

**MERCOSUL/GMC/RES. Nº 10/95.**

**DETERMINAÇÃO DA MIGRAÇÃO TOTAL DE MATERIAIS PLÁSTICOS NO AZEITE DE OLIVA COMO SIMULADOR GRAXO**

**TENDO EM VISTA:** o Tratado de Assunção, as Decisões Nºs 4/91 e 9/94 do Conselho do Mercado Comum, as Resoluções Nºs 30/92 e 91/93 do Grupo Mercado Comum, a Proposta Nº 5/95 da Comissão de Comércio e a Recomendação Nº 85/94 do SGT Nº 3 "Normas Técnicas".

**CONSIDERANDO**

Que mediante a Resolução Nº 30/92 foi adotado o azeite de oliva como um dos simuladores para alimentos graxos.

Que de acordo a este critério, considera-se conveniente dispor de uma regulamentação comum sobre o método de determinação da migração total com azeite de oliva como simulador graxo em embalagens e equipamentos plásticos que estejam destinados a entrar em contato com alimentos.

**O GRUPO MERCADO COMUM  
RESOLVE:**

Art. 1 - A determinação da migração total usando azeite de oliva como simulador graxo em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos graxos comercializados entre os Estados Partes, será avaliada de acordo ao estabelecido no Regulamento Técnico em anexo "Determinação da migração total de materiais plásticos no azeite de oliva como simulador graxo".

Art. 2 - O estabelecido no Artigo 1 não será aplicado obrigatoriamente aos alimentos embalados destinados à exportação de terceiros países.

Art. 3 - Os Estados Partes colocarão em vigência as disposições legislativas, regulamentares e administrativas necessárias para dar cumprimento à presente Resolução através dos seguintes organismos:

**Argentina**

Ministerio de Economía y Obras y Servicios Públicos  
Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca (SENASA)  
Instituto Argentino de Sanidad y Calidad Vegetal (IASCAV)  
Ministerio de Salud y Acción Social  
Secretaría de Industria  
Instituto Nacional de Vitivinicultura (INV)

**Brasil**

Ministério da Saúde

Paraguai

Ministerio de Industria y Comercio

Instituto Nacional de Tecnología y Normalización (INTN)

Ministerio de Salud Pública y Bienestar Social

Uruguai

Ministerio de Salud Pública (MSP)

Art. 4 - A presente Resolução entrará em vigor em 1º de janeiro de 1996.

**XVII GMC - Assunção, 31/III/95.**

## ANEXO

### DETERMINAÇÃO DA MIGRAÇÃO TOTAL DE MATERIAIS PLÁSTICOS NO AZEITE DE OLIVA COMO SIMULADOR GRAXO

#### 1. Alcance

Este Regulamento se aplica para a determinação da migração total de componentes não polímeros de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos, compostos exclusivamente por um único tipo de plástico ou de uma mescla de plásticos, utilizando azeite de oliva como simulador de alimentos graxos.

Este é um método de referência que se aplica quando houver incompatibilidade do material plástico como simulador n-heptano (por exemplo, certos polímeros de baixo peso molecular, certos poliestirenos, etc.).

#### 2. Fundamento

A amostra, cuja área de superfície e massa são conhecidas, entra em contato com o azeite de oliva nas condições de tempo e temperatura estabelecidas na Resolução GMC Nº 36/92. Ao finalizar o período de contato, seca-se e pesa-se a amostra. O azeite absorvido pela amostra é extraído com triclorotrifluoretano e determina-se sua massa por cromatografia gás-líquido em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama. Esta massa utiliza-se como correção na fórmula de cálculo da migração total.

#### 3. Equipamentos

1. cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama, com acessórios.
2. Coluna cromatográfica adequada para a separação dos picos dos ésteres metílicos do ácido margárico.
3. Suporