produtos derivados de leite	36
Figura 5.8 Simulação da cinética da migração do elemento Cr presente nas embalagens de produtos derivados de leite	37
Figura 5.9 Simulação da cinética da migração do elemento Sb presente nas embalagens de produtos derivados de leite	38
Figura C.1 Frasco contendo o pedaço de embalagem mergulhado no simulante	54

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 5.1 Quantidade de ϵ -caprolactama (mg kg^{-1} por filme) presente nas embalagens irradiadas e não irradiadas	29
Tabela 5.2 Quantidade de ϵ -caprolactama (mg kg^{-1} de simulante) migrada das embalagens plásticas para o simulante ácido acético 3%.....	30
Tabela 5.3 Coeficientes de Difusão Infinito e Energias de Ativação da ϵ -caprolactama obtidos pela simulação para o ajuste da cinética de migração aos pontos experimentais mensurados	31
Tabela 5.4 Quantidade migrada dos elementos Cd, Co, Cr e Sb presente nas embalagens plásticas de derivados de leite para o simulante de alimentos.....	32
Tabela 5.5 Valores do coeficiente de difusão infinita do polímero	35
Tabela 5.6 Valores de concentração inicial estimados pela simulação.....	35

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sobre a migração

A *migração* ^[1] de substâncias diversas presentes nas embalagens em contato com os alimentos que acondicionam é um importante aspecto no que diz respeito à segurança e à saúde dos consumidores. Este aspecto da interação embalagem-alimento é um estudo que se insere em Tecnologia de Embalagens, Tecnologia de Alimentos, Ciência de Materiais, além de outras áreas do conhecimento, ou seja, é multidisciplinar.

Para embalagens poliméricas, que representam a maior porcentagem em termos financeiros no mercado nacional, há centenas de substâncias que costumam ser adicionadas no processo de produção dos plásticos para garantir melhoria de suas propriedades como brilho, resistência mecânica, plasticidade, maquinabilidade, etc. Além disso, em geral a polimerização não é completa, gerando monômeros ou oligômeros residuais dentro de suas matrizes. Assim, para embalagens poliméricas em contato com alimentos, há muitas substâncias com potencial de *migração*, como os plastificantes em embalagens flexíveis de policloreto de vinila, PVC ^[2], os absorvedores de radiação ultravioleta em polietileno tereftalato, PET ^[2-6], os corantes, estabilizantes, cargas, agentes antiestáticos, retardadores de chama, etc. Outros aditivos são usados para aumentar a vida útil do material e modificar suas propriedades, tais como diminuir a degradação, alterar coloração, assim como para aumentar sua flexibilidade e resistência química. Há ainda metais presentes em camadas especiais das embalagens, em resinas ou adesivos. Estas substâncias não estão quimicamente ligadas às macromoléculas poliméricas e podem mover-se livremente dentro da matriz. Monômeros e oligômeros residuais são moléculas quimicamente ativas que podem representar riscos à saúde humana, particularmente durante a exposição crônica, através do consumo destes alimentos.

Substâncias migrantes podem conferir alterações nas propriedades organolépticas do produto em contato ou podem provocar reações adversas aos consumidores, se acima de determinadas concentrações ^[1].

O principal mecanismo de transferência de substâncias dos materiais da embalagem para alimentos é a *difusão*. Esta é a transferência de massa de um ponto a outro por processos sub-microscópicos causados por um gradiente não nulo de concentração da substância. Esta concentração pode ser expressa como *potencial químico*, em Termodinâmica. Existe uma tendência natural das substâncias se difundirem de áreas de alto potencial químico para áreas de baixo potencial químico, até que, no equilíbrio, seja estabelecido um potencial constante [7].

Faz-se a distinção entre a *migração total* que corresponde à soma de todas as substâncias que migram, e a *migração específica*, de uma particular substância [8]. Este trabalho versa sobre a *migração específica* apenas, doravante mencionada apenas como *migração*.

O controle do processo físico da migração de componentes químicos presentes nas embalagens tem despertado interesse de diversos setores a fim de evitar a contaminação química, prever prazos de validade ou otimizar condições de utilização ou de produção. Este controle é normalmente realizado através de ensaios experimentais normativos, utilizando técnicas analíticas sofisticadas, como a cromatografia gasosa de alta resolução ou como o método de análise por ativação com nêutrons (AAN) [9,10].

Agências reguladoras, como a FDA (*Food and Drug Administration*) americana ou a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) do Brasil, estabelecem o controle e a regulamentação de materiais plásticos empregados na elaboração de embalagens e equipamentos destinados ao contato com alimentos e bebidas [8]. As restrições ao uso de substâncias químicas nas embalagens plásticas se dão em três níveis: I) tipo de substâncias permitidas; II) limites de composição (LC), que expressam a quantidade máxima destas substâncias que podem estar presentes na embalagem; III) limites de migração total ou global (LMT ou LMG) e limites de migração específica (LME), que expressam a quantidade máxima de substâncias que podem estar presentes nos alimentos [3,11].

O LMG estabelecido pela legislação brasileira é de 50 mg/kg de simulante e de 8 mg/dm² de área de superfície em contato com o alimento, para embalagens e equipamentos com capacidade superior ou igual a 250 mL [8].

Para as substâncias utilizadas neste trabalho, os LMEs são: para ϵ -caprolactama em resina e embalagens de PA-6 é 15 mg/kg de alimento ou de simulante de alimento, para o cádmio é 1 mg/kg; para o cromo é 0,1 mg/kg, para o antimônio é 2 mg/kg ^[8].

1.2 Sobre a radioesterilização

Outro aspecto intimamente relacionado a este trabalho é a esterilização de embalagens ou alimentos já embalados com radiação ionizante. A radioesterilização é considerada uma alternativa muito interessante em relação a outros processos comumente usados, como por exemplo, o tratamento químico ou térmico, pois permite que o processo ocorra com o alimento já embalado, evitando a re-contaminação e não gerando, em princípio, resíduos químicos. Diz-se em “princípio” pois esta radioesterilização, dependendo da natureza do polímero e das condições de irradiação específicas (dose, taxa de dose, temperatura), pode causar mudanças no alimento ou no material da embalagem, com produção de radicais livres, peróxidos, descoloração, quebra de cadeias poliméricas, aumento de ligações cruzadas, etc. Ou seja, podem surgir substâncias com potencial para *migração* ^[12,13].

1.3 Sobre a Simulação Numérica

As técnicas de fiscalização e controle experimental são muito importantes, eficientes e precisas, mas também onerosas, o que justifica a implementação de métodos de simulação numérica computacional alternativos que os complementem ^[14-24] ou mesmo que os substituam, quando validados ^[25,26].

Infelizmente, os softwares de simulação disponíveis no mercado, apenas internacional, ainda são caros e não são "abertos".

1.4 A colaboração deste trabalho

Neste trabalho foram irradiadas, com radiação gama de cobalto 60, embalagens poliméricas à base de PA-6 utilizadas comercialmente em contato com alimentos, com doses típicas de radioesterilização. Estas embalagens foram,

então, enviadas para ensaios normativos em laboratório capacitado para medição da migração do monômero ϵ -caprolactama para um *simulante*¹ cujo contato foi feito a $40\pm 1^\circ\text{C}$ durante 10 dias [8] por imersão total, com a utilização da técnica de cromatografia gasosa de alta resolução (HRCG). Os resultados deste laboratório retornaram para este trabalho. Outro grupo de pesquisa realizou a medição da migração dos elementos metálicos cádmio, cobalto, cromo e antimônio em outras embalagens poliméricas genéricas, cedendo seus resultados para este trabalho. A migração destes elementos metálicos foi quantificada por ativação neutrônica, técnica explicada genericamente no texto mas devidamente referenciada, onde as embalagens foram submetidas à irradiação por nêutrons.

As medições experimentais da migração da ϵ -caprolactama foram realizadas pelo *Grupo Interação Embalagem-Alimento* no *Departamento de Alimentos e Nutrição* da *Faculdade de Ciências Farmacêuticas* da *Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP-Araraquara*, sob supervisão da Dra. Magali Monteiro.

As medições da migração dos elementos metálicos foram realizadas pelo *Grupo de Análise por Ativação Neutrônica Aplicada a Estudos em Medicina e Meio Ambiente* do *Centro do Reator de Pesquisa* através do método de análise por ativação com nêutrons (AAN), sob supervisão da Dra. Mitiko Saiki.

As irradiações gama das embalagens à base de PA-6 ocorreram no CTR-IPEN, onde foi utilizado o irradiador de Cobalto-60 Gammacell de 12kCi.

Além das irradiações gama, o que demandou os maiores esforços durante este trabalho foi o desenvolvimento e a aplicação de um modelamento matemático do processo de migração (ou difusão) através de diferenças finitas. Esta simulação foi, obviamente, realizada computacionalmente.

No sistema embalagem-alimento, a migração é assumida como uma difusão, processo físico explicado pela "segunda lei de Fick"², dada pela seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial}{\partial t} C = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} C \right) \quad (1.1)$$

¹ *Simulantes* são substâncias com propriedades difusivas análogas aos de um alimento e apresentam composições simples, sendo utilizados nas análises em substituição ao alimento. A simplicidade de sua composição química, quando comparada às misturas complexas que são os alimentos, reduz o tempo e o custo das análises. Neste trabalho o simulante utilizado foi a solução de ácido acético 3%.

² Adolf Eugen Fick (1829 – 1901), fisiologista e inventor alemão que definiu esta equação em 1855.

onde,

$C = C(x,t)$ é o perfil de concentração do migrante no polímero e

$D = D(x)$ é o coeficiente de difusão do migrante (note a dependência espacial).

O sistema é 1D, ou basta descrevê-lo em uma dimensão, pois a espessura da embalagem é muito menor que a área de contato com o alimento. Assim, o gradiente de concentração ocorre apenas na direção ortogonal à superfície, como ilustrado na Figura 1.1.

FIGURA 1.1 – Acima: Ilustração esquemática de um sistema de embalagem plástica multicamadas com três camadas: I, II e III, de onde a migração ocorre para o alimento para ambos os lados, apenas na direção x . Abaixo: perfil de concentração inicial, $C_o(x)$, e o perfil de concentração esquemático após um tempo t_k , $C(x, t_k)$.

De acordo com a Figura 1.1, a área (ou integral da função C) indicada como "migrado 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 1.2.

FIGURA 1.2 – Exemplo genérico da curva de cinética de migração (quantidade migrada em função do tempo) em unidades arbitrárias.

A resolução da equação (1.1) foi realizada utilizando-se diferenças finitas numa discretização não uniforme ^[25,26], onde o algoritmo foi compilado em FORTRAN. Este programa fonte se encontra nos Anexos A e B.

No ensaio de migração específica 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.

Vários modelamentos matemáticos para a migração de embalagens para alimentos foram descritos ^[14-24]. Na resolução destes modelamentos não se considera o coeficiente de difusão como variável ou dependente do meio. Esta é a inovação do modelamento proposto neste trabalho, pois quando o meio físico onde a migração ocorre (domínio x) não for homogêneo, é necessária uma resolução precisa da equação (1.1), onde D não pode ser considerado constante e não pode ser colocado para fora do Laplaciano (segunda derivada em x , em 1 dimensão). Este é o caso onde pelo menos uma interface está presente, como um sistema embalagem-alimento. Além disso, este modelamento pode considerar a concentração inicial na embalagem plástica homogênea ou não, situações que são imprescindíveis para estudos onde ocorrem radiólises ou alterações em camadas específicas da embalagem, e não em todo o seu volume.

Além da dependência espacial, os efeitos da temperatura são incluídos no coeficiente de difusão pela equação de Arrhenius ^[1] seguinte:

$$D = D_{\infty} e^{\frac{-E_{at}}{kT}} \quad (1.2)$$

Onde,

D_{∞} é o coeficiente de difusão quando $T \rightarrow \infty$ (depende do material)

E_{at} é a energia de ativação (depende do material)

k é a constante de Boltzmann

T é a temperatura

No modelamento matemático há diversas grandezas físicas e químicas envolvidas, características dos meios materiais onde se processam as difusões ou das substâncias migrantes. Algumas destas grandezas apresentam seus valores desconhecidos, não encontrados na literatura disponível ou dependentes de medições fora do escopo do projeto. Sendo assim, as *cinéticas de migração* obtidas pelas simulações foram "ajustadas" aos resultados mensurados experimentalmente através da "escolha" destes valores. Estas escolhas não foram arbitrárias, onde procurou-se respaldo em outros sistemas ou simulações. Estudos futuros poderão corrigir alguns destes "valores escolhidos", sendo necessária uma nova simulação com ajustes em valores de outras grandezas para a correta interpretação do processo de migração específico.

2 OBJETIVOS

Estudar o processo de migração em sistemas embalagem-alimento irradiados ou não através da simulação numérica computacional utilizando o modelamento matemático da migração do monômero ϵ -caprolactama e dos elementos metálicos (Cd, Cr, Sb e Co) presentes em embalagens poliméricas de alimentos para o simulante de alimento solução de ácido acético 3%.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

3.1 Embalagem plástica de alimento

Os materiais plásticos ou polímeros sintéticos surgiram na metade do século XIX para substituir vários produtos naturais. Entre 1900 e 1960, com o desenvolvimento de várias tecnologias de produção, verificou-se que muitos tipos de materiais (madeira, papel, algodão, metal, etc.) poderiam ser substituídos por polímeros com diversas vantagens. Logo após a Segunda Guerra Mundial, e talvez devido a ela, o desenvolvimento e as aplicações dos polímeros foi enorme. Nas décadas de 60 e 70 foram desenvolvidos diversos aditivos que quando adicionados aos plásticos alteram e melhoram suas propriedades drasticamente. Nos anos 90, cerca de 30 milhões de toneladas de plásticos foram utilizadas como embalagens, sacolas, garrafas, espumas, caixas, etc., gerando um dos maiores faturamentos de embalagens para o setor alimentício^[27]. Na verdade, o desenvolvimento e as aplicações têm sido tão grandes que diz-se que estamos na “Idade dos Polímeros” em alusão à “Idade da Pedra” e a “Idade dos Metais”.

Hoje em dia é possível observar nas prateleiras dos supermercados a enorme variedade de filmes³ plásticos utilizados no acondicionamento dos alimentos. Esses filmes possuem diversas características tais como propriedade de barreira contra gases, ao vapor de água, aos aromas, à luz, entre outros.

A embalagem desempenha um papel muito importante, pois ela protege o alimento de agentes externos que podem degradá-lo, mantendo sua integridade e qualidade, aumentando a sua vida de prateleira⁴. Ela também serve para diferenciar e agregar valor a uma marca, a fim de conquistar o consumidor.

Devido ao fato que o processo de produção da resina polimérica não ser completo, a embalagem plástica pode conter pequenas quantidades de monômeros e oligômeros de baixo peso molecular. Há também aditivos, resíduos relacionados ao processo de conversão do plástico, compostos de degradação,

---

³ Normalmente utiliza-se a convenção de que uma lâmina de polímero com espessura menor do que 0,4 mm é um *filme*. Acima disto é uma *chapa* ou *folha*, se cortado, ou um laminado, se contínuo.

⁴ *Vida de prateleira (shelf life)* é um termo relacionado ao *prazo de validade* do produto.

metais e solventes. Todos estes compostos têm potencial para migrar para o alimento em contato [3, 5, 11,28].

Nesse sentido, é importante conhecer e quantificar os tipos de migrantes que podem estar presentes nas embalagens plásticas de forma a estimar o risco potencial que a exposição a essas substâncias oferece ao consumidor.

3.2 Migração

No setor de embalagens em geral, em particular das embalagens de alimentos, o termo *migração* significa transferência de substâncias da embalagem para o produto embalado através de processos físicos ou químicos. Essa migração não se refere ao desprendimento de partículas da embalagem por processos mecânicos, como por exemplo, pedaços de vidro ou de papel que são acidentalmente introduzidos no produto embalado durante o transporte, ou durante a abertura da embalagem para o consumo [29].

Em termos de Ciências mais elementares, a *migração* é *difusão*. E a difusão é o principal mecanismo de transferência de massa dos materiais da embalagem para o alimento, e considerado nos sistemas deste trabalho. Assim ela pode ser definida como a transferência de massa de uma embalagem para o alimento por processos sub-microscópicos causados por um gradiente de concentração diferente de zero [1]. A *migração específica* representa a migração de uma particular substância, de interesse particular, que pode apresentar conseqüências toxicologias ou problemas de contaminação sensorial [8,30,31]. A migração total quantifica todas as substâncias que migram, mas não dosa as substâncias voláteis.

Diversos fatores podem influir na migração das substâncias das embalagens para o alimento. São exemplos: o tipo e as dimensões dos filmes poliméricos, o tipo de alimento e de migrante, o tempo e temperatura de contato, condições de irradiação, pressão e luminosidade.

Quanto ao tipo de polímero, as diferenças morfológicas e estruturais na matriz polimérica durante o processo de fabricação e que determinam as propriedades físicas e químicas do material (densidade, distribuição de massa

molecular, presença de sítios ativos, conformação de cadeias, presença de ligações cruzadas, polaridade e espaços livres) interferem na migração [30].

A espessura do material é outro fator que também pode estar relacionado com a difusão e com a quantidade total de migrante disponível [31,32].

A estrutura química e a massa molecular do migrante também estão relacionadas com o poder de migração, pois interferem na capacidade de difusão pelo polímero até chegar ao alimento. A afinidade relativa do migrante pelo polímero e pelo alimento é outro aspecto relevante, pois está relacionada com a polaridade do migrante e a espessura do polímero. A concentração e o perfil desta concentração de migrante no polímero é outro fator importante que afeta a migração. Quanto maior for a sua concentração na embalagem maior será sua migração para o alimento ou simulante.

A temperatura pode afetar a migração, dependendo da substância. Processos de conversão que envolvem alta temperatura podem levar à decomposição térmica dos componentes do plástico [1,29] e pelo efeito na equação (1.2).

Quanto maior for o tempo de contato entre a embalagem e o alimento, maior será a migração.

3.2.1 Substâncias Migrantes

3.2.1.1 Monômero ϵ -caprolactama da PA-6

O monômero ϵ -caprolactama é utilizado na produção da PA-6, podendo ser comprado comercialmente como flocos brancos, fabricados a partir de ciclohexanona e apresentando ponto de fusão entre 68 e 69°C. Sua estrutura molecular está ilustrada na Figura 3.1 e sua fórmula química é $(CH_2)_5NHCO$. Seu peso molecular é de 113,16 g/mol. É higroscópica e apresenta odor característico [33].

Figura 3.1 - Estrutura da ϵ -caprolactama

As poliamidas são polímeros termoplásticos que contêm um grupo amida como parte da cadeia polimérica sendo conhecida mundialmente pelo nome de *Nylon* (ou náilon) ^[34,35]. A produção da PA-6 ou *nylon-6* se dá pela polimerização da ϵ -caprolactama (aminoácido de lactama), Figura 3.2.

Figura 3.2 – Reação de formação do nylon-6.

As PA se destacam no setor de embalagens de alimentos devido ao fato de possuírem propriedades como alta resistência mecânica (tenacidade, impacto, flexão, perfuração e abrasão), boa resistência térmica, química e a gorduras por poderem ser termoformadas, além de possuírem boa propriedade de barreira contra gases e aromas, associadas à sua estrutura polimérica ^[11,30,35,36].

Embora sejam considerados polímeros termorresistentes, as PA são um dos poucos polímeros que permitem acondicionar alimentos (produtos cárneos, como mortadela, presunto, salsicha, etc) diretamente para o cozimento, com a capacidade de reter exudados permitindo que a carne fique dourada; elas podem sofrer degradação térmica e, conseqüentemente, produzir água, amônia, CO₂ e ciclopentanona ^[37].

Sua maior aplicação é na forma de filmes como componente único ou em estruturas multicamadas ^[34], sendo estas últimas quando à base de PA-6, PA-66, PA-12 e PA MXD-6 são utilizadas como embalagem dos alimentos que serão submetidos a algum tipo de tratamento térmico após o acondicionamento para promover o seu cozimento ^[37].

Recentemente embalagens de PA-6 e PA-66 do tipo *microwave and roasting bags (MRB)* e *boil-in-the-bag* estão sendo utilizadas em processos onde o alimento pode ser aquecido, cozido ou assado na própria embalagem em fornos microondas ou convencionais ^[37,38].

Durante o processo de polimerização para a produção do PA-6 que em geral não é completo, parte do monômero, ϵ -caprolactama permanece na resina, assim como oligômeros de baixo peso molecular, podendo ambos migrar para o alimento em contato ^[11,39].

Neste trabalho foram utilizadas embalagens multicamadas empregadas no acondicionamento de produtos cárneos, onde vários detalhes industriais, o fabricante não autorizou informar, nem mesmo a sua marca.

3.2.1.2 Elementos metálicos presentes nas embalagens metalizadas

As embalagens plásticas laminadas vêm sendo cada vez mais utilizadas no acondicionamento de alimentos, pois elas são bem flexíveis e conservam por mais tempo as propriedades de barreira. Além disso, apresentam um custo menor que as peças de metal fundidas e proporcionam economia de peso, maior resistência à corrosão e versatilidade de projeto.

Os filmes plásticos laminados são geralmente produzidos pelo processo de metalização a vácuo ou laminação, que consiste no recobrimento da superfície do plástico com uma película de metal. Os metais mais comumente utilizados nesse processo são o alumínio, cobre, níquel, estanho, chumbo, prata e ouro.

Os elementos metálicos Cd, Cr, Co e Sb podem ser encontrados em embalagens plásticas metalizadas utilizadas no acondicionamento de alimentos. Devido ao fato de três destes serem tóxicos (Cd, Cr e Sb) torna-se importante uma investigação sobre a migração destes elementos para o alimento, a fim de

evitar que consumidores sejam contaminados por eles, caso estejam acima dos limites máximos permitidos pela legislação ^[8].

3.3 Tratamento com radiação ionizante

Em vários países a radiação ionizante tem sido utilizada como um substituto ou complemento aos processos de esterilização apresentando ótimos resultados no tratamento de ervas, especiarias, flores, frutas, etc. Porém, como há muitas pesquisas inconclusivas, muitos países preferem não adotar este tipo de tratamento.

A principal vantagem deste tratamento é, dependendo da dose, taxa de dose e do tipo de radiação, ser capaz de destruir microorganismos e eliminar parasitas presentes nos alimentos, e ainda bloquear os processos germinativos, aumentando assim a vida útil do alimento, ou seja, a vida de prateleira. Porém, podem ocorrer alterações nas características sensoriais (sabor, textura, odor e cor) e a formação de produtos de radiólises. São relatados sabor metálico e mudança na cor em alguns tipos de carne, passando de vermelhas para marrons, os vegetais também costumam escurecer, ficando marrons. Porém, a intensidade dessas alterações vai depender de alguns fatores, tais como: dose absorvida, presença de oxigênio, quantidade de água, entre outras ^[29].

A ação da radiação ionizante nas embalagens plásticas varia consideravelmente de acordo com a dose absorvida, com a natureza do material, com o tipo de polímero presente na embalagem (assim como a presença de aditivos e outros compostos), com as condições ambientais (tempo, temperatura, presença ou ausência de oxigênio), com a natureza do alimento que terá contato com a embalagem (se é seco ou úmido, aquoso ou gorduroso) ^[29].

Os polímeros que compõe as embalagens expostas à radiação ionizante podem sofrer várias modificações químicas, tais como:

- Deterioração devido à quebra das cadeias poliméricas, resultando na diminuição do peso molecular e de suas propriedades mecânicas, causando alterações nas propriedades de barreira, e também a formação de compostos voláteis e de cadeias curtas, que podem migrar.
- Reticulação pela ligação cruzada entre as cadeias principais e radicais livres.

- Formação de ligação dupla.
- Degradação oxidativa, quando os radicais formados pela radiação reagem com o oxigênio para formar peróxidos instáveis que levam a quebra da cadeia.

3.3.1 Sobre a radiação ionizante em radioesterilização

3.3.1.1 Raios gama (γ)

Os raios gama são ondas eletromagnéticas emitidas por radionuclídeos. No caso de ^{60}Co , uma das fontes mais comumente utilizadas para radioesterilização, a desintegração do núcleo libera fótons de energias de 1,17 e 1,33 MeV, com comprimentos de onda entre 10^{-11} e 10^{-13} m. O ^{60}Co possui meia-vida de 5,24 anos e taxa de decaimento de 12% ao ano. Este tipo de radiação possui alto poder de penetração, atuando em todo o volume do alimento já embalado.

3.3.1.2 Acelerador de elétrons

Os elétrons emitidos pelo acelerador são gerados através de uma fonte de raios catódicos e acelerados por campos eletromagnéticos. Tem penetração bem inferior aos raios γ , atingindo superficialmente os alimentos embalados. Não foi utilizado neste trabalho.

3.3.2 Dose e taxa de dose

A energia recebida por um produto submetido à radiação ionizante é expressa pela grandeza *dose absorvida* cuja unidade é o gray (Gy) que corresponde à absorção de 1 joule por quilograma de material. O rad é uma unidade antiga de medição, mas ainda continua sendo utilizada por alguns autores. Sua conversão para o gray é:

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad} = 1 \text{ J/kg} = 0,239 \text{ cal/kg}$$

A *taxa de dose* também é outro fator importante, pois representa a energia absorvida por unidade de tempo. Em irradiação de alimentos, normalmente é expressa em kG/h. Ao se utilizar uma alta taxa de dose, é necessário menos tempo de exposição do alimento à radiação para se obter a dose desejada. Isto pode ser interessante, como quando se deseja evitar que

algumas reações químicas lentas se processem, como certas oxidações. Porém, altas taxas podem provocar deteriorações em certos alimentos ^[29].

3.3.3 Radiação Ionizante e Migração

O tratamento com radiação ionizante pode ser realizado com o alimento já embalado. Desta forma é interessante verificar se este tratamento altera a migração de substâncias da embalagem para o alimento. A identificação e a quantificação de substâncias que migram é um aspecto importante não apenas no que se refere às substâncias conhecidas e que fazem parte da estrutura do polímero, mas também detectar quais outras substâncias principalmente as tóxicas, estão sendo geradas pela irradiação, a fim de evitar risco à saúde do consumidor ^[29].

Segundo Park *et al.* ^[40], a quantidade de monômero residual presente em amostra de embalagens plásticas específicas à base de PA-6 dobrou após ser submetida a uma dose de radiação gama de 5 kGy. Porém notou-se que este aumento manteve-se praticamente o mesmo para doses de 10, 30, 60, 100 e 200 kGy. Neste caso, a quantidade de monômero não aumentou com o aumento da dose. É importante ressaltar que neste estudo foi utilizado um tipo de embalagem específica e tais conclusões podem ser completamente diversas caso a estrutura da embalagem seja diferente, mesmo que à base de PA-6.

A radiação também pode promover a redução da migração de aditivos de embalagens, dependendo do polímero. Segundo Stoffers *et al.* ^[41] o antioxidante Irganox 1076, presente nas embalagens à base de polietileno de baixa densidade, (LDPE), apresentou uma diminuição nos seus níveis de concentração com o aumento da dose de radiação de até 90% para uma dose de 54 kGy em relação à dose de controle 0 kGy. Por outro lado, existem trabalhos que mostram que a radiação também pode provocar aumento nos níveis de migração de outros aditivos. Segundo Zygoura *et al.* ^[42], a migração dos plastificantes di(2-etilhexil)adipate (DEHA) e acetil tributil citrato (ATBC) presentes em embalagem plástica de PVC aumentou quando estes foram submetidos a doses de radiação entre 5 e 25kGy, sendo que o aumento da migração do ATBC foi significativamente maior (de 0,58 para 1,09 mg/dm²) do que o DEHA (de 1,84

para 2,17 mg/dm²). Vários outros exemplos podem ser encontrados na literatura [43, 44].

Entretanto, é necessário mencionar que a migração total pode não ser reduzida de forma significativa, uma vez que ocorre formação de produtos de degradação [41,42]. Podem também ser produzidos compostos voláteis que não são quantificados na migração total.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que relatam que, dependendo do tipo de polímero e das condições específicas de radiação (dose absorvida, taxa de dose e temperatura), ocorrem algumas alterações na embalagem, tais como: produção de radicais livres, hidroperóxidos, ácidos carboxílicos, descoloração, reticulação, quebra das cadeias poliméricas e mudanças nas propriedades mecânicas do polímero [40]. Os polímeros polipropileno e polietileno de baixa densidade quando submetidos a doses de radiação entre 10 e 25 kGy, apresentaram a formação de numerosos componentes de oxidação como cetonas, aldeídos, álcool e ácido carboxílico. Em geral doses acima de 50 KGy [29], também levam à formação de gases como o hidrogênio.

3.4 Vantagens do Modelamento Matemático da Migração

Modelos matemáticos são essenciais para a compreensão de todos os fenômenos, principalmente em Ciências Naturais. A execução de um modelo envolve cálculos computacionais e simula o experimento real tornando mais rápido e barato a repetição do experimento para várias situações possíveis, inclusive aquelas inviáveis experimentalmente. Ao utilizar a simulação, para muitas aplicações não há a necessidade do experimento em si, pois faz-se o “experimento no computador”.

Na resolução da equação diferencial (1.1) necessita-se da *condição inicial*, que é o perfil de concentração num determinado momento inicial ou $C_0 = C(x, t=0)$, a partir do qual se quer estudar a migração. Nesta resolução necessita-se também das *condições de contorno*, que são os valores da concentração em certas posições, nos limites do sistema de estudo, muito longe da interface

polímero-alimento/simulante, e é assumido como nula neste trabalho, sem nenhum prejuízo aos resultados.

Dadas estas duas condições, o algoritmo fará a evolução temporal da função C , com a qual se sabe qual é o perfil de concentração em cada instante desejado.

A letra C será adotada para designar a concentração de um único migrante presente nos materiais envolvidos por onde se processa o deslocamento de massa: polímeros ou simulante (migração específica). A unidade usada para C , no Sistema Internacional de Unidades (SI), é o kg/m^3 (quilogramas do migrante por metro cúbico do material). Entretanto, em muitos casos é conveniente utilizar a razão entre as massas como unidade para C e a conversão pode ser estabelecida desde que se conheça a geometria e a densidade dos materiais envolvidos. No Anexo C é apresentada a forma como se procede na conversão entre as unidades mais comuns utilizadas nos textos científicos e as unidades utilizadas nesse trabalho.

Em qualquer caso particular em estudo, C possui um valor numérico específico em cada posição a cada instante e, em princípio, isso poderia ser mensurado, apesar de se saber que em muitos casos a tal medição é impraticável.

A medição de C , para todos os tipos de sistemas embalagem/alimento existentes, é claramente impossível, pois seria um programa de qualidade extremamente caro e ineficaz, devido à grande variabilidade que um sistema embalagem/alimento pode apresentar, apenas mudando o lote do produto.

Felizmente as dificuldades encontradas na realização das medidas da migração podem ser parcialmente diminuídas através do uso de bons modelos matemáticos. O uso mais comum da simulação matemática para o sistema embalagem/alimento é o de possibilitar a estimativa da concentração de migrantes para sistemas novos e desconhecidos, baseados na análise de sistemas conhecidos e semelhantes. Uma clara vantagem desse processo é o seu custo relativamente baixo e a possibilidade de ajudar no design de embalagens mais eficientes e seguras.

É importante mencionar que os resultados dos modelos matemáticos apenas se tornam seguros e confiáveis após serem validados experimentalmente.

Assim, a modelagem matemática funciona como uma ferramenta complementar aos ensaios experimentais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Diferentes amostras de embalagens plásticas empregadas no acondicionamento de alimentos foram utilizadas nos ensaios de migração que permitiram, a partir da quantificação das substâncias, a simulação da migração.

A simulação da migração da ϵ -caprolactama das embalagens plásticas à base de PA-6 para a bebida a base de cola com e sem gás, foi feita utilizando os resultados experimentais de Bradley *et al* ^[45]. Vale a pena mencionar que não existem resultados experimentais para essas amostras irradiadas, apenas resultados simulados.

A simulação da migração da ϵ -caprolactama presente nas embalagens de produtos cárneos irradiadas e não irradiadas contendo PA-6 para o simulante de alimentos solução de ácido acético 3% foi feita utilizando os resultados experimentais de Félix *et al* ^[11].

A simulação da migração dos elementos metálicos presentes nas embalagens plásticas de produtos derivados de leite para o simulante de alimentos solução de ácido acético 3% foi feita utilizando os resultados experimentais de Soares e Saiki ^[9].

4.2 Metodologia

4.2.1 Análise por cromatografia gasosa

Como descrito pelos autores, a quantificação da ϵ -caprolactama presente na bebida a base de cola com gás e sem gás foi feita usando extração por solvente com etanol:água (1:2) e os extratos foram analisados por cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massa (LC-MS) ^[45].

O grupo Interação Embalagem-Alimento, do Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP-Araraquara, sob supervisão da Dra. Magali Monteiro, realizou a quantificação da ϵ -caprolactama presente nas embalagens contendo PA-6 destinadas ao acondicionamento de produtos cárneos usando extração com solvente metanol e a quantificação do migrante foi feita usando a cromatografia gasosa, após ensaio de migração por imersão total ^[11]. Para o ensaio de migração, os filmes foram

cortados em seções de 6 cm² de área. Cada seção foi colocada em um tubo de vidro de 20 mL contendo 10 mL de solução de ácido acético 3%. Os tubos foram hermeticamente fechados e acondicionados em estufa a 40 ± 1°C por 10 dias e a 100°C por 30 minutos ^[8]. Após o período de contato, cada seção de embalagem foi retirada do tubo e descartada, sendo a seguir adicionado o padrão interno. As soluções do simulante assim obtidas foram injetadas no cromatógrafo gasoso empregando o método previamente desenvolvido e validado ^[11].

As amostras das embalagens contendo PA-6, usadas para produtos cárneos, foram colocadas em recipientes de vidro lacrado, e que foram irradiados no irradiador de Cobalto-60 Gamacell de 12kCi do CTR-IPEN, à temperatura ambiente, utilizando doses de radioesterilização ^[46] de 3kGy e 7kGy.

4.2.2 Análise por Ativação com Nêutrons (AAN)

Realizado pelo Grupo de Análise por Ativação Neutrônica Aplicada a Estudos em Medicina e Meio Ambiente do Centro do Reator de Pesquisa, sob supervisão da Dra. Mitiko Saiki, o método instrumental de análise por ativação com nêutrons (AAN), foi utilizado na determinação da migração dos elementos metálicos Cd, Co, Cr e Sb presentes em embalagens de alimentos derivados de leite ^[9].

Este método se baseia na medida da radioatividade que é induzida aos elementos da amostra por meio da irradiação com nêutrons. Ele foi escolhido por ter as seguintes vantagens em relação aos métodos tradicionais: apresenta baixo efeito da matriz, uma vez que os componentes principais dos materiais plásticos (carbono e o hidrogênio) não se ativam com a irradiação com nêutrons; permite análises multielementares e requer pouca preparação ou manuseio da amostra, não utilizando nenhum tratamento químico ^[10].

Para a análise dos elementos, as amostras foram cortadas em pequenas seções ^[9] e inseridas em recipientes e irradiadas no reator nuclear IEAR1 por um período de 16 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10¹² neutrons/(cm² · s). Após a irradiação, as amostras foram imersas ^[9] em tubos contendo solução de ácido acético 3% e submetidas ao ensaio de migração a uma temperatura de 40°C por 10 dias. Após este período as amostras de embalagem plástica foram removidas e a solução de simulante foi transferida para

tubos de polipropileno para medição dos raios gama ^[9]. Os radioisótopos medidos foram identificados de acordo com suas energias de fótons de raio gama e suas meias-vida. A quantidade de elemento que migrou do plástico para o simulante foi calculado pelo método comparativo ^[9].

4.2.3 Simulação numérica

Utilizou-se uma discretização não uniforme de pontos no eixo x, ortogonal à superfície (de forma análoga ao processo numérico utilizado para a resolução da equação de Schroedinger em ^[47,48]). Cada ponto do espaço recebe um índice i . A densidade destes pontos é maior próximo das interfaces, onde ocorrem as maiores variações das funções concentração e coeficiente de difusão.

Figura 4.1 - Visualização da discretização não-uniforme no eixo x.

O lado direito da equação (1.1) é escrito em diferenças finitas como:

$$\frac{d}{dx} D(x) \frac{d}{dx} C(x) \equiv \left(D_{i+1/2} \frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta_i} - D_{i-1/2} \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta_{i-1}} \right) \frac{2}{\Delta_{i-1} + \Delta_i}, \quad (4.1)$$

onde $D_{i+1/2} \equiv D(x_{i+1/2})$ é o valor do coeficiente de difusão no ponto $x_{i+1/2} = \frac{x_i + x_{i+1}}{2}$.

A equação (1.1) é, numericamente, o seguinte conjunto de n equações:

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta t D_{i+1/2}}{\Delta x_i (\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} C_{i+1}^{t+\Delta t} + \left(\frac{\Delta t D_{i+1/2}}{\Delta x_i (\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} + \frac{\Delta t D_{i-1/2}}{\Delta x_{i-1} (\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} + 1 \right) C_i^{t+\Delta t} - \\ & - \frac{\Delta t D_{i-1/2}}{\Delta x_{i-1} (\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} C_{i-1}^{t+\Delta t} = C_i^t \end{aligned} \quad (4.2)$$

Assim, a equação "contínua" (1.1) foi trocada por um conjunto de n equações "discretas", cada uma descrita pela equação (4.2) para i variando de 1 a n , onde n é o número total de pontos. Este sistema de equações lineares pode ser simplificado para uma estrutura do tipo:

$$a_i C_{i+1} + b_i C_i + c_i C_{i-1} = f_i, \quad (4.3)$$

a qual é do tipo tridiagonal, sendo resolvido pelo algoritmo de Thomas ^[48]. O resultado final é o perfil da concentração do migrante no alimento, a função $C(x_i, t_j)$, para qualquer ponto x_i e para qualquer instante t_j , sendo necessário apenas a condição inicial $C(x, t = 0)$ (perfil de concentração inicial).

É importante mencionar que o valor da concentração inicial dentro das embalagens foi estimado por mensurações experimentais da quantidade total ali avaliada. Não foi possível se obter a "forma" da função $C(x, t = 0)$, sendo, pois, assumida constante em diversas situações deste trabalho.

O programa computacional foi escrito em linguagem Fortran e compilado utilizando o software Force 2.0. Uma listagem do programa pode ser encontrada nos Anexos A e B. Uma simulação típica com 10^4 pontos é executada em poucos segundos, utilizando-se um notebook HP Compaq com processador Athlon de 1.8 GHz. Devido à não-uniformidade na discretização do espaço, não foi possível utilizar nenhuma técnica já conhecida para estudar a estabilidade da solução numérica, sendo esta analisada caso a caso. O Anexo D faz um apanhado dessas técnicas, que são úteis e importantes para estudos iniciais da quantificação da migração.

O conjunto de parâmetros necessários como entrada do programa contém a temperatura inicial e final do sistema embalagem-alimento, o perfil da concentração inicial do migrante em estudo, o coeficiente de difusão infinito e a energia de ativação no alimento e no plástico, além das espessuras de todas as camadas de materiais envolvidos.

Os resultados na saída fornecem a cinética da migração, além dos perfis de concentração em instantes desejados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todos os resultados deste trabalho são apresentados em 3 seções, respectivamente:

5.1.Migração da ϵ -caprolactama para bebidas à base de cola

5.2.Migração da ϵ -caprolactama para o simulante de alimentos

5.3.Migração de elementos metálicos quantificados por ativação neutrônica

Na primeira destas seções utilizou-se de resultados publicados na referência ^[45] sobre a cinética de migração de sistemas embalagem-bebida cuja migração específica da ϵ -caprolactama para bebidas à base de cola foi mensurada em certos instantes. Tomou-se estes resultados experimentais como guia na busca dos coeficientes de migração e energias de ativação que ajustassem a cinética de migração aos valores publicados. Também fez-se o estudo teórico de uma hipotética situação onde os perfis de concentração inicial fossem alterados por, como exemplo, radiação ionizante.

Na segunda seção são apresentados os resultados experimentais da migração da ϵ -caprolactama de duas embalagens diferentes à base de PA-6 para o simulante sob diferentes condições de irradiação gama. A simulação utilizou a quantidade total do migrante mensurada experimentalmente para estimar um perfil de concentração inicial constante como parâmetro de entrada. Estimou-se os coeficientes de difusão e as energias de ativação para se calcular a cinética de migração que se ajustasse aos resultados mensurados.

Na terceira seção a simulação se ajustou aos resultados experimentais mensurados por ativação neutrônica, onde as concentrações iniciais dos elementos migrantes dentro da embalagem foram estimadas e os coeficientes de difusão foram baseados nos encontrados na literatura, onde a difusão se processa em água.

5.1 Migração da ϵ -caprolactama para bebidas a base de cola

De acordo com os valores mensurados da concentração do migrante em certos instantes apenas, tomadas da referência ^[45], realizou-se a simulação da cinética da migração. Assumiu-se o perfil de concentração inicial mais simples, indicado na Figura 5.1.

FIGURA 5.1 - Perfil de Concentração Inicial constante em toda a extensão da embalagem, chamado de "1.0". A concentração inicial é nula fora do polímero. A embalagem tem espessura de $55 \mu\text{m}$ (de 2000 até 2055 μm).

Com um perfil inicial deste tipo foi simulado o comportamento da migração da ϵ -caprolactama para a bebida, com e sem gás, a uma temperatura de 20°C . Os valores experimentais juntamente com a simulação da cinética da migração constam na Figura 5.2.

FIGURA 5.2 – Cinética da migração da ϵ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola com (acima) e sem (abaixo) gás em função do tempo a 20 °C. Os pontos representam resultados experimentais extraídos de ^[45] e a curva sólida a simulação utilizando o perfil 1.0 como concentração inicial, vide Figura 5.1.

Pela simulação, determinou-se o coeficiente de difusão do monômero na poliamida, com o valor de $3,31 \times 10^4 \mu\text{m}^2/\text{h}$. Na bebida com gás foi de $5,0 \times 10^9 \mu\text{m}^2/\text{h}$ e na bebida sem gás foi de $2,55 \times 10^8 \mu\text{m}^2/\text{h}$.

Note uma considerável incerteza de medição, visualizada pela dispersão dos pontos em certos instantes. Mesmo assim, a simulação permitiu

quantificar um aumento significativo no coeficiente de difusão com a adição de gás à bebida.

Como um exercício interessante, aproveitando estes resultados, variou-se o perfil de concentração inicial destas cinéticas de migração. Os novos perfis utilizados constam na Figura 5.3.

FIGURA 5.3 – Perfis de Concentração Iniciais. Os perfis "0.0" a "0.8" correspondem a uma diminuição (ou degradação) da quantidade do migrante próximo às interfaces com o alimento. Os perfis "1.2" a "2.0" correspondem a um aumento desta quantidade.

Estes perfis propostos poderiam ser o resultado de processos de produção ou da atuação de radiação UV ou ionizante. A quantidade dos monômeros pode manter-se a mesma, pode aumentar (causado por radiólises das cadeias poliméricas) ou diminuir (causado por degradação do monômero). Esta quantidade pode se alterar em camadas da embalagem de espessuras que dependerão da penetração da radiação ou do método de produção.

Foram fixados os valores do Coeficiente de Difusão no Polímero e no Alimento obtidos com a simulação do perfil 1.0 e variou-se somente este perfil de concentração inicial. Com o perfil inicial alterado, a cinética de migração também se altera, como mostrado na Figura 5.4.

FIGURA 5.4 – Cinética da Migração da ϵ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola com (acima) e sem (abaixo) gás a 20 °C para os vários perfis iniciais da Figura 5.3. Os pontos experimentais também estão expostos.

As simulações demonstram que a migração dos componentes é fortemente dependente do seu perfil de *Concentração inicial*, o que foi também estudado pelas referências ^[25,26]. O aumento ou a diminuição ocorreu de forma praticamente proporcional à quantidade total do migrante no polímero inicialmente (integral do perfil de concentração na embalagem).

5.2 Migração da ϵ -caprolactama para o simulante de alimentos

Os valores da concentração inicial da ϵ -caprolactama presente no polímero para as amostras das duas embalagens, L1 e L2, utilizadas no acondicionamento de produtos cárneos, irradiadas e não irradiadas, estão apresentados na Tabela 5.1

Tabela 5.1 – Quantidade de ϵ -caprolactama (mg kg^{-1} por filme) presente nas embalagens irradiadas e não irradiadas. Irradiações realizadas no CTR e resultados fornecidos pelo *Grupo Interação Embalagem-Alimento no Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP-Araraquara*.

Dose	L1	L2
0 kGy	2440,22	2413,87
3 kGy	2682,85	2394,13
7kGy	3362,50	2656,62

Estes valores representam a quantidade de ϵ -caprolactama presente por unidade de massa do filme plástico. A dose de 3kGy resultou no aumento da quantidade de ϵ -caprolactama em 10% para a embalagem L1 e uma diminuição de 0,8% para as embalagem L2, já a dose de 7kGy resultou em um aumento de 37,8% para embalagem L1 e de 10% para L2 comparado com o valor de controle correspondente às amostras não irradiadas.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da quantidade de ϵ -caprolactama que migrou para o simulante ácido acético, nas temperaturas normativas e após os intervalos de tempo normativos ^[8].

Estes valores representam a quantidade de ϵ -caprolactama que migrou por unidade de massa do simulante. Os valores obtidos estavam abaixo do limite máximo estabelecidos pela Legislação Brasileira ^[8].

Na Figura 5.5 constam estes valores experimentais (pontos) e as Cinéticas de Migração (curvas) simuladas.

Tabela 5.2 – Quantidade de ϵ -caprolactama (mg kg^{-1} de simulante) migrada das embalagens plásticas para o simulante ácido acético 3%. Resultados fornecidos pelo Grupo Interação Embalagem-Alimento no Departamento de Alimentos e Nutrição da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP-Araraquara. Apenas as amostras não irradiadas foram avaliadas.

Embalagens	40°C – 10 dias	100°C – 30 minutos
L1	9,49	7,20
L2	9,65	8,38

Figura 5.5 – Cinéticas de Migração da ϵ -caprolactama presente nas embalagem L1(acima) e L2(abaixo) irradiadas com doses de 0kGy, 3kGy e 7kGy, para o simulante de alimento ácido acético 3% a 100°C por 30 minutos (esquerda) e a 40°C por 10 dias (direita). O ponto único em cada gráfico representa o resultado experimental dos ensaios normativos, presente na Tabela 5.2. Note a escala temporal em minuto à esquerda e em dias à direita.

Nota-se pela simulação que a migração atinge o valor próximo ao da saturação logo no primeiro dia, a 40°C. A dose de radiação de 3kGy não aumenta significativamente a migração na embalagem L2. Este é um exemplo de que a interpretação de qualquer resultado de migração é específica para o tipo de embalagem. Todos os valores das curvas estão abaixo do LME [8].

Os coeficientes de migração infinitos e as energias de ativação, encontrados pela simulação, para o ajuste com o ponto experimental disponível constam na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Coeficientes de Difusão Infinito e Energias de Ativação da ε -caprolactama obtidos pela simulação para o ajuste da cinética de migração aos pontos experimentais mensurados.

Meio	D_{∞} ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	E (J/Mol)
Embalagem L1	$4,31 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^2$
Embalagem L2	$5,0 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^2$
Simulante	$4,90 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^4$

Pequenas alterações nestes valores causam grandes mudanças nas cinéticas de migração simuladas. Outras combinações de resultados poderiam ter sido utilizadas para o ajuste das curvas de cinética de migração aos pontos experimentais. Para a validação e utilização destes parâmetros determinados por simulação, outros ensaios são necessários. Mas certas discussões são pertinentes, como a diferença na ordem de grandeza dos coeficientes de difusão infinito no simulante e no polímero e a proximidade dos valores para ambas as embalagens, que para a simulação foram assumidas tipo monocamada, e não multicamadas (que na verdade o são, mas sem suas características fornecidas pelo produtor, não puderam ser implementadas).

5.3 Migração de elementos metálicos quantificados por análise por ativação com nêutrons (AAN)

A Tabela 5.4 apresenta os resultados de ^[9], para a migração dos elementos Cd, Co, Cr e Sb obtidos através de análise por ativação com nêutrons (AAN) para cinco amostras de embalagens de produtos derivados de leite. Os resultados da migração são dados em termos de massa do elemento que migrou por massa da solução de simulante.

Tabela 5.4 – Resultados do *Grupo de Análise por Ativação Neutrônica Aplicada a Estudos em Medicina e Meio Ambiente do Centro do Reator de Pesquisa*. Quantidade migrada dos elementos Cd, Co, Cr e Sb, em (mg . kg⁻¹), presente nas embalagens plásticas de derivados de leite para o simulante ácido acético 3%.

Embalagem	Cd (10 ⁻³)	Co (10 ⁻⁶)	Cr (10 ⁻⁶)	Sb (10 ⁻⁶)
L1	<23	54 ± 4	<360	<130
L2	<7	<35	<280	<70
L3	<8	<32	<250	<60
L4	57,35 ± 0,04	43,3 ± 0,8	1240 ± 94	<100
L5	<23	<31	<290	<120

Experimentalmente somente na embalagem L4 foi detectada a migração do elemento cádmio. O cobalto foi detectado nas embalagens L1 e L4, o cromo foi detectado apenas na embalagem L4 e o antimônio não foi detectado em nenhuma amostra de embalagem.

Para este trabalho, a simulação assumiu que os limites mínimos indicados na tabela são os valores efetivos mensurados, até por uma questão de segurança, para se fazer uma simulação supondo-se que a quantidade real seja o limite de detecção presente. Como informação, os valores obtidos da migração para os elementos Cd, Cr e Sb estão abaixo daqueles estabelecidos pela legislação ^[8].

As Figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam, respectivamente, a simulação da cinética de migração dos elementos Cd, Co, Cr e Sb, migrados das embalagens citadas para o simulante de alimentos solução de ácido acético 3%. Há apenas um ponto experimental para cada elemento metálico correspondente

ao ensaio normativo utilizando temperatura de 40°C por um período de 10 dias. A condição 100°C (que é também normativa) só foi simulada.

Figura 5.6 - Simulação da cinética da migração do elemento Cd presente nas embalagens de produtos derivados de leite (L1, L2, L3, L4 e L5) para o simulante de alimento ácido acético 3% a 40°C por 10 dias (acima) e a 100°C por 30 minutos (abaixo). Os pontos representam os resultados experimentais e as curvas a simulação.

Figura 5.7 - Simulação da cinética da migração do elemento Co presente nas embalagens de produtos derivados de leite (L1, L2, L3, L4 e L5) para o simulante de alimento ácido acético 3% a 40°C por 10 dias (acima) e a 100°C por 30 minutos (abaixo). Os pontos representam os resultados experimentais e as curvas a simulação.

Figura 5.8 - Simulação da cinética da migração do elemento Cr presente nas embalagens de produtos derivados de leite (L1, L2, L3, L4 e L5) para o simulante de alimento ácido acético 3% a 40°C por 10 dias (acima) e a 100°C por 30 minutos (abaixo). Os pontos representam os resultados experimentais e as curvas a simulação.

Figura 5.9 - Simulação da cinética da migração do elemento Sb presente nas embalagens de produtos derivados de leite (L1, L2, L3, L4 e L5) para o simulante de alimento ácido acético 3% a 40°C por 10 dias (acima) e a 100°C por 30 minutos (abaixo). Os pontos representam os resultados experimentais e as curvas a simulação.

Assumiu-se o coeficiente de difusão infinito de qualquer dos elementos no simulante como sendo $D_{\infty}=1,0 \mu\text{m}^2/\text{h}$. Os valores obtidos através da simulação para o coeficiente de difusão infinito no polímero constam na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Valores de coeficiente de difusão infinita do polímero, estimados pela simulação, D_{∞} unidade: ($10^7 \mu\text{m}^2/\text{h}$).

Embalagem	Cd	Co	Cr	Sb
L1, L2, L3, L4, L5	1,1736	1,7604	1,6560	0,9576

Os valores para a energia de ativação no alimento (E_{atA}) e no polímero (E_{atP}) são, respectivamente, $E_{atA} = 10 \text{ J/Mol}$ e $E_{atP} = 5,0 \times 10^4 \text{ J/Mol}$.

Os valores de concentração inicial (C_o) encontrados pela simulação são dependentes do tipo elemento metálico e da embalagem, sendo seus valores dados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Valores de concentração inicial estimados pela simulação, C_o , unidade: ($10^{-6} \text{ mg dm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$).

Embalagem	Cd	Co	Cr	Sb
L1	262,36	0,52491	3,5518	1,6144
L2	74,947	0,33688	2,8142	0,8197
L3	89,756	0,31338	2,5055	0,7597
L4	651,22	0,41915	1,2283	1,2595
L5	261,74	0,29771	2,9104	1,4345

As embalagens cujas migrações dos elementos metálicos mensuradas experimentalmente (único ponto à 40°C no instante 10 dias, à direita na Figura 5.7) eram maiores, tiveram cinéticas de migração maiores, obviamente.

As cinéticas de migração tanto a 40°C por 10 dias quanto à 100°C por 30 minutos apresentaram o mesmo aspecto e a mesma ordenação para todas as embalagens. O que ajudou neste comportamento homogêneo foi o fato de todos os perfis de concentração inicial serem funções constantes dentro da embalagem. Este pode não ser uma premissa verdadeira, visto que várias das embalagens são multicamadas e certos elementos metálicos poderiam estar mais concentrados em poucas camadas.

6 CONCLUSÕES

Foram realizadas irradiações e desenvolvida a simulação numérica da migração de elementos metálicos e do monômero ϵ -caprolactama presentes em embalagens poliméricas para alimentos e simulante. Embora não tenha havido um processo de validação formal, o simulador mostrou excelente concordância com muitos resultados de migração específica experimentais, mensurados por técnicas analíticas bem diversas.

As irradiações conduzidas no IPEN sob condições típicas de radioesterilização e as migrações específicas analisadas com este simulador demonstraram o cuidado que se deve ter numa simples sessão de irradiação de alimentos já embalados.

Aplicou-se este modelamento matemático no estudo e melhor compreensão da migração das substâncias citadas, nos importantes sistemas embalagem-alimento irradiados. Há diversas grandezas físicas e químicas envolvidas, muitas das quais com seus valores desconhecidos ou não encontrados na literatura disponível. As simulações permitiram avaliar o coeficiente de difusão infinito, a energia de ativação e a concentração inicial de cada elemento metálico migrante, grandezas que não foram, e talvez nem fosse possível, mensurar experimentalmente.

Este processo de simulação permite estimar o intervalo de tempo em que certas concentrações do migrante atingirão níveis que exijam atenção ou descarte do alimento.

Técnicas experimentais que permitam a avaliação do perfil de concentração em função da espessura da embalagem serão de grande auxílio para validar e respaldar os resultados obtidos por este processo de simulação.

Os trabalhos completos publicados com arbitragem, presentes no Apêndice, corroboram a importância desta ferramenta de simulação na Metrologia em Tecnologia de Alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KATAN, L.L. ***Migration from Food Contact Materials***. London: Blackie Academic & Professional, 1996.
- 2 GOTARDO, M.A.; MONTEIRO, M. Migration of diethylhexyl phthalate from PVC bags into intravenous cyclosporine solutions. ***Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis***. v. 38, p. 709-713, 2005.
- 3 MONTEIRO, M. ***Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais: metodologia analítica e estudo de migração***. 1997. Tese (Doutorado) – Universidade de Campinas, Campinas.
- 4 MONTEIRO, M.; NERÍN, C.; REYES, F.G.R. Determination of UV stabilizers in PET bottles by high performance-size exclusion chromatography. ***Food Additives and Contaminants***, v. 13, n. 5, p. 575-86, 1996.
- 5 MONTEIRO, M.; NERÍN, C.; REYES, F.G.R. A GC/MS Method for Determining UV Stabilizers in Polyethyleneterephthalate Bottles. ***Journal of High Resolution Chromatography***, v. 21, n. 5, p. 317-320, 1998.
- 6 MONTEIRO, M.; NERÍN, C.; REYES, F.G.R. Migration of Tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into fatty-food simulants. ***Packaging Technology and Science***, v. 12, n. 5, p. 241-248, 2000.
- 7 INCROPERA, F.P.; DeWitt, D. P. ***Fundamentos de transferência de calor e de massa***. Rio de Janeiro: LTC, 1998.
- 8 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Estabelece os regulamentos técnicos sobre o uso de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimento. Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999.
- 9 SOARES, E.P.; SAIKI, M. ***Study of element migration from plastic food packagings to simulating solutions***. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES, 41st, July 14-21, 2006, Rio de Janeiro. ***Proceedings...*** Rio de Janeiro.
- 10 SOARES, E.P. ***Caracterização de componentes inorgânicos e tipos de polímeros em materiais plásticos metalizados***. 2002. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 11 FÉLIX, J.S.; PADULA, M.; MANZOLI, J. E.; MONTEIRO, M. Migração de ϵ -caprolactama de embalagens contendo poliamida 6 para simulante ácido acético 3% e validação do método analítico. ***Ciência Tecnologia Alimentos***, v. 27(supl.), p. 27-32, 2007
- 12 FÉLIX, J.S.; MONTEIRO, M.; MANZOLI, J.E.; PADULA, M.; PEZO, D.; ROMERO, J.; NERIN, C. Identification and migration of degradation compounds from irradiation of multilayer polyamide 6 films for meat foodstuffs and cheese. ***Analytical and Bioanalytical Chemistry***, 2008. DOI 10.1007/s00216-008-1893-3.
- 13 ARAÚJO, H. P.; FÉLIX, J. S.; MANZOLI, J.E.; PADULA, M.; MONTEIRO, M. Effects of γ -irradiation on caprolactama levels from multilayer PA-6 films for food packaging. Development and validation of a gas chromatograph method.

Radiation Physics and Chemistry, 2008.
DOI:10.1016/j.radphyschem.2008.03.001

- 14 HELMROTH, E.; RIJIK, R.; DEKKER, M.; JONGEN, W. Predictive modeling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. **Food Science & Technology**. v. 13, p. 102-109, 2002.
- 15 MOUSAVI, S.M.; DESOBRY, S.; HARDY, J. Mathematical Modelling of Migration of Volatile Compounds into Packaged Free Space. Part I: Cylindrical Shaped Food. **Journal of Food Engineering**. v. 36, <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jissue/69504487> p. 453-472, 1998.
- 16 MOUSAVI, S.M.; DESOBRY, S.; HARDY, J. Mathematical Modelling of Migration of Volatile Compounds into Packaged Free Space. Part II: Spherical Shaped Food. **Journal of Food Engineering**. v. 36, <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jissue/69504487> p. 473-484, 1998.
- 17 MERCER, A.; CASTLE, L.; COMYN, J.; GILBERT, J. Evaluation of a predictive mathematical model of di-(ethylhexyl) adipate plasticizer migration from PVC film into foods. **Food Additives and Contaminants**. v. 7, n. 4, p. 497-507, 1990.
- 18 LIMM, W.; HOLLIFIELD, H. C. Modelling of additive diffusion in polyolefin. **Food Additives and Contaminants**. v.13, n. 8, p. 949-967, 1996.
- 19 LICKLY, T.D.; RAINEY, M. L.; BURGET, L. C.; BREDER, C. V.; BORODINSKY, L. Using a simple diffusion model to predict residual monomer migration--considerations and limitations. **Food Additives and Contaminants**. v.14, n. 1, p. 65-74, 1997.
- 20 HAMDANI, M.; FEIGENBAUM, A.; VERGNAUD, J. M. Prediction of worst case migration from packaging to food using mathematical models. **Food Additives and Contaminants**. v.14, n. 5, p. 499-506, 1997.
- 21 FRANZ, R.; HUBER, M.; PIRINGER, O. Presentation and experimental verification of a physico-mathematical model describing the migration across functional barrier layers into foodstuffs. **Food Additives and Contaminants**. v.14, n. 6-7, p. 627-640, 1997.
- 22 LAOUBI, S.; VERGNAUD, M. Modelling transport between a monolayer and bi-layer polymeric package and food. **Food Additives and Contaminants**. v.14, n. 6-7, p. 641-647, 1997.
- 23 AKTS. Advanced Kinetics and Technology Solutions. Disponível em: <http://www.akts.com/sml.html> . Acesso em: 24 out. 2007.
- 24 RODUIT, B., BORGEAT, Ch.; CAVIN, S; FRAGNIÈRE, C.; DUDLER, V. Application of Finite Element Analysis (FEA) for the simulation of release of additives from multilayer polymeric packaging structures **Food Additives and Contaminants**. v.22, n. 10, p. 945-955, 2005.
- 25 MANZOLI, J.E.; RELA, P.R., FÉLIX, J.S., MONTEIRO, M. Initial concentration profile influence on migration measurements from plastic packaging: a simulation study. In: IMEKO WORLD CONGRESS – METROLOGY FOR A SUSTAINABLE DEVELOPMENT, XVIII., September 17-21, 2006, Rio de Janeiro. **Proceedings**...Rio de Janeiro.

- 26 MANZOLI, J. E.; ROSA, F. M. L.; FELIX, J. S.; MONTEIRO, M. Migration Measurements from plastic packaging: a Simulation Study on Influence of Initial Concentration Profile. ***Metrology and Measurements Systems***. v. XIV, n. 1, p. 117-124, 2004.
- 27 SINO, M. A. Plástico lidera as vendas de material de embalagem.. ***Plástico Moderno***. n. 54, p.12-22, 1995
- 28 NASSER, A. L. M. ***Identificação de oligômeros presentes em garrafas PET destinadas ao acondicionamento de água mineral e de suco de fruta: desenvolvimento de validação do método analítico***. 2003. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 29 BUREAU, G.; MULTON, J. L. ***Food Packaging Technology Vol.2***. New York: VCH Publishers, Inc., 1996.
- 30 SARANTÓPOULOS, C. I. G. L; OLIVEIRA, M. L.; COLTRO, L; VERCELINO, A. R. M.; CORRÊA, G. E. E. ***Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades***. Campinas: CETEA/ITAL, p. 24-27, 2002.
- 31 CATALÁ, R.; GAVARA, R. ***Fundamentos y mecanismos de la migración. In: CATALÁ, R.; GAVARA, R. (Ed.). Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos***. España: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 2002. p. 1-17.
- 32 FERNANDES, M. H. C.; GARCIA, E. E. C.; PADULA, M. Migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos. ITAL/CETEA/SBCTEA, Campinas, 1987.
- 33 OTHMER, K. ***Encyclopedia of chemical technology***. 3rd ed. LOCAL: John Wiley & Sons, 1994. CD-ROM.
- 34 HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. ***Plastics packaging: properties, processing, applications and regulations***. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, p. 113-115, 2000.
- 35 RETO, M. A. S. Náilon beira os setenta anos no auge do sucesso. ***Plástico Moderno***, n. 352, p. 24-35, 2004.
- 36 BROWN, W. E. ***Plastics in food packaging: properties, design and fabrication***. New York: Marcel Dekker, 1992, p. 129-130.
- 37 SOTO-VALDEZ, H.; GRAMSHAW, J. W.; VANDERBURG, H. J. Determination of potential migrants present in Nylon ‘microwave and roasting bags’ and migration into olive oil. ***Food Additives and Contaminants***, v. 14, n. 3, p. 309-318, 1997.
- 38 BEGLEY, T. H.; GAY, M. L.; HOLLIFIELD, H. C. Determination of migrants in and migration from nylon food packaging. ***Food Additives and Contaminants***, v. 12, n. 5, p. 671-676, 1995.
- 39 NERIN, C. Alimentos preparados para cocinar en la bolsa. In: NERÍN, C.; CACHO, J.; REYES, F. G. R.; FARIA, J. A.; ANJOS, C. A. R.; PADULA, M. ***Materiais plásticos em contato com alimentos***. Campinas: CETEA/ITAL, 1995, cap. 5. p. 1-21. (apostila)

- 40 PARK, G. Y.; CHO, S. Y.; JEON, D. H.; KWAK, I. S.; LEE, K. H.; PARK, H. J. Formation of monomer residues in PS, PC, PA-6 and PVC upon γ -irradiation. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 76, p. 1055-1059, 2006.
- 41 STOFFERS, N. H.; LINSEN, J. P. H.; FRANZ, R.; WELLE, F. Migration and sensory evaluation of irradiated polymers. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 71, p. 203-206, 2004.
- 42 ZYGOURA, P. D.; GOULAS, A. E.; RIGANAKOS, K. A.; KONTOMINAS, M. G. Migration of di-(2-ethylhexyl)adipate and acetyltributyl citrate plasticizers from food-grade PVC film into isooctane: Effect of gamma radiation. ***Journal of Food Engineering***, v. 78, p. 870-87, 2007.
- 43 JEON, D. H.; PARK, G. Y.; KWAK, I. S.; LEE, K. H.; PARK, H. J. Antioxidants and their migration into food simulants on irradiated LLDPE film. ***LWT***, v. 40, p. 151-156, 2007.
- 44 ITO, R.; SESHIMO, F.; HAISHIMA, Y.; HASEGAWA, C.; ISAMA, K.; YAGAMI, T.; NAKAHASHI, K.; YAMAZAKI, H.; INOUE, K.; YOSHIMURA, Y.; SAITO, K.; TSUCHIYA, T.; NAKAZAWA, H. Reducing the migration of di-2-ethylhexyl phthalate from polyvinyl chloride medical devices. ***International Journal of Pharmaceutics***, v. 303, p. 104-112, 2005.
- 45 BRADLEY, E.; READ, W.; SPECK, D.; CASTLE, L. Kinetic studies on the migration of caprolactam from nylon-6 into foodstuffs. ***Food Migration***. Brussels. March 2003. Disponível em: <http://www.foodmigration.com> . Acesso em: 2 fev. 2006.
- 46 IAEA. ***Dosimetry for food irradiation. Technical reports series, 409.*** Vienna, 2002.
- 47 MANZOLI, J. E. ***Dinâmica de pacotes de onda em fios e poços quânticos duplos assimétricos e acoplados.*** 1993. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 48 MANZOLI, J. E. ***Efeito de campo em heteroestruturas semicondutoras de dispositivos eletrônicos quânticos.*** 1998. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 49 ROSENBERG, D. U. von. ***Methods for the numerical solution of partial differential equations – Modern Analytic and Computational Methods in Science and Mathematics.*** New York, NY.: Elsevier, 1975.
- 50 PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. ***Numerical recipes – The art of scientific computing. 3rd.*** New York: Cambridge University Press, 2007.
- 51 CRANK, J. NICOLSON, P. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type. ***Proceedings of the Cambridge Philosophical Society***, v. 43, p. 50-64, 1947.

ANEXO A – Programa Fonte da Simulação JEMD2A.f

PROGRAM JEMD2A

```

C-----
C  prepara coef.dif., concentracao, dominio,...
C-----
      INTEGER      NDTi,NDTf,PX
      PARAMETER    (PX=2000)
      REAL          CONC(PX),COEDIF(PX),DTi,DTf,TI,TF,DX(PX),X(PX),
      .             A,B,C,D,E,DA,DB,DC,DD,DE,CoA,CoB,CoC,CoD,CoE,
      .             DinAl,DinA,DinB,DinC,DinD,DinE,DX1,DX2,DX3,
      .             EAtiAl,EAtiA,EAtiB,EAtiC,EAtiD,EAtiE,
      .             DFAL,DFA,DFB,DFC,DFD,DFE
C-----
1  FORMAT(10X,I5,/,10X,I5,4(/,10X,G15.7),/,
      .    2(/,10X,G15.7),5(/,4(/,10X,G15.7)))
4  FORMAT(4(G15.7,1X))
C-----
      OPEN(UNIT=05,FILE='ENTRA1.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=07,FILE='ENTRA2.dat',STATUS='OLD')
C-----
      READ(5,1)NDTi,NDTf,DTi,DTf,TI,TF,DinAl,EAtiAl,
      .         A,CoA,DinA,EAtiA,B,CoB,DinB,EAtiB,
      .         C,CoC,DinC,EAtiC,D,CoD,DinD,EAtiD,
      .         E,CoE,DinE,EAtiE
C-----
C  DOMINIO EM UNIDADES DE COMPRIMENTO, UC
C  TEMPO EM UNIDADES DE TEMPO, UT
C
      DX1= 10.0 /170.
      DX2= 100.0 /70.
      DX3= 3000.0/10.
      DA = A      /300.0
      DB = B      /300.0
      DC = C      /300.0
      DD = D      /300.0
      DE = E      /300.0
C-----
C  EQUACAO DE ARRHENIUS:
C
      DFAL=DinAl*EXP(-(EAtiAl/(8.31*(TI+273.))))
      DFA= DinA*EXP(-(EAtiA/(8.31*(TI+273.))))
      DFB= DinB*EXP(-(EAtiB/(8.31*(TI+273.))))
      write(*,*)'coefif em A e B:',dfa,dfb
      DFC= DinC*EXP(-(EAtiC/(8.31*(TI+273.))))
      DFD= DinD*EXP(-(EAtiD/(8.31*(TI+273.))))
      DFE= DinE*EXP(-(EAtiE/(8.31*(TI+273.))))
C-----
      X(1) =DX3
      DX(1)=DX3
      CONC(1)=0.0
      COEDIF(1)=DFAL
      DO 10 I=2,10
          DX(I)=DX3
          X(I) =X(I-1)+DX3
          CONC(I)=0.0
          COEDIF(I)=DFAL
10  CONTINUE

```

```

DO 11 I=11,80
  DX(I)=DX2
  X(I)=X(I-1)+DX2
  CONC(I)=0.0
  COEDIF(I)=DFAL
11 CONTINUE
DO 12 I=81,250
  DX(I)=DX1
  X(I)=X(I-1)+DX1
  CONC(I)=0.0
  COEDIF(I)=DFAL
12 CONTINUE
DO 13 I=251,550
  DX(I)=DA
  X(I)=X(I-1)+DA
  CONC(I)=CoA
  COEDIF(I)=DFA
13 CONTINUE
DO 14 I=551,850
  DX(I)=DB
  X(I)=X(I-1)+DB
  CONC(I)=CoB
  COEDIF(I)=DFB
14 CONTINUE
DO 15 I=851,1150
  DX(I)=DC
  X(I)=X(I-1)+DC
  CONC(I)=CoC
  COEDIF(I)=DFC
15 CONTINUE
DO 16 I=1151,1450
  DX(I)=DD
  X(I)=X(I-1)+DD
  CONC(I)=CoD
  COEDIF(I)=DFD
16 CONTINUE
DO 17 I=1451,1750
  DX(I)=DE
  X(I)=X(I-1)+DE
  CONC(I)=CoE
  COEDIF(I)=DFE
17 CONTINUE
DO 18 I=1751,1920
  DX(I)=DX1
  X(I)=X(I-1)+DX1
  CONC(I)=0.0
  COEDIF(I)=DFAL
18 CONTINUE
DO 19 I=1921,1990
  DX(I)=DX2
  X(I)=X(I-1)+DX2
  CONC(I)=0.0
  COEDIF(I)=DFAL
19 CONTINUE
DO 20 I=1991,2000
  DX(I)=DX3
  X(I)=X(I-1)+DX3
  CONC(I)=0.0
  COEDIF(I)=DFAL
20 CONTINUE

```

C-----

```
REWIND 7  
WRITE(7,4)(X(I),DX(I),COEDIF(I),CONC(I),I=1,PX)  
C-----  
STOP  
END
```

ANEXO B – Programa Fonte da Simulação JEMD2B.f

```

PROGRAM JEMD2B
C
C  calculo de difusao polimero - alimento
C  Sistema Multicamada (5)
C
      INTEGER      PX,NDTi,NDTf,TREG1,TREG2,TREG3,TREG4
      PARAMETER    (PX=2000)
      REAL          CONC(PX),COEDIF(PX),CDIF(PX),DTi,DTf,TI,TF,T,
      .            A,B,C,D,E,CoA,CoB,CoC,CoD,CoE,
      .            DinAl,DinA,DinB,DinC,DinD,DinE,DX(PX),X(PX),
      .            EAtiAl,EAtiA,EAtiB,EAtiC,EAtiD,EAtiE,
      .            DFAl,DFA,DFB,DFC,DFD,DFE,
      .            AX(PX),BX(PX),CX(PX),MIG,DIR(PX),
      .            NOPOL,TTOT
C-----
      COMMON /BL1/AX,BX,CX,DIR,CONC
C-----
      1 FORMAT(10X,I5,/,10X,I5,4(/,10X,G15.7),/,
      .        2(/,10X,G15.7),5(/,4(/,10X,G15.7)))
      2 FORMAT(4(G15.7,1X))
      3 FORMAT(G15.7,1X,G15.7)
      4 FORMAT(G15.7,1X,G15.7,1X,G15.7)
C-----
      OPEN(UNIT=05,FILE='Entral.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=06,FILE='Entra2.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=07,FILE='MigTi.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=08,FILE='MigTf.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=11,FILE='Ti1.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=12,FILE='Ti2.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=13,FILE='Ti3.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=14,FILE='Ti4.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=15,FILE='Ti5.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=16,FILE='Tf1.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=17,FILE='Tf2.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=18,FILE='Tf3.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=19,FILE='Tf4.dat',STATUS='OLD')
      OPEN(UNIT=20,FILE='Tf5.dat',STATUS='OLD')
C-----
      READ(5,1)NDTi,NDTf,DTi,DTf,TI,TF,DinAl,EAtiAl,
      .        A,CoA,DinA,EAtiA,B,CoB,DinB,EAtiB,
      .        C,CoC,DinC,EAtiC,D,CoD,DinD,EAtiD,
      .        E,CoE,DinE,EAtiE
      READ(6,2)(X(I),DX(I),CDIF(I),CONC(I),I=1,PX)
C-----
      REWIND 7
      REWIND 8
      REWIND 11
      REWIND 12
      REWIND 13
      REWIND 14
      REWIND 15
      REWIND 16
      REWIND 17
      REWIND 18
      REWIND 19
      REWIND 20
C-----

```

```

TTOT=DTi*NDTi
TREG1=NDTi/5
TREG2=2*TREG1
TREG3=3*TREG1
TREG4=4*TREG1
MIG=0.0
DO 20 I=1,250
    MIG=MIG+CONC(I)*DX(I)
20 CONTINUE
DO 30 I=1751,PX
    MIG=MIG+CONC(I)*DX(I)
30 CONTINUE
NOPOL=0.0
DO 40 I=251,1750
    NOPOL=NOPOL+CONC(I)*DX(I)
40 CONTINUE
T=0.0
WRITE(7,4)T,MIG,NOPOL
C-----
COEDIF(1) =(CDIF(1)+CDIF(2))/2.0
COEDIF(PX)=CDIF(PX)
DO 50 I=2,PX-1
    COEDIF(I) = (CDIF(I)+CDIF(I+1))/2.0
    AX(I)= -DTi* COEDIF(I-1)/(DX(I-1)*(DX(I)+DX(I-1)))
    CX(I)= -DTi* COEDIF(I) / (DX(I) *(DX(I)+DX(I-1)))
    BX(I)= 1+DTi* (COEDIF(I-1)/(DX(I-1)*(DX(I)+DX(I-1))))+
    . COEDIF(I) / (DX(I) *(DX(I)+DX(I-1)))
50 CONTINUE
AX(1) = 0.0
AX(PX)= -DTi* COEDIF(PX-1)/(DX(PX-1)*(DX(PX)+DX(PX-1)))
CX(1) = -DTi* COEDIF(1)/ (DX(1) * DX(1))
CX(PX)= 0.0
BX(1) =1+DTi*(COEDIF(1)/ (DX(1)* 2*DX(1)))+
    . COEDIF(1)/ (DX(1)* 2*DX(1)))
BX(PX)=1+DTi*(COEDIF(PX-1)/(DX(PX-1)*(DX(PX)+DX(PX-1)))+
    . COEDIF(PX)/(DX(PX) * (DX(PX)+DX(PX-1))))
C-----
DO 130 I=1,NDTi
    DO 70 J=2,PX-1
        DIR(J)= (-AX(J)) *CONC(J-1) +
        . (2-BX(J)) *CONC(J) +
        . (-CX(J)) *CONC(J+1)
70 CONTINUE
DIR(1) = (2-BX(1)) *CONC(1) +
    . (-CX(1)) *CONC(2)
DIR(PX)= (-AX(PX)) *CONC(PX-1)+
    . (2-BX(PX)) *CONC(PX)
C-----
CALL LIX
C ----
T=T+DTi
MIG=0.0
NOPOL=0.0
DO 100 J=1,250
    MIG=MIG+CONC(J)*DX(J)
100 CONTINUE
DO 110 J=1751,PX
    MIG=MIG+CONC(J)*DX(J)
110 CONTINUE
NOPOL=0.0
DO 120 J=251,1750

```

```

        NOPOL=NOPOL+CONC(J)*DX(J)
120  CONTINUE
      WRITE(7,4) T,MIG,NOPOL
      IF(I.EQ.TREG1) THEN
        WRITE(11,3) (X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
        WRITE(1,*) 'TEMPERATURA = ',TI,' oC'
        WRITE(1,*) 'PRIMEIRO INSTANTE: T = ',T,' (em ',TTOT,' )'
      ELSE
        IF(I.EQ.TREG2) THEN
          WRITE(12,3) (X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
          WRITE(1,*) 'SEGUNDO INSTANTE: T = ',T
        ELSE
          IF(I.EQ.TREG3) THEN
            WRITE(13,3) (X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
            WRITE(1,*) 'TERCEIRO INSTANTE: T = ',T
          ELSE
            IF(I.EQ.TREG4) THEN
              WRITE(14,3) (X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
              WRITE(1,*) 'QUARTO INSTANTE: T = ',T
            ELSE
              IF(I.EQ.NDTi) THEN
                WRITE(15,3) (X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
                WRITE(1,*) 'ULTIMO INSTANTE: T = ',T
              ELSE
                ENDIF
            ENDIF
          ENDIF
        ENDIF
      ENDIF
    ENDIF
  ENDIF
130 CONTINUE
C-----
C  proxima temperatura
C-----
C  EQUACAO DE ARRHENIUS:
C
      DFAL=DinAL/3600*EXP(-(EAtiAl/(8.31*(TF+273.))))
      DFA= DinA/3600*EXP(-(EAtiA/(8.31*(TF+273.))))
      DFB= DinB/3600*EXP(-(EAtiB/(8.31*(TF+273.))))
      DFC= DinC/3600*EXP(-(EAtiC/(8.31*(TF+273.))))
      DFD= DinD/3600*EXP(-(EAtiD/(8.31*(TF+273.))))
      DFE= DinE/3600*EXP(-(EAtiE/(8.31*(TF+273.))))
C-----
      CONC(1)=0.0
      CDIF(1)=DFAL
      DO 210 I=2,10
        CONC(I)=0.0
        CDIF(I)=DFAL
210  CONTINUE
      DO 211 I=11,80
        CONC(I)=0.0
        CDIF(I)=DFAL
211  CONTINUE
      DO 212 I=81,250
        CONC(I)=0.0
        CDIF(I)=DFAL
212  CONTINUE
      DO 213 I=251,550
        CONC(I)=CoA
        CDIF(I)=DFA
213  CONTINUE
      DO 214 I=551,850

```

```

        CONC(I)=CoB
        CDIF(I)=DFB
214 CONTINUE
        DO 215 I=851,1150
            CONC(I)=CoC
            CDIF(I)=DFC
215 CONTINUE
        DO 216 I=1151,1450
            CONC(I)=CoD
            CDIF(I)=DFD
216 CONTINUE
        DO 217 I=1451,1750
            CONC(I)=CoE
            CDIF(I)=DFE
217 CONTINUE
        DO 218 I=1751,1920
            CONC(I)=0.0
            CDIF(I)=DFAL
218 CONTINUE
        DO 219 I=1921,1990
            CONC(I)=0.0
            CDIF(I)=DFAL
219 CONTINUE
        DO 220 I=1991,2000
            CONC(I)=0.0
            CDIF(I)=DFAL
220 CONTINUE
C-----
        TTOT=DTf*NDTf
        TREG1=NDTf/5
        TREG2=2*TREG1
        TREG3=3*TREG1
        TREG4=4*TREG1
        MIG=0.0
        DO 230 I=1,250
            MIG=MIG+CONC(I)*DX(I)
230 CONTINUE
        DO 240 I=1751,PX
            MIG=MIG+CONC(I)*DX(I)
240 CONTINUE
        NOPOL=0.0
        DO 250 I=251,1750
            NOPOL=NOPOL+CONC(I)*DX(I)
250 CONTINUE
        T=0.0
        WRITE(8,4)T,MIG,NOPOL
C-----
        COEDIF(1)=(CDIF(1)+CDIF(2))/2.0
        COEDIF(PX)=CDIF(PX)
        DO 260 I=2,PX-1
            COEDIF(I)=(CDIF(I)+CDIF(I+1))/2.0
            AX(I)=-DTf*COEDIF(I-1)/(DX(I-1)*(DX(I)+DX(I-1)))
            CX(I)=-DTf*COEDIF(I)/(DX(I)*(DX(I)+DX(I-1)))
            BX(I)=1+DTf*(COEDIF(I-1)/(DX(I-1)*(DX(I)+DX(I-1)))+
            COEDIF(I)/(DX(I)*(DX(I)+DX(I-1))))
260 CONTINUE
        AX(1)=0.0
        AX(PX)=-DTf*COEDIF(PX-1)/(DX(PX-1)*(DX(PX)+DX(PX-1)))
        CX(1)=-DTf*COEDIF(1)/(DX(1)*DX(1))
        CX(PX)=0.0
        BX(1)=1+DTf*(COEDIF(1)/(DX(1)*2*DX(1))+

```



```

.          COEDIF(1) / (DX(1) * 2 * DX(1))
BX(PX) = 1 + DTf * (COEDIF(PX-1) / (DX(PX-1) * (DX(PX) + DX(PX-1))) +
.          COEDIF(PX) / (DX(PX) * (DX(PX) + DX(PX-1))))
C-----
DO 330 I=1,NDTf
DO 270 J=2,PX-1
DIR(J) = (-AX(J)) * CONC(J-1) +
.         (2-BX(J)) * CONC(J) +
.         (-CX(J)) * CONC(J+1)
270 CONTINUE
DIR(1) = (2-BX(1)) * CONC(1) +
.         (-CX(1)) * CONC(2)
DIR(PX) = (-AX(PX)) * CONC(PX-1) +
.         (2-BX(PX)) * CONC(PX)
C-----
CALL LIX
C ----
T=T+DTf
MIG=0.0
NOPOL=0.0
DO 300 J=1,250
MIG=MIG+CONC(J)*DX(J)
300 CONTINUE
DO 310 J=1751,PX
MIG=MIG+CONC(J)*DX(J)
310 CONTINUE
NOPOL=0.0
DO 320 J=251,1750
NOPOL=NOPOL+CONC(J)*DX(J)
320 CONTINUE
WRITE(8,4)T,MIG,NOPOL
IF(I.EQ.TREG1) THEN
WRITE(16,3)(X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
WRITE(1,*)'TEMPERATURA = ',TF,' °C'
WRITE(1,*)'PRIMEIRO INSTANTE: T = ',T,' (em ',TTOT,' )'
ELSE
IF(I.EQ.TREG2) THEN
WRITE(17,3)(X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
WRITE(1,*)'SEGUNDO INSTANTE: T = ',T
ELSE
IF(I.EQ.TREG3) THEN
WRITE(18,3)(X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
WRITE(1,*)'TERCEIRO INSTANTE: T = ',T
ELSE
IF(I.EQ.TREG4) THEN
WRITE(19,3)(X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
WRITE(1,*)'QUARTO INSTANTE: T = ',T
ELSE
IF(I.EQ.NDTf) THEN
WRITE(20,3)(X(IN),CONC(IN),IN=1,PX)
WRITE(1,*)'ULTIMO INSTANTE: T = ',T
ELSE
ENDIF
ENDIF
ENDIF
ENDIF
330 CONTINUE
C-----
STOP
END

```

```

C*****
      SUBROUTINE LIX
C
C  RESOLVE SISTEMA LINEAR TRIDIAGONAL (ALGOR.THOMAS)
C
      INTEGER    PX
      PARAMETER  (PX=2000)
      REAL       N(PX),GA(PX),BE(PX),
      .          A(PX),B(PX),C(PX),D(PX)
C-----
      COMMON /BL1/A,B,C,D,N
C-----
      BE(1)=B(1)
      GA(1)=D(1)/B(1)
      DO 10 I=2,PX
          BE(I)=B(I)-A(I)*C(I-1)/BE(I-1)
          GA(I)=(D(I)-A(I)*GA(I-1))/BE(I)
10  CONTINUE
      N(PX)=GA(PX)
      DO 20 I=(PX-1),1,-1
          N(I)=GA(I)-C(I)*N(I+1)/BE(I)
20  CONTINUE
C-----
      RETURN
      END

```

ANEXO C – Conversão de Unidades de Concentração

Suponha o material ou embalagem E com a geometria da Figura C.1, de onde migra a substância mi para o alimento ou simulante a, apenas através da área A.

Figura C.1: frasco contendo o pedaço de embalagem mergulhado no simulante.

Como expressar a quantidade de material mi migrado para a?

Seja Qmi esta quantidade.

Esta quantidade pode ser expressa como uma massa, Mmi. É a massa de mi que saiu de E e foi para a, num determinado intervalo de tempo.

Qmi se mistura no volume Va. Assim, sua concentração, Cmi, pode ser expressa como:

$$C_{mi} = \frac{M_{mi}}{V_a} \quad (1)$$

As unidades de Cmi podem ser **mg/ml**; **µg/ml** ou quaisquer outras coerentes.

Medindo-se Cmi, por CG por exemplo, sabe-se Mmi, pois **$M_{mi} = C_{mi} \times V_a$** . Sabendo-se também a área A, pode-se expressar Qmi de uma forma diferente, um tipo de "emissão" pelo plano da embalagem, que é quanto

migrou por unidade de área de E. Chamaremos esta forma de Qmi de dmi, ou emissão planar, onde:

$$dmi = \frac{Mmi}{A} = \frac{Cmi \times Va}{A} \quad (2)$$

As unidades de dmi são **mg/dm²**, **µg/dm²**, **mg/cm²**, etc.

Caso não se tenha o volume do simulante no ensaio, Va, mas sim a sua massa, Ma, pode-se expressar a quantidade Qmi como uma concentração em massa, Cmi,m, dada por:

$$C_{mi,m} = \frac{Mmi}{Ma} \quad (3)$$

As unidades de Cmi,m são **mg/kg**, **µg/kg**, etc.

A relação entre Cmi,m e dmi é:

$$dmi = \frac{C_{mi,m} \times Ma}{A} \quad (4)$$

A relação entre Cmi,m e Cmi é:

$$C_{mi,m} = \frac{Mmi}{Va \times \rho_a} = \frac{Cmi}{\rho_a} \quad (5)$$

Onde ρ_a é a densidade do simulante/alimento.

Sumarizando: medir em unidade "massa sobre massa" é medir a grandeza Cmi,m. Medir na unidade "massa sobre área" é medir a grandeza dmi. Medir na unidade "massa por volume" é medir Cmi.

ANEXO D – Considerações sobre a estabilidade da solução numérica

O procedimento numérico para a resolução da equação (1.1) deste trabalho utilizou uma discretização não-uniforme do domínio espacial x , o que aumentou bastante a precisão e a eficiência do cálculo computacional. Além disso, o coeficiente D não é constante e é incluído "dentro" da derivada segunda, o que torna sua solução bem mais realista, pois o coeficiente de difusão depende da substância migrante e do meio onde ela caminha.

Mas estas inovações do procedimento tornaram a análise de estabilidade da resolução impraticável, e talvez impossível de ser realizada analiticamente. Por isso, utilizaram-se valores de discretização temporal que fossem frações bem menores do que os intervalos de tempo necessários às comparações com os experimentos, reduzindo-se estes valores ainda mais se instabilidades fossem detectadas durante as evoluções temporais, tais como divergências nas cinéticas de migração.

Em todo caso, para o auxílio em trabalhos futuros, caso um pesquisador deseje estudar a estabilidade deste método, é transcrita a seguir a dedução de critérios de estabilidade de uma equação de difusão trivial, com discretização espacial uniforme e coeficiente de difusão constante, para certas abordagens numéricas.

Fazendo as derivadas de ambos os lados da equação (1.1) pelo método das diferenças finitas, com D constante, temos ⁵:

$$\frac{C_j^{n+1} - C_j^n}{\Delta t} = D \left[\frac{C_{j+1}^n - 2C_j^n + C_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \right], \quad (D.6)$$

que é uma aproximação do tipo FTCS (*forward time centered space*). Equações desse tipo são ditas de esquema explícito quando C_j^{n+1} , para cada j , pode ser calculado explicitamente a partir das quantidades previamente conhecidas.

Infelizmente, a aproximação do tipo FTCS é instável quando aplicada a diversos problemas físicos. Nesse sentido, é importante adotar um procedimento que possa fornecer, de antemão, o conhecimento sobre a estabilidade do

---

⁵ Este texto baseia-se fortemente na referência ^[50].

esquema adotado. Um dos critérios mais utilizados é o da “análise de estabilidade de Von Neumann” [49,50]. Para iniciar-se este estudo, retoma-se a equação (D.6) e introduz-se a série completa que foi utilizada para representá-la:

$$\begin{aligned} & \frac{C_j^{n+1} - C_j^n}{\Delta t} - \left(\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right)_{n,j} \frac{\Delta t}{2!} - \dots - \\ & = D \left[\frac{C_{j+1}^n - 2C_j^n + C_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} - \left(\frac{\partial^4 C}{\partial x^4} \right)_{n,j} \frac{2(\Delta x)^2}{4!} - \dots - \right] \end{aligned} \quad (D.7)$$

A equação (D.7) continua sendo uma equação diferencial. Apenas por conveniência, adote-se a variável W para a parte das diferenças finitas da equação (D.7), ou seja, W obedece a uma equação do tipo FTCS:

$$\frac{W_j^{n+1} - W_j^n}{\Delta t} = D \left[\frac{W_{j+1}^n - 2W_j^n + W_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \right] \quad (D.8)$$

O erro introduzido ao se utilizar a aproximação (D.8) para a série completa (D.7) pode ser estimado pela diferença entre ambas, ou seja $Z_j^n = C_j^n - W_j^n$. Assim, o erro introduzido satisfaz a relação:

$$\begin{aligned} & \frac{Z_j^{n+1} - Z_j^n}{\Delta t} - \left(\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right)_{n,j} \frac{\Delta t}{2!} - \dots - \\ & = D \left[\frac{Z_{j+1}^n - 2Z_j^n + Z_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} - \left(\frac{\partial^4 C}{\partial x^4} \right)_{n,j} \frac{2(\Delta x)^2}{4!} - \dots - \right] \end{aligned} \quad (D.9)$$

Analisando a equação (D.9), pode-se observar que quando os incrementos Δt e Δx são pequenos, o erro Z_j^n satisfaz a mesma equação de diferenças finitas que é utilizada para representar a equação da difusão:

$$\frac{Z_j^{n+1} - Z_j^n}{\Delta t} = D \left[\frac{Z_{j+1}^n - 2Z_j^n + Z_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \right] \quad (D.10)$$

Para resolver (D.10), aplicamos o método de separação de variáveis, com $Z_j^n = \rho^n \cdot \varphi_j$. Substituindo essa solução em (D.10) e separando as variáveis, obtemos:

$$\frac{\rho^{n+1}}{\rho^n} = \frac{D \Delta t}{\varphi_j} \Delta_x^2 \varphi_j + 1 = \mu \quad (\text{D.11})$$

Nesta equação, μ é uma constante e

$$\Delta_x^2 \varphi_j = \frac{\varphi_{j+1} - 2\varphi_j + \varphi_{j-1}}{(\Delta x)^2} \quad (\text{D.12})$$

Na equação (D.11), a razão ρ^{n+1}/ρ^n fornece o crescimento do erro de um intervalo de tempo para o intervalo seguinte. O valor absoluto dessa razão deve ser menor ou igual a unidade para que a solução da equação diferencial seja estável. O valor dessa razão é dado pela solução da equação diferencial

$$\Delta_x^2 \varphi_j + \frac{1-\mu}{D \Delta t} \varphi_j = 0; \quad j = 1, 2, \dots, R-1, \quad (\text{D.13})$$

onde o valor de R envolve as condições de contorno. Por analogia à equação da deformação elástica, as soluções para essa equação diferencial são funções seno e cosseno. Entretanto, os coeficientes para as funções cosseno devem ser nulos para satisfazer as condições de contorno. Dessa forma, adotando:

$$\varphi_j^{(p)} = \text{sen}(\pi p x_j); \quad j = 1, 2, \dots, R-1, \quad (\text{D.14})$$

e substituindo essa solução em (D.13) obtemos a equação:

$$\left[-\frac{4}{(\Delta x)^2} \text{sen}^2\left(\frac{\pi p \Delta x}{2}\right) + \frac{1-\mu}{D \Delta t} \right] \text{sen}(\pi p x_j) = 0, \quad (\text{D.15})$$

que fornece os seguintes autovalores para a razão $\rho^{n+1}/\rho^n = \mu$:

$$\mu_p = 1 - \frac{4D \Delta t}{(\Delta x)^2} \text{sen}^2\left(\frac{\pi p \Delta x}{2}\right); \quad p = 1, 2, \dots, R-1 \quad (\text{D.16})$$

Como o valor da função seno é limitado em 1, obtemos a seguinte condição para a convergência da equação:

$$\left[\frac{4D\Delta t}{(\Delta x)^2} - 1 \right] \leq 1 \Rightarrow \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (\text{D.17})$$

Vemos então que a análise de Von Neumann é local, pois supõe que os coeficientes das equações de diferenças finitas (no caso, o D) variam muito lentamente, podendo ser consideradas como constantes no espaço e no tempo.

A interpretação física da restrição (D.17) é que o intervalo de tempo máximo permitido para ser usado na solução numérica deve ser, a grosso modo, o tempo de difusão através de uma célula de comprimento Δx , ou seja

$$\Delta t \leq \frac{(\Delta x)^2}{2D}. \quad (\text{D.18})$$

Em geral, o tempo de difusão padrão τ de um migrante através de uma distância de tamanho λ (espessura do plástico) é da ordem de

$$\tau \approx \frac{\lambda^2}{D}, \quad (\text{D.19})$$

e a solução numérica de precisão plausível envolve escalas de distância da ordem de $\lambda \gg \Delta x$. Se nos limitarmos a intervalos de tempo dados por (D.18), serão necessários $\lambda^2/(\Delta x)^2$ passos para uma solução numérica de precisão razoável. Entretanto, esse número de passos é extremamente grande, inviabilizando o uso dessa técnica. Assim sendo, é necessário encontrar um outro procedimento estável que envolva intervalos de tempo da ordem do dado na equação (D.19).

Nesse ponto, uma reflexão sobre a nova técnica a ser adotada deve ser feita. Ao adotarmos intervalos de tempo maiores, a precisão para as pequenas escalas será prejudicada e o modelo não pode fazer previsões precisas nessa região. Entretanto, é necessário que a solução para pequenas escalas seja ao menos estável e razoável do ponto de vista físico.

A primeira abordagem para esse novo procedimento é partir do equilíbrio dinâmico, onde o lado esquerdo da equação (D.3) é anulado. Nesse caso, as soluções encontradas nas pequenas escalas sempre serão estáveis devido à condição de equilíbrio. As soluções obtidas com essa aproximação pertencem ao esquema de diferenças implícito, tendo precisão de 1ª ordem no tempo. Nessa abordagem, a equação (D.6) se torna

$$\frac{C_j^{n+1} - C_j^n}{\Delta t} = D \left[\frac{C_{j+1}^{n+1} - 2C_j^{n+1} + C_{j-1}^{n+1}}{(\Delta x)^2} \right]. \quad (\text{D.20})$$

A equação (D.20) obedece ao mesmo esquema FTCS, com exceção de que as derivadas espaciais no lado direito são calculadas no intervalo de tempo $n+1$. Esse esquema é dito “atrasado no tempo” ou implícito, em oposição ao FTCS original, que é “adiantado no tempo” ou explícito. Nesse esquema, a solução da equação (D.20) é obtida resolvendo-se um sistema de equações lineares para cada intervalo de tempo para C_j^{n+1} . Felizmente, o sistema obtido é um sistema tridiagonal, com equação típica:

$$-\alpha C_{j-1}^{n+1} + (1 + 2\alpha)C_j^{n+1} - \alpha C_{j+1}^{n+1} = C_j^n, \quad j = 1, 2, \dots, J-1, \quad (\text{D.21})$$

onde $\alpha \equiv D\Delta t / (\Delta x)^2$. Dadas as condições de contorno para $j=0$ e $j=J$, o sistema obtido pode ser resolvido de forma rápida pelo algoritmo de Thomas ^[49]. A condição de estabilidade de Von Neumann para a equação (D.20) fornece:

$$\mu_p = \frac{1}{1 + \frac{4D\Delta t}{(\Delta x)^2} \sin^2 \left(\frac{\pi p \Delta x}{2} \right)}, \quad (\text{D.22})$$

onde pode-se verificar que $|\mu_p| = |\rho^{n+1} / \rho^n| < 1$ para qualquer valor de $\Delta t / (\Delta x)^2$. Os detalhes da evolução temporal em pequena escala a partir das condições iniciais são bastante imprecisas para intervalos Δt grandes. Entretanto a solução correta para a equação do equilíbrio é obtida. Essa é uma característica dos métodos implícitos.

A segunda abordagem adota um ponto de vista diferente: permite que os atributos de interesse de pequena escala mantenham suas amplitudes iniciais, sendo que a evolução dos atributos de interesse de larga escala ocorrem superpostos a um “fundo” praticamente constante de pequena escala. Essa abordagem fornece uma precisão de 2ª ordem no tempo. Esse método foi proposto por Crank e Nicolson^[51] e sua idéia é extremamente simples e elegante: faz-se a média entre os esquemas FTCS implícito e explícito. Obtemos então:

$$\frac{C_j^{n+1} - C_j^n}{\Delta t} = \frac{D}{2} \left[\frac{(C_{j+1}^{n+1} - 2C_j^{n+1} + C_{j-1}^{n+1}) + (C_{j+1}^n - 2C_j^n + C_{j-1}^n)}{(\Delta x)^2} \right] \quad (\text{D.23})$$

onde tanto o lado esquerdo como o direito são centrados no intervalo de tempo $n + \frac{1}{2}$, o que torna o método preciso até a 2ª ordem. A condição de estabilidade de Von Neumann para a equação (D.23) fornece o resultado:

$$\mu_p = \frac{1 - 2 \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \sin^2\left(\frac{\pi p \Delta x}{2}\right)}{1 + 2 \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \sin^2\left(\frac{\pi p \Delta x}{2}\right)}, \quad (\text{D.24})$$

onde pode-se verificar que $|\mu_p| = |\rho^{n+1}/\rho^n| < 1$ para qualquer valor de $\Delta t/(\Delta x)^2$. A resolução numérica da equação (D.23) fornece, novamente, um sistema de equações lineares tridiagonal, resolvido pelo algoritmo de Thomas^[48].

APÊNDICE – Trabalhos gerados durante o Projeto.

São apresentados a seguir os trabalhos produzidos durante o Programa de Mestrado:

- 1) Trabalho completo apresentado em 17º CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Novembro 15-19, 2006, Foz do Iguaçu, Paraná – Brasil. *“MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO DA MIGRAÇÃO/DIFUSÃO DE COMPONENTES DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS OU MEDICAMENTOS SUBMETIDAS OU NÃO À IRRADIAÇÃO”*.
- 2) Resumo apresentado em XII Simpósio Multidisciplinar da USJT. Setembro , 2006, São Paulo – Brasil. *“SIMULAÇÃO DA MIGRAÇÃO DE CONTAMINANTES QUÍMICOS DE EMBALAGENS PARA ALIMENTOS OU MEDICAMENTOS: APLICAÇÃO EM RADIOESTERILIZAÇÃO”*.
- 3) Artigo publicado em METROLOGY AND MEASUREMENTS SYSTEMS v. XIV, n. 1, p.117-124, 2004. *“MIGRATION MEASUREMENTS FROM PLASTIC PACKAGING: A SIMULATION STUDY ON INFLUENCE OF INITIAL CONCENTRATION PROFILE”*.
- 4) Resumo apresentado em XIII Simpósio Multidisciplinar da USJT. Setembro 24-29, 2007, São Paulo – Brasil. *“ESTUDO DA MIGRAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS PRESENTES EM EMBALAGENS PLÁSTICAS DE ALIMENTOS SUBMETIDAS À IRRADIAÇÃO”*.
- 5) Trabalho completo apresentado em 2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007. September 30 to October 5, 2007, Santos, São Paulo – Brasil. *“SIMULATION STUDY OF ELEMENT PLASTIC MIGRATION FROM RADIOMETRIC MEASUREMENTS”*.
- 6) Trabalho completo apresentado em 2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007. September 30 to October 5, 2007, Santos, São Paulo – Brasil. *“ε-CAPROLACTAM MIGRATION FROM IRRADIATED PA-6 FOOD PACKAGING: KINETIC SIMULATION AND MEASUREMENT”*.

1)

MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÃO DA MIGRAÇÃO/DIFUSÃO DE COMPONENTES DE EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS OU MEDICAMENTOS SUBMETIDAS OU NÃO À IRRADIAÇÃO.

F. M. L. Rosa ¹
M. Monteiro ²
J. E. Manzoli ^{1,3}

¹Centro de Tecnologia das Radiações, CTR - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, Brasil, faena_machado@hotmail.com

²Departamento de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, Araraquara, Brasil.

³Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, Brasil.

RESUMO

O controle do processo físico da migração de componentes químicos presentes nas embalagens tem despertado interesse de diversos setores a fim de evitar a contaminação química. A migração é usualmente mensurada através de importantes técnicas experimentais, normalmente caras e trabalhosas. Este trabalho apresenta um modelo matemático compilado num método de simulação que utiliza diferenças finitas para estudar o comportamento microscópico deste processo em embalagens plásticas irradiadas e não irradiadas. O sistema embalagem-alimento é discretizado no espaço e no tempo e a equação diferencial que define o processo difusivo, 2.a Lei de Fick, resulta num sistema linear tridiagonal de equações resolvido pelo algoritmo de Thomas. Parâmetros experimentais, como o coeficiente de difusão e o perfil de concentração das substâncias migrantes são analisados, permitindo a compreensão do processo de difusão e a estimativa da migração destes componentes. As simulações demonstram que a migração é fortemente dependente do seu perfil de concentração inicial.

Palavra-chave: migração, embalagem plástica, simulação, modelo matemático, radiação ionizante.

INTRODUÇÃO

A migração (ou difusão) de substâncias provenientes dos polímeros constituintes de embalagens para os *alimentos* ou para os *medicamentos* que acondicionam é de extrema importância, principalmente quando estas substâncias possam conferir alterações nas propriedades sensoriais do produto em contato ou possam provocar reações adversas aos consumidores, se acima de determinadas concentrações ⁽¹⁾. Exemplos importantes de migrantes são os monômeros e oligômeros residuais que permanecem nos polímeros após a polimerização ^(2,3), plastificantes de embalagens flexíveis de PVC ⁽⁴⁾, absorvedores de UV em PET ⁽⁵⁻⁷⁾, corantes, estabilizantes, entre outros aditivos. Todos esses compostos têm potencial para migrar para o alimento em contato e como são moléculas quimicamente ativas podem representar riscos à saúde humana, particularmente durante a exposição crônica, através do consumo de alimentos ⁽²⁻⁸⁾.

A migração (ou difusão) é a transferência de massa de uma embalagem para o alimento ou medicamento por processos sub-microscópicos causados por um gradiente de concentração desta substância diferente de zero.

A equação matemática para o modelamento deste fenômeno é a 2.^a equação de Fick, ou equação da difusão, seguinte:

$$\frac{\partial}{\partial t} C = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} C \right) \quad (A)$$

$C = C(x,t)$ é o perfil de concentração do migrante no polímero, expresso em [massa]/[volume], normalmente em $\mu\text{g/ml}$.

$D = D(x)$ é o coeficiente de difusão do migrante e depende do espaço x , e é expresso em $[\text{distancia}]^2/[\text{tempo}]$.

O sistema é unidimensional, ou 1D, pois o gradiente de concentração ocorre apenas em uma direção, em embalagens monocamadas ou multicamadas, que é a direção ortogonal à superfície, como ilustrado na Figura 1.

A área ou a integral da função concentração na região ou domínio espacial do alimento representa o que é mensurado em um ensaio de migração, por exemplo, por cromatografia gasosa.

Modelos matemáticos são essenciais para a compreensão de inúmeros fenômenos. A execução de um modelo envolve cálculos computacionais e simula o experimento real, tornando mais rápido e barato a repetição do experimento para várias situações possíveis, inclusive aquelas inviáveis experimentalmente. Ao utilizar a simulação, para muitas aplicações não há a necessidade do experimento em si, pois se faz o “experimento no computador”.

FIGURA. 1: Acima: ilustração esquemática de um sistema tipo embalagem plástica de multicamadas com três camadas: I, II e III, de onde a migração ocorre para o alimento. Num ensaio típico de migração com imersão total esta migração ocorre para ambos os lados da embalagem. Abaixo: perfil de concentração inicial, $C_0(x)$, em vermelho e o perfil de concentração esquemático após um tempo t_k , $C(x, t_k)$, em azul.

No ensaio de migração específica 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.

Na resolução da equação diferencial (A) necessita-se definir a *condição inicial*, que é o perfil de concentração num determinado momento inicial, $C_0 = C(x, t=0)$, a partir do qual se quer estudar a migração; e as *condições de contorno*, que são os valores da concentração em certas posições, nos limites do sistema de estudo.

Dadas estas duas condições, o algoritmo fará a evolução temporal de C, com a qual se sabe qual é o perfil de concentração em cada instante desejado.

Vários modelamentos matemáticos para a migração de embalagens para alimentos foram descritos⁽⁸⁻¹⁴⁾. Na resolução destes modelamentos não se considera o coeficiente de difusão como variável ou dependente do meio. Esta é a inovação do modelamento proposto neste trabalho, pois quando o meio físico onde a migração ocorre (domínio x) não for homogêneo, é necessária uma resolução precisa da equação (A), onde D não pode ser considerado constante e não pode ser colocado para fora do Laplaciano (segunda derivada em x, em 1D). Este é o caso onde pelo menos uma interface está presente, como um sistema embalagem-alimento ou embalagem-medicamento. Além disso, este modelamento considera a concentração inicial na embalagem plástica homogênea ou não, situações que são imprescindíveis para estudos onde ocorrem radiólises ou alterações em camadas específicas da embalagem, e não em todo o seu volume.

MATERIAIS E MÉTODOS

A solução numérica utiliza uma discretização não uniforme de pontos no eixo x (ortogonal à superfície). Cada ponto do espaço recebe um índice, i. A densidade destes pontos é maior próximo das interfaces. Para resolver numericamente a equação (A), foi utilizado o método de diferenças finitas por três pontos, assim a equação (A) foi escrita como um conjunto de n equações do tipo:

$$\frac{d}{dx} D(x) \frac{d}{dx} C(x) \equiv \left(D_{i+1/2} \frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta_i} - D_{i-1/2} \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta_{i-1}} \right) \frac{2}{\Delta_{i-1} + \Delta_i} \quad (B)$$

Numericamente, a equação (A) é trocada por um conjunto de n equações, cada uma descrita pela equação (B) para cada i variando de 1 a n, onde n é o número total de pontos. Este sistema de equações lineares tri-diagonal é resolvido pelo algoritmo de Thomas⁽¹⁵⁾, o qual permite obter a função C(x, t) (na verdade C_i) em qualquer instante t_i , e para qualquer ponto i, dada a condição inicial (concentração inicial) $C(x, t = 0)$.

RESULTADOS

O perfil de concentração inicial mais simples é o indicado na Figura 2. Com um perfil deste tipo foi simulado o comportamento da migração da ε -caprolactama

presente nas embalagens plásticas à base de poliamida ⁽¹⁶⁾. Este monômero é o gerador da poliamida 6, pode estar livre na matriz polimérica quando a polimerização não é completa. Ele migra para o alimento, neste caso uma bebida a base de cola, com e sem gás, a uma temperatura de 20°C. Os valores experimentais da Cinética da Migração, juntamente com nossa simulação constam na Figura 3. Pela simulação, o coeficiente de difusão do monômero na poliamida foi de $3,31 \times 10^4 \mu\text{m}^2/\text{h}$, na bebida com gás foi $5,0 \times 10^9 \mu\text{m}^2/\text{h}$, e na bebida sem gás foi $2,55 \times 10^8 \mu\text{m}^2/\text{h}$.

FIGURA 2: Perfil de Concentração Inicial constante em toda a extensão da embalagem, chamado de "1.0".

FIGURA 3: Migração da ϵ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola sem (esquerda) e com (direita) gás em função do tempo a 20°C. Os pontos representam resultados experimentais e a curva sólida nossa simulação utilizando o perfil 1.0. As escalas são idênticas em ambos os gráficos.

Quando radiação UV ou ionizante, por exemplo, atuam sobre embalagens como esta, a quantidade dos monômeros pode manter-se a mesma, pode aumentar (causado por radiólises das cadeias poliméricas) ou diminuir (causado por degradação do monômero) em camadas de espessuras que dependerão da penetração da radiação. Assim, com o intuito de mostrar a aplicabilidade do

modelo nestes casos, neste trabalho alterou-se o perfil 1.0 para outros, apresentados na Figura 4.

FIGURA 4: Variação do Perfil de Concentração partindo-se do perfil "1.0". Os perfis "0.0" a "0.8" correspondem a uma diminuição (ou degradação) da quantidade do migrante próximo às interfaces com o alimento. Os perfis "1.2" a "2.0" correspondem a um aumento desta quantidade.

Foram fixados os valores do Coeficiente de Difusão no Polímero e no Alimento obtidos com a simulação do perfil 1.0 e variou-se somente este perfil de concentração inicial, alterando-se o valor da concentração inicial em camadas de espessura fixa próximas à interface à esquerda e à direita. Com o perfil alterado, a cinética de migração também se altera, como mostrado nas Figuras 5 e 6.

FIGURA 5: Cinética da Migração da ϵ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola com gás a 20°C para os vários perfis indicados, vide Figura 4.

FIGURA 6: Cinética da Migração da ϵ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola sem gás a 20°C para os vários perfis indicados, vide Figura 4.

As simulações demonstram que a migração dos componentes é fortemente dependente do seu perfil de concentração inicial C_0 . O aumento ou a diminuição ocorreu de forma praticamente proporcional à quantidade total do migrante no polímero inicialmente (integral do perfil de concentração na embalagem).

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os perfis com maior quantidade de migrante inicialmente na embalagem geraram cinéticas de migração maiores, independentemente dos perfis utilizados neste trabalho. Isto pode não ocorrer em outros sistemas com perfis mais peculiares, como mostraram Manzoli et al ⁽¹⁷⁾.

A bebida com gás, neste sistema, tem sua migração maior que a sem gás, para quaisquer dos perfis. Reflexo disto foi o maior coeficiente de difusão do monômero na bebida com gás ($5,0 \times 10^9 \mu\text{m}^2/\text{h}$) do que sem gás ($2,55 \times 10^8 \mu\text{m}^2/\text{h}$), obtidos na simulação. Causas desta diferença, relacionadas à dinâmica

molecular, como polarização ou secção de choque durante o transporte de massa, não foram o escopo deste trabalho.

As alterações estudadas podem ser uma ferramenta no estudo do aumento ou diminuição do prazo de validade destas embalagens.

Mesmo que a migração de um componente possa diminuir com a atuação de agentes externos, como a radiação em sessões de radioesterilização, outros componentes ou radicais podem ser gerados no processo devido a este mesmo agente, que apresentem propriedades contaminantes potenciais que podem ser até mais indesejáveis que as do migrante inicial. Assim, a atenção aos vários tipos de migrantes específicos presentes é sempre importante.

A associação com a mensuração da cinética de migração e do perfil do migrante permite a este método de simulação estudos para avaliações do coeficiente de difusão, de tempos de prateleira, de mudanças devido a temperatura, etc.

REFERÊNCIAS

- 1 KATAN, L.L. **Migration from Food Contact Materials**. London: Blackie Academic & Professional, 1996.
- 2 GOTARDO, M. A; MONTEIRO, M. Migration of Diethylhexyl Phtalate from PVC bags into Intravenous Cyclosporine Solutions. **J.Pharm.Biomed.Anal.**, v. 38, p. 709-713, 2005.
- 3 MONTEIRO, M.; GOTARDO, M.A. Ftalato de di-(2-elilexila) (DEHP) em Bolsas de PVC para Soluções Parenterais de Grandes Volumes. **Rev.Ciênc.Farm.Básica Apl.**, v. 26, n. 1, p. 9-18, 2005.
- 4 MONTEIRO, M. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais: metodologia analítica e estudo de migração**. 1997. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade de Campinas, Campinas.
- 5 MONTEIRO, M.; NERÍN, C.; REYES, F.G.R. Determination of UV stabilizers in PET bottles by high performance-size exclusion chromatography. **Food Addit. Contam.**, v. 13, n. 5, p. 575-86, 1996.
- 6 MONTEIRO, M.; NERÍN, C.; REYES, F.G.R. A GC/MS Method for Determining UV Stabilizers in Polyethyleneterephthalate Bottles. **Journal of High Resolution Chromatography.**, v. 21, n. 5, p. 317-320, 1998.
- 7 MONTEIRO, M.; NERÍN, C.; REYES, F.G.R. Migration of Tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into fatty-food simulants. **Packaging Technology and Science.**, v. 12, n. 5, p. 241 – 248, 2000.
- 8 STOFFERS, N.H. Certified reference materials for food packaging specific migration tests: development, validation and modelling. 2004. Tese (Doutorado) - Wageningen University, The Netherlands, 2004.
- 9 HELMROTH, E.; RIJK, R.; DEKKER, M. Predictive Modelling of Migration from Packaging Materials into Food Products for Regulatory Purposes. **Trends in Food Science & Technology** v. 13, p.102-109, 2002.
- 10 LIMM, W.; HOLLIFIELD, H.C. Modelling of Additive Diffusion in Polyolefins. **Food Additives and Contaminants.**, v. 13, n. 8, p. 949-967, 1996.
- 11 LICKLY, T.D.; RAINEY, M.L.; BURGERT, L.C.; BREDER, C.V.; BORODINSKY, L. Using a Simple Diffusion Model to Predict Residual Monomer Migration – Considerations and Limitations. **Food Additives and Contaminants.**, v. 14, n. 1, p. 65-74, 1997.
- 12 HAMDANI, M.; FEIGENBAUM, A.; VERGNAUD, J.M. Prediction of Worst Case Migration from Packaging to Food Using Mathematical Models. **Food Additives and Contaminants.**, v. 14, n. 5, p. 499-506, 1997.
- 13 FRANZ, R.; HUBER, M.; PIRINGER, O. Presentation and Experimental Verification of a Physico-mathematical Model Describing the Migration Across Functional Barrier Layers into Foodstuffs. **Food Additives and Contaminants.**, v. 14, n. 6-7, p. 627-640, 1997.

- 14 LAOUBI, S.; VERGNAUD, J. M. Modelling Transport between a Monolayer and a Bi-layer Polymeric Package and Food. **Food Additives and Contaminants**, v. 14, n. 6-7, p. 641-647, 1997.
- 15 ROSENBERG, D.U. von **Methods for the numerical solution of partial differential equations – Modern Analytic and Computational Methods in Science and Mathematics**. New York, NY.: Elsevier, 1975.
- 16 BRADLEY, E.; READ, W.; SPECK, D.; CASTLE, L. Kinetic studies on the migration of caprolactama from nylon-6 into foodstuffs. **Food Migrosure**. Disponível em <http://www.foodmigrosure.com> acesso em 01/02/2006.
- 17 MANZOLI, J.E.; RELA, P.R., FÉLIX, J.S., MONTEIRO, M. Initial concentration profile influence on migration measurements from plastic packaging: a simulation study. In: XVIII IMEKO World Congress - Metrology for a Sustainable Development, Rio de Janeiro, Brasil, September, 17-21, 2006 - CD-ROOM.

2)

Faena Machado Leite Rosa¹
Gabriel Issa Jabna Shammas^{1,2}
José Eduardo Manzoli^{1,2}

¹ Centro de Tecnologia das Radiações, CTR – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, faena_machado@hotmail.com

² Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, Brasil

Simulação da Migração de contaminantes químicos de embalagens para alimentos ou medicamentos: aplicação em radioesterilização

A migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos ou medicamentos tem sido uma importante preocupação de autoridades sanitárias no sentido de evitar a contaminação química dos alimentos/medicamentos. A migração total e a migração específica das substâncias presentes nas embalagens plásticas podem ser mensuradas usando técnicas experimentais, geralmente caras e trabalhosas. Este trabalho apresenta um modelo matemático compilado num método de simulação que utiliza diferenças finitas para estudar o comportamento microscópico deste processo. O sistema embalagem-alimento/medicamento é discretizado no espaço e no tempo e a equação diferencial que define o processo difusivo, a 2.a Lei de Fick, resulta num sistema linear tridiagonal de equações lineares resolvido pelo algoritmo de Thomas. Parâmetros experimentais, como o coeficiente de difusão e o perfil de concentração das substâncias migrantes, são avaliados. Especial ênfase é dada na comparação da migração ocorrida em uma embalagem padrão, não irradiada, e outras submetidas aos tratamentos por radiação. Para embalagens irradiadas, é esperada a formação de substâncias antes inexistentes, algumas voláteis, devido à ocorrência de radiólises. Desta forma é necessário um estudo detalhado do comportamento da migração não só de determinados componentes, mas também destas novas substâncias. Nesse sentido, a utilização de um modelo matemático é particularmente útil, pois permite a compreensão do processo de difusão e a estimativa da migração dos componentes presentes nas embalagens. Ao utilizar esta simulação, para muitas aplicações não há necessidade do experimento em si, pois faz-se o "experimento no computador". As simulações demonstram que a migração dos componentes é fortemente dependente do seu perfil de concentração inicial. A confiabilidade do método foi verificada ao reproduzir com sucesso os valores de migração da e-caprolactama da poliamida-6 para alimento e do Tinuvin P presente nas embalagens PET para simulante.

Palavras-chave: migração, difusão, interação embalagem-alimento, simulação, modelo matemático, irradiação, radioesterilização.

3)

J. E. MANZOLI^{1,2}, F. M. L. ROSA¹, J. SILVA FÉLIX³, M. MONTEIRO³

¹Centro de Tecnologia das Radiações
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
São Paulo, Brazil, e-mail: jmanzoli@ipen.br

²Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, Brasil

³Departamento de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Ciências Farmacêuticas,
UNESP, Araraquara, Brazil

MIGRATION MEASUREMENTS FROM PLASTIC PACKAGING: A SIMULATION STUDY ON INFLUENCE OF INITIAL CONCENTRATION PROFILE

Migration of components from plastic packaging into foodstuffs or into medicines is a very important issue, concerning public health. Using experimental techniques, like gas chromatography-mass spectrometry, these essays measure total migration and specific migration of components from plastic packaging. This work presents an explanation and applications of a numerical technique tool for this measurement, allowing the comprehension of the diffusion process and the estimate of component migration in difficult or impractical measurements. As an application example, the non-uniform influence of initial concentration profile on the migration is presented, demonstrating the necessity of this profile determination for high quality considerations on involved metrology.

Keywords: migration, diffusion, packaging, simulation, chemical contamination.

1. INTRODUCTION

Mathematical models are essential for the comprehension of an uncounted number of phenomena. The execution of the model calculus procedure, called *simulation* of the real experiment, at many different phenomenon conditions, could be considered as an experiment inside computer and, generally, is far less expensive then the experiment itself. Diffusion models for migration measurements in food-packaging interactions fit in this case. Description of the process is made by Fick's second law which, in one dimension, is:

$$\frac{\partial}{\partial t} C = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} C \right). \quad (1)$$

C is the concentration of the migrant, generally in $\mu\text{g/mL}$, and is a mathematical function which depends on space and on time (x and t), or it is said $C = C(x, t)$. D is the diffusion coefficient. It is x dependent for many systems. Its quantity is $[\text{distance}]^2/[\text{time}]$.

The 1-D model is applicable because the packaging is a very thin plane film, usually of 50 μm thickness, and migration essay vessel has a diameter of 1 cm. Migration is mass transfer from the packaging into *food or medicine* (F/M) by sub-microscopic processes caused by a concentration gradient different from zero. This gradient is orthogonal to the surface of the packaging film. Analogous diffusive systems could use the same procedure described here.

As any differential equation, for its solution it is necessary the *initial condition*, which is $C_o = C(x, t=0)$, called here *initial concentration profile*, ICP, and the *contour conditions*. Starting from C_o , C evolves in time, changing its profile, or mathematical form, as function of x . An illustration of this behavior is shown in Fig. 1.

Fig. 1. Above: sketch of a plastic packaging multi-layer system with three wafers: I, II and III. Below: migration occurs into food from both outside layers as in a typical total immersion migration essay. The initial concentration, C_0 , is "steps-like" and the concentration profile after a time t_k , $C(x, t_k)$, is indicated. It was not a calculation, it is only illustrative. The area (integrated function) indicated as "migrated into food" is measured in typical migration tests using, as an example, gas chromatography.

Mathematical defined integration of $C(x, t_k)$ in x variable at F/M domain results in the quantity or amount of the migrant which passed to the F/M up to the time t_k . This total amount of migrant as a function of time is the simulation of experimental migration essay, called *migration kinetic*.

When physical media where migration took place (x domain) are non-homogeneous, for the precise resolution of Eq.(1) D must not be considered constant and cannot be put out of the laplacian (second derivative). This is the case when interface(s) is(are) present, as in packaging-F/M systems. For multi-layered plastic packaging this consideration is even more important. It is a common practice to use the *partition coefficient* concept [1] to get round this fact, but the theoretical support for this use is not strong.

Many important models have been proposed and used in migration studies (some examples are in [2-4]). These methods have analytical or numerical solutions, and consider ICP and D as constant averaged values. D is put outside the second derivative in its resolution. This work presents the numerical method for the solution of Eq.(1) and the simulation of systems where C_0 and D cannot be homogeneous nor constant in the plastic packaging-F/M system. This is crucial in multilayer packaging systems. Here the influence of the ICP, $C_0(x)$, on the amount migrated into F/M, measured as an application, is presented. ICP could be changed due to weathering, exposure to radiation [5], to chemicals, etc.

2. METHODOLOGY

The numerical solution uses a non-uniform mesh of points for the discretization of x domain. The density of points is higher close to interfaces. The labeling of each point is illustrated in Fig. 2.

Fig. 2. Non-uniform mesh of points (black squares in figure) used for describe the domain packaging-F/M and their indices. Distances between two points, Δ or Δx , are not always the same, being small close to interfaces

from one medium to another (as between different polymer layers in a multi-layer packaging, or between polymer and F/M).

In order to numerically solve Fick's equation, Eq. (1), the x domain was discretized in n points by using a three-point finite difference scheme, which generates the following form for the left side of Eq. (1):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} D(x) \frac{d}{dx} C(x) &\stackrel{N}{\approx} \frac{d}{dx} D(x) \left[\frac{C_{i+1/2} - C_{i-1/2}}{\Delta_i + \Delta_{i-1}} \right] = \\ &= \left(D_{i+1/2} \frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta_i} - D_{i-1/2} \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta_{i-1}} \right) \frac{2}{\Delta_i + \Delta_{i-1}} = \left(\frac{2D_{i+1/2}}{\Delta_i (\Delta_i + \Delta_{i-1})} \right) C_{i+1} + \\ &- \left(\frac{2D_{i+1/2}}{\Delta_i (\Delta_i + \Delta_{i-1})} + \frac{2D_{i-1/2}}{\Delta_{i-1} (\Delta_i + \Delta_{i-1})} \right) C_i + \left(\frac{2D_{i-1/2}}{\Delta_{i-1} (\Delta_i + \Delta_{i-1})} \right) C_{i-1} = OC \end{aligned} \quad (2)$$

Δ_i (or Δx_i) is the non-constant distance between successive points i . D is diffusion coefficient. Operator O condenses notation.

After some algebraic manipulations of operator O , Eq. (1) becomes:

$$\left(1 - \frac{O\Delta t}{2} \right) C_{t+\Delta t} = \left(1 + \frac{O\Delta t}{2} \right) C_t = f_i. \quad (3)$$

The f_i is a known value, easily calculated, and Δt is the time step.

Opening the O operator, Eq.(3) becomes:

$$C_{t+\Delta t}(x_i) - \Delta t \left[\begin{aligned} &\frac{D_{i+1/2}}{\Delta x_i (\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} C_{t+\Delta t}(x_{i+1}) + \\ &- \left(\frac{D_{i+1/2}}{\Delta x_i (\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} + \frac{D_{i-1/2}}{\Delta x_{i-1} (\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} \right) C_{t+\Delta t}(x_i) + \\ &+ \frac{D_{i-1/2}}{\Delta x_{i-1} (\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} C_{t+\Delta t}(x_{i-1}) \end{aligned} \right] = f_i. \quad (4)$$

Equation (4) is the time evolution of the Concentration function C . It is a tridiagonal system of n linear equations, where n is the total number of points, which is easily solved by the Thomas algorithm [6].

3. RESULTS/DISCUSSION

Consider generic units for time, [ut], for length (or domain), [us], and for concentration, [C]. Migrated has unit [C].[us]. Typically, [ut] is hour and [us] is micrometer, but it depends on the system.

Fig. 3. Changes in concentration profiles, due to diffusion, at indicated times. In this simulation: for polymer, D is $1 \times 10^3 \text{ [us]}^2/\text{[ut]}$, and for food/medicine, D is $1 \times 10^5 \text{ [us]}^2/\text{[ut]}$.

For a system of monolayer polymer (film of single layer) inside F/M, Fig. 3 shows concentration profiles at six different moments from 0 to 1.5 [ut]. At 0 [ut], the concentration profile, C_o , is a sum of three gaussian functions (triple gaussian). This profile could represent a dispersion of some additive caused by package processing, where near the outside face of the film it had stood with less migrant than the central portion of the film. Figure 4 shows its migration kinetics.

Fig. 4. Migration kinetic simulations. Above, quantity migrated as function of time when C_o is a constant mathematical function (not shown) equal to 1.0 [C] only inside de polymer and zero in F/M. Below, result for system of Fig. 2. Note the difference in shapes above and below.

Fig. 5. Initial concentration profiles with the same area or integral value. This integral corresponds to the total amount of migrant inside the polymer. Interfaces between polymer (2000-2500 [us]) and F/M are indicated.

Triple gaussian is a profile where the outside gaussian curves are smaller than the central one.

Other simulated systems with different ICPs are presented in Fig. 5. They were designed with the same amount of migrant inside the polymer. Five different C_o functions are shown. We see their very different migration kinetics in Fig. 6. An off-guard researcher would expect that the profiles are the same, based on a real experiment conducted in order to quantify the amount of migrant present inside the polymer before migration. These experiments will result in the same amount for all profiles. The total amount of migrant inside the polymer (TAMP) and the migration kinetic (MK) essays could be measured by gas or liquid chromatography, but it would be very difficult to measure the C_o profile. Determination of the concentration profile at any time is the main relevance of simulation if only one of these essays, TAMP or MK, is available.

Fig. 6. Migration kinetic simulations for each C_o function shown in Fig. 4. Graphics above and below differ only in scale.

As a practical application, Fig. 7 presents the migration kinetics of Tinuvin P, a U-V radiation absorber additive, from a PET bottle, cut as a small foil and immersed into n-heptane, a food simulant [7]. The agreement of simulation with experiment is very good, and no mathematical model using a constant initial concentration profile could explain the "bump" measured. In this experiment, the amount of this additive migrated did not exceed regulatory boundaries.

Fig. 7. Experimental results for migration of Tinuvin P into n-heptane and migration kinetic simulation curve (solid) using a triple gaussian C_o profile. Diffusion coefficient of Tinuvin P inside PET was calculated as $4.3 \times 10^2 \mu\text{m}^2/\text{day}$ and inside n-heptane was $5 \times 10^5 \mu\text{m}^2/\text{day}$.

It is necessary to develop experiments in order to analyze the limits of validity of the proposed simulation, which is not the intention of this paper. Samples with ICPs carefully prepared or special concentration measurement applied to small regions of few micrometers long will be options to evaluate the method.

4. CONCLUSION

It was demonstrated that the *initial concentration profile*, if it is not constant, even in homogeneous monolayer structures, could change the measurement of migrated components from plastic packaging into F/M. The mathematical shape and values of its migration kinetic curve is affected by this initial profile.

If it is not possible to measure this profile precisely, it is important at least to evaluate the influence of this profile variation and to insert it as a source of uncertainty, in the migration measurement method. This simulation method can be used in the determination of this uncertainty component, scanning the input ICP values.

The application of this simulation in experiments like migration of Tinuvin P into n-heptane allows to determine the diffusion coefficient, in case for Tinuvin P inside PET and inside n-heptane. The migration kinetic is better understood.

It can be also used in measurements of limit of shelf life, changes due to temperature, weathering, effects of exposure to radiation, etc.

ACKNOWLEDGMENTS

M. Monteiro and J.S. Félix wish to thank CAPES-PADC/FCF/UNESP (Brazil), for their financial.

REFERENCES

1. Katan L. L.: *Migration from food contact material*. Blackie Academic & Professional, London, 1996.
2. Hamdani M., Feigenbaum A., Vergnaud J.M.: *Prediction of Worst Case Migration from Packaging to Food Using Mathematical Models, Food Additives and Contaminants*, vol. 14, no. 5, pp. 499-506, 1997.
3. Franz R., Huber M., Piringier O.: *Presentation and Experimental Verification of a Physico-mathematical Model Describing the Migration Across Functional Barrier Layers into Foodstuffs, Food Additives and Contaminants*, vol. 14, no. 6-7, pp. 627-640, 1997.

4. Laoubi S., Vergnaud J.M.: *Modelling Transport between a Monolayer and a Bi-layer Polymeric Package and Food, Food Additives and Contaminants*, vol. 14, no. 6-7, pp. 641-647, 1997.
5. Rosa F. M. L., Monteiro M., Manzoli J.E.: *Modelo Matemático e Simulação da Migração/Difusão de Componentes de Embalagens Plásticas para Alimentos ou Medicamentos Submetidas ou não à Radiação*, 17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, CDROM, Foz do Iguaçu, PR, Brazil, 2006.
6. Von Rosenberg D.U.: *Methods for the numerical solution of partial differential equations - Modern Analytic and Computational Methods in Science and Mathematics*, Elsevier, New York, 1975.
7. Manzoli J. E., Monteiro M.: *Mathematical Model for the Migration of Thimvin P from PET Bottles into n-Heptane*, Macro2006-World Polymer Congress, Rio de Janeiro 16-21 July, 2006.

4)

Faena Machado Leite Rosa¹
José Eduardo Manzoli^{1,2}

¹ Centro de Tecnologia das Radiações, CTR – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, faena_machado@hotmail.com

² Universidade São Judas Tadeu, São Paulo, Brasil

Estudo da migração de compostos químicos presentes em embalagens plásticas de alimentos submetidas à irradiação.

O estudo da migração de compostos químicos presentes nas embalagens de alimentos, tais como monômeros residuais e aditivos, tem despertado interesse de vários setores a fim de evitar a ingestão diária destes produtos e conseqüentemente a contaminação química. A migração é usualmente mensurada através de técnicas experimentais normalmente caras e trabalhosas, como por exemplo, a cromatografia gasosa. Este trabalho apresenta um modelo matemático compilado num método de simulação numérica que utiliza diferenças finitas para estudar a migração do monômero ϵ -caprolactama presente em embalagens a base de Poliamida 6 (PA-6), utilizadas no acondicionamento de produtos cárneos, para o simulante de alimentos. O sistema embalagem-alimento é discretizado no espaço e no tempo e a equação diferencial que define o processo difusivo, a 2ª. Lei de Fick combinada com a Equação de Arrhenius resulta num sistema linear tridiagonal de equações lineares resolvido pelo algoritmo de Thomas. São analisados parâmetros experimentais, como coeficiente de difusão e energia de ativação da substância migrante permitindo a compreensão do processo de difusão e a estimativa da migração. Neste estudo, foram utilizadas embalagens comerciais irradiadas com ^{60}Co e não irradiadas. A dose de radiação utilizada foi de 7kGy. A concentração inicial (C_0) deste monômero presente nas embalagens irradiadas e não irradiadas, foi quantificada por cromatografia gasosa. A migração específica da ϵ -caprolactama no simulante ácido acético a 40°C durante 10 dias foi mensurada. Os resultados mostraram que a radiação provocou uma pequena variação nos níveis da concentração inicial (C_0) e, por sua vez, as simulações indicaram que a migração é fortemente dependente deste fator.

5)

2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007
 Santos, SP, Brazil, September 30 to October 5, 2007
 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN
 ISBN: 978-85-99141-02-1

SIMULATION STUDY OF ELEMENT PLASTIC MIGRATION FROM RADIOMETRIC MEASUREMENTS

Faena M. L. Rosa¹, José Eduardo Manzoli^{1,2}, Eufemia Paez Soares^{1,3} and Mitiko Saiki¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
 Av. Professor Lineu Prestes 2242
 05508-000 São Paulo, SP
 faena_machado@hotmail.com
 jmanzoli@ipen.br
 mitiko@ipen.br

² Universidade São Judas Tadeu – USJT
 Rua Taquari 546
 03166-000 São Paulo, SP
 jmanzoli@ipen.br

³ Escola SENAI Fundação Zerrenner
 Rua Serra de Paracaina 132
 01522-020 São Paulo, SP
 eufemia@sp.senai.br

ABSTRACT

Element migration from plastic packaging to either foodstuffs or medicine is a serious public health. Many conventional experimental techniques such as chromatography-mass spectrometry, atomic absorption spectroscopy, inductively coupled plasma spectroscopy or calorimetric methods are used to measure total and specific migration of components from plastic packaging. The radiometric method is also used to measure the element migration. In this study a numerical technique was employed to simulate the experimental migration results obtained from measurements of elements from dairy product polymeric packages into 3% acetic acid solution which is a normative food simulant. This numerical technique can be used as complementary tool for the experimental measurements, allowing for a better understanding of the diffusion process and to estimate element migration situations not experimentally measured.

1. INTRODUCTION

The increasing use of plastics in food packaging has led to the need for more information about the interactions between plastic packaging materials and food. Semirigid plastics packaging materials in the form of cups, trays, tubes, vials and bottles (monolayer or multilayer) find a wide variety of applications in the food, pharmaceutical and cosmetic industry [1].

An important radiometric method was established by Saiki and Soares [2] for element migration determination from plastic food packagings to simulating solutions of 3% acetic

acid solution and of water. This radiometric method consisted in irradiating plastics with neutrons, followed by exposition for migration and measurement the radioactivity in food simulating solution. The experimental conditions used were 10 days of exposure at 40°C. The migration was studied for packagings of water and dairy products. The results indicated the migration of Cd, Co, Cr and Sb to the simulating solutions. The advantages of this methodology are no necessity of blank analysis, as well as the use of high purity simulants. Moreover, it is possible to evaluate the migration to the food contents, instead of simulants. In the conventional methods of migration evaluation, the sample is immersed in a food simulating solution, and the element contaminants that migrate to the simulant are, in general measured by gas chromatography-mass spectrometry, atomic absorption spectroscopy, inductively coupled plasma spectroscopy or calorimetric methods, according to the National Health Surveillance Agency (ANVISA) recommended procedures [3].

Mathematical models are essential for the comprehension of an uncounted number of phenomena. The execution of the model calculus procedure, called *simulation* of the real experiment, at many different phenomenon conditions, could be considered as an experiment inside computer and, generally, is far less expensive then the experiment itself [4]. Diffusion models for migration measurements in food-packaging interactions fit in this case.

In this work we use the mathematical procedure of simulation of [5-7] to simulate many results of Saiki and Soares [2]. It was demonstrated that simulation process give another comprehension perspective of the migration and other information like prevent some results very difficult or impossible to realize.

2. SIMULATION METHODOLOGY

Description of the process is made by the Fick's second law which, in one dimension, is:

$\frac{\partial}{\partial t} C = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial}{\partial x} C \right)$	(1)

Where C is the concentration of the migrant, generally in $\mu\text{g/mL}$, and is a mathematical function which depends on space and on time (x and t), or it is said $C = C(x, t)$. D is the diffusion coefficient. It is x dependent for many systems. Its quantity is $[\text{distance}]^2/[\text{time}]$.

Migration is mass transfer from the packaging into food or medicine by sub-microscopic processes caused by a concentration gradient different from zero. Analogous systems could use the same procedure. As any differential equation, for the solution of eq.(1), it is necessary the initial condition, which is $C_0 = C(x, t=0)$, and contour conditions. It is common practice to start the study when the concentration is zero into the food or medicine. Starting from C_0 , C evolves in time, changing its profile or mathematical form, as function of x . Mathematical integration of $C(x, t_k)$ in x variable at food (or medicine) results in the quantity of the migrant which passed to the food (medicine) until the time t_k . This result is the simulation of experimental kinetic migration essay.

When physical medium where migration took place (x domain) are non-homogeneous, for the precise resolution of eq.(1), D must not be considered constant and can not be putted out of the laplacian (second derivative at 1D). This is the case when interface(s) is (are)

present, as in packaging-food systems. For multi-layered plastic packaging this consideration is even more important.

The numerical solution uses a non-uniform mesh of points for the discretization of the x domain. The point density is higher close to the interfaces. In order to numerically solve the Fick's equation, we discretize the differential eq.(1) by using a three-point finite difference scheme, which is:

$$\frac{d}{dx} D(x) \frac{d}{dx} C(x) \equiv \left(D_{i+1/2} \frac{C_{i+1} - C_i}{\Delta_i} - D_{i-1/2} \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta_{i-1}} \right) \frac{2}{\Delta_{i-1} + \Delta_i} \quad (2)$$

Δ is the non-constant distance between successive points i .

Numerically, eq.(1) is changed by a trigonal system of n linear equations like eq.(2), where n is the total number of points, solved by the Thomas algorithm [7].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The table 1 shows the results of element migration obtained by Saiki and Soares [2] for six samples of dairy product packagings. The migration results are given in terms of element mass that migrated per mass of the simulant solution and area of plastic exposed to migration ($\text{ng dm}^{-2} \text{ kg}^{-1}$).

Table 1. Elements migration from dairy product packagings ($\text{ng dm}^{-2} \text{ kg}^{-1}$) to 3% acetic acid simulant.

Packagings	Element	
	Cd	Sb
L2	<57046	<323
L3	<16296	<164
L4	<19516	<152
L5	141598 $\pm$ 107	<252
L6	<56911	<287

* The uncertainty was calculated using statistical counting error of standard and of sample

Just one sample presented Cd migration and the Sb migration was not detect in anyone sample. For this study, it was assumed that upper values indicated are the measured values. From migration results, the total mass of each element that migrated to food was calculated. These values obtained for the elements cadmium and antimony were lower than the maximum limit values established in the legislation [8]. The limits are 1.0 mg kg^{-1} for Cd and 2.0 mg kg^{-1} for Sb.

Figure 1 shows the simulation of Cd migration from dairy products packaging into food simulant 3% acetic acid at 40°C and 100°C .

Figure 1. Cadmium migration kinetics from dairy products packaging (L2 to L6) into food simulant 3% acetic acid at 40°C (up) and 100°C (down). Points are experimental results of [2]. Lines are simulation of this work. For 100°C there is only simulation.

Figure 2 shows the simulation of Sb migration from dairy products packaging into food simulant 3% acetic acid at 40°C and 100°C.

Figure 2. Antimony migration kinetic from dairy products packaging (L2 to L6) into food simulant 3% acetic acid at 40°C (up) and 100°C (down). Points are experimental results of [2]. Lines are simulation of this work.

4. CONCLUSIONS

The simulations of migration kinetics shown fit very well the measured points (or assumed as, when only upper limits do exists) and give an idea of how would be the migration of the elements in any other instant, beside normative ones, even under a different temperature, not measured.

REFERENCES

1. A. L. Brody and K. S. Marsh, *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, 2nd ed, Wiley, New York & USA (1997).

2. ANVISA, National Health Surveillance Agency, Resolution n° 105, Brazil, 1999.
3. J. E. Manzoli, F. M. L. Rosa, J. S. Félix, and M. Monteiro, "Migration Measurements from plastic packaging: a Simulation Study on Influence of Initial Concentration Profile." *Metrology and Measurements Systems*, **v.XIV**, n° 1, pp. 117-124 (2007).
4. M. Hamdani, A. Feigenbaum and J. M. Vergnaud, "Prediction of Worst Case Migration from Packaging to Food Using Mathematical Models.", *Food Additives and Contaminants*, **vol.14**, no. 5, pp. 499-506 (1997).
5. R. Franz, M. Huber, and O. Piringer, "Presentation and Experimental Verification of a Physico-mathematical Model Describing the Migration Across Functional Barrier Layers into Foodstuffs.", *Food Additives and Contaminants*, **vol.14**, no. 6-7, pp. 627-640 (1997).
6. S. Laoubi, and J. M. Vergnaud, "Modelling Transport between a Monolayer and a Bilayer Polymeric Package and Food", *Food Additives and Contaminants*, **vol.14**, no. 6-7, pp.641-647 (1997).
7. D. U. von Rosenberg, *Methods for the numerical solution of partial differential equations - Modern Analytic and Computational Methods in Science and Mathematics*, Elsevier, New York & USA (1975).
8. ANVISA, National Health Surveillance Agency, Decree n° 55.871, Brazil, 1965.

6)

2007 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007
 Santos, SP, Brazil, September 30 to October 5, 2007
 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR - ABEN
 ISBN: 978-85-99141-02-1

ϵ -CAPROLACTAM MIGRATION FROM IRRADIATED PA-6 FOOD PACKAGING: KINETIC SIMULATION AND MEASUREMENT

**Faena Machado Leite Rosa¹, Juliana Félix³, Henrique Peres Araújo³, Magali Monteiro³,
 Marisa Padula⁴ and José Eduardo Manzoli^{1,2}**

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
 Av. Professor Lineu Prestes 2242
 05508-000 São Paulo, SP
 jmanzoli@ipen.br

² Universidade São Judas Tadeu (USJT)
 Rua Taquari 544
 03166-000 São Paulo, SP

³ Departamento de Alimentos e Nutrição – Faculdade de Ciências Farmacêuticas (UNESP)
 Rod. Araraquara-Jaú Km 1
 14801-902 Araraquara, SP

⁴ Centro de Tecnologia de Embalagem (ITAL)
 Av. Brasil 2880
 13070-178 Campinas, SP

ABSTRACT

Migration of low molecular mass compounds (LMMC), such as monomers and additives, from plastic packaging into food simulants is a very important issue, concerning public health and chemical contamination of foods. Sterilization of food packaging materials with ionizing radiation is considered an alternative to other sterilization methods, but when polymers are irradiated, LMMC may be formed, as radiolysis products. According to the Brazilian legislation, specific migration tests, such as those of LMMC from packaging into simulants, should be carried out at certain temperature and time, depending on the real conditions of contact. In this work, multilayer flexible films with polyamide 6 (PA-6), used for meat foodstuffs, were studied. The ϵ -caprolactam (PA-6 monomer) specific migration into acetic acid 3% simulant at 40°C during 10 days and at 100°C during 30 minutes was performed. The initial monomer level in the irradiated and non irradiated PA-6 films was quantified by high resolution gas chromatography (HRGC). Radiation doses were 3 and 7kGy. ϵ -caprolactam specific migration was carried out only with non irradiated films. The results showed that radiation causes a significant change in the monomer level, up or down, depending on the multilayer film type. The kinetic of the ϵ -caprolactam migration at both temperatures, 40 and 100°C was clearly explained by the numerical simulation, combining an Arrhenius equation with the Fick's second law, although this kinetic was not experimentally studied. This simulation allowed to predict diffusion parameters estimates, like diffusion coefficients and activation energies of ϵ -caprolactam in the films or simulant.

1. INTRODUCTION

The migration of compounds from packaging into food is an important aspect concerning safety of foods and packaging materials. Plastic additives, frequently used to improve

polymer properties, and residual monomers or oligomers, as well as plastic reaction by-products and degradation compounds, are not chemically bounded to the polymer molecules and can, therefore, move freely within the polymer matrix [1]. Sterilization of food packaging materials with ionizing radiation is considered an alternative to other methods, e.g. chemical or heat treatment. Depending on the nature of the polymer and the specific irradiation conditions (absorbed doses, dose rate, temperature) changes in the packaging material may occur with production of free radicals, hydroperoxides, carboxylic acids, carbonyl compounds, discoloration, chain scission, crosslinking, changes in the mechanical properties etc., as reported in the literature[2-5].

In the present work, part of a major one, we simulated the effects of gamma irradiation on the migration kinetics of ϵ -caprolactam (polyamide 6 monomer) from multilayer flexible films, used for meat foodstuffs packaging. The simulation was based on the initial concentration of ϵ -caprolactam, experimentally measured in the polymer packaging, which changed according to the radiation doses. The other parameters are kept the same as those obtained for non irradiated simulation in the kinetic specific migration. The initial monomer concentration in the irradiated and non irradiated PA-6 films was quantified by high resolution gas chromatography (HRGC). Radiation doses were 3 and 7kGy. It was not possible to measure ϵ -caprolactam migration in irradiated films on current conditions, in order to compare the results with the simulation ones. The kinetic of the ϵ -caprolactam was clearly explained by the numerical simulation, combining an Arrhenius equation with the Fick's second law, although this kinetic was not experimentally studied.

2. METHODOLOGY

2.1. Materials and Solutions

It was used two different kinds (L1 and L2) of films containing polyamide 6 (PA-6), commercially available in Brazil as meat foodstuffs packaging. The monomer ϵ -caprolactam (purity >98%, Sigma Aldrich) was used as analytical standard and caprilolactam (purity 99%, Sigma Aldrich) as internal standard. Methanol, ethanol, dichloromethane and acetone, HPLC grade, were purchased from Tedia Company (Fairfield, USA).

A 1250 μ g/ml standard stock solution of ϵ -caprolactam and a 70 μ g/ml internal standard solution of caprilolactam prepared in methanol were kept at 0°C for no more than 3 months. Working methanol solutions were then prepared as needed. Calibration was performed with diluted working solutions in methanol.

2.2. Extraction and Quantification Procedure to Determine Residual Monomer in the Polymer

A solvent extraction using methanol was performed. Samples (0.5000g) of multilayer films containing PA-6 were manually cut into 1cm² pieces and extracted with 30.0ml of methanol under ultrasonic bath during 60 min. A 5ml aliquot was collected from the methanol extract and filtered in PTFE filter. A 4ml aliquot was taken from the filtered methanol extract and put into a volumetric flask. The internal standard solution was added and the volume was adjusted with methanol. Then this solution was injected in the GC-FID, as showed in the validated method, described in [6, 7].

2.3. Migration Test Procedure

It was used a specific migration essay, well described in [8]. In a general way, non irradiated packaging films were cut in pieces of 6 cm² (2 X 3 cm²) of area and each one was put inside a glass proof tube containing 20mL of acetic acid 3% solution, and then was hermetically closed. The tubes were kept at 40 ±1°C for 10 days or at 100 ±1°C for 30 minutes. After contact time, the amount of monomer in the stimulant solution was determined by HRGC.

2.4. Numerical Simulation

For this study, it was applied a numerical simulation based on mathematical model of the diffusive process of migration. Details of this method are in [10-12]. It is important to mention that initial concentration is an experimentally measuring input parameter of the simulation. Diffusive coefficients of ϵ -caprolactam in packaging film or in the simulant are not available in the literature. They had to be obtained by the simulation. Temperature effects are included by an Arrhenius term on the diffusive coefficient [13].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 shows the initial concentrations of ϵ -caprolactam in the polymer of two samples of irradiated and non irradiated plastic packaging.

Table 1. ϵ -caprolactam amount in irradiated and non irradiated plastic packaging.

ϵ -caprolactam levels (mg . kg ⁻¹ of film packaging)		
Doses	Packagings	
	L1	L2
0 kGy	2440.22 ^a	2413.87 ^a
3 kGy	2682.85 ^b	2394.13 ^b
7kGy	3362.50 ^a	2656.62 ^a

Values within a column followed by different letters are significantly different at the Tukey (p<0.05) test.

These results represents the quantity of ϵ -caprolactam present per mass unit of plastic film.

The dose of 3 kGy resulted in an increase of 10.0 % for L1 and a decrease of 0.8 % for L2, when compared with the non irradiated correspondent films. The dose of 7 kGy showed an increase of 37.8 % and 10.0% in the initial ϵ -caprolactam concentration, for both films.

Table 2 shows the ϵ -caprolactam migration results.

Table 2. ϵ -caprolactam migrated levels from packaging films into 3% acetic acid simulant.

Packagings	ϵ -caprolactam levels (mg . kg ⁻¹ of simulant)	
	40°C – 10 days	100°C – 30 minutes
L1	9.49	7.20
L2	9.65	8.38

This migration results shows the ϵ -caprolactam levels that migrated per mass unit of the simulant solution. The values obtained were lower than the maximum limit values established in the Brazilian legislation [9,14], which is $15\text{mg } \epsilon\text{-caprolactam.kg}^{-1}$ of simulant.

Figures 1 and 2 show the migration kinetics simulation of ϵ -caprolactam from the L1 and L2 packaging films into 3% acetic acid food simulant after irradiation with 3kGy and 7kGy, and for non irradiated ones. Current conditions of temperature were used.

Figure 1. Simulation of the ϵ -caprolactam kinetic migration from L1 plastic packaging film into 3% acetic acid food stimulant at 100°C (left) and 40°C (right). Irradiated conditions imparted 3kGy and 7kGy to the film. Non irradiated kinetic is also shown.

As shown in the right side of Figures 1 and 2 (40°C-10 days), where there are a long time of contact, almost every amount of monomer showed enough time to left the film and drop into the simulant solution. This already happens after 1.5 days.

Simulations of L2 packaging films show a small change in migration kinetics from 0 to 3kGy. This packaging film should have more radiation resistant components in its composition at this radiation level.

Figure 2. Simulation of the ϵ -caprolactam kinetic migration from L2 plastic packaging film into 3% acetic acid food stimulant at 100°C (left) and 40°C (right). Irradiated conditions imparted 3kGy and 7kGy to the film. Non irradiated kinetic is also shown.

4. CONCLUSIONS

ϵ -caprolactam levels in the irradiated or non irradiated packaging films and for non irradiated films into the simulant after normative intervals and under normative temperatures only permitted to obtain these interesting simulations shown on the migration kinetics graphics of Figures 1 and 2.

With this numerical procedure it is possible to calculate the level of monomer that migrates at any time and any temperature under which the packaging film is submitted to.

It was supposed that initial ϵ -caprolactam concentration profile is constant inside the packaging film, although any distribution is possible, as input parameter for simulation.

It is of great importance to be able to, at least, simulate possible chemical contamination, when experiments are not performed. This is more crucial when polymer radiolysis could generate dangerous substances, which can not be detected.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the CTR irradiator staff Carlos, Elizabeth and Helio. Monteiro, Araújo and Félix thank also PADC-FCF/UNESP, CAPES and FAPESP.

REFERENCES

1. A. L. Brody, & K. S. Marsh, *The Wiley Encyclopedia of packaging technology* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York & United States (1997).

2. R. Buchalla, C. Schottler, and K. W. Bogl, "Effects of ionizing radiation on plastic food packaging materials: A review. Part 1. Chemical and physical changes." *Journal of Food Protection*, **56**, pp. 991-997 (1993a).
3. R. Buchalla, C. Schottler, and K. W. Bogl, "Effects of ionizing radiation on plastic food packaging materials: A review. Part 2. Global migration, sensory changes and the fate of additives." *Journal of Food Protection*, **56**, pp. 991-997 (1993b).
4. S. Chytiri, A. E. Gouklas, K. A. Riganakos, A. Badeka, and M. G. Kontominas, "Volatile and non-volatile radiolysis products in irradiated multilayer coextruded food packaging films contained a buried layer of recycled low density polyethylene." *Food Additives and Contaminants*, **22(12)**, pp. 1264-1273 (2005).
5. A. E. Gouklas, K. A. Riganakos, and M. G. Kontominas, "Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial multilayer coextruded flexible plastics packaging materials." *Radiation Physics and Chemistry*, **68**, pp. 865-872 (2003).
6. H.P. Araujo, M. Monteiro "Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de caprolactama em embalagens de poliamida destinadas ao acondicionamento de alimentos", XXCBCTA. Curitiba, 2006
7. H. P. Araújo, M. Padula, J. E. Manzoli, and M. Monteiro." *Irradiated and non-irradiated multilayer polyamide 6 films: development and validation of a HRGC method to determine caprolactam.*" *Polymer Sci A*, 2007 (submitted).
8. J. S. Félix, M. Padula, J. E. Manzoli, and M. Monteiro, "Migração de caprolactama de embalagens de poliamida para simulante ácido acético 3%. Parâmetros de Validação do Método Analítico." *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2006 (*in press*).
9. ANVISA, National Health Surveillance Agency, Resolution nº. 105, Brazil, 1999.
10. J. E. Manzoli, M. Monteiro, P. Rela, and J. S. Félix, "Initial concentration profile influence on migration measurements from plastic packaging: A simulation study," *Proceeding of XVIII IMEKO World Congress*, Rio de Janeiro, 2006, CDROM.
11. J. E. Manzoli and M. Monteiro, "Mathematical Model for the migration of Tinuvin-P from bottles into N-Heptane," *Proceeding of Macro 2006 - World Polymer Congress*, Rio de Janeiro, 2006, CDROM.
12. J. E. Manzoli, F. M. L. Rosa, J. S. Félix, and M. Monteiro, "Migration measurements from plastic packaging: a simulation study on influence of initial concentration profile," *Metrology and Measurements Systems*, vol. XIV, pp.117-124 (2007).
13. L. L. Kathan, *Migration from Food Contact Materials*, Blackie Academic & Professional, London & England (1996).
14. ANVISA, National Health Surveillance Agency, Decree nº .55.871, Brazil, 1965.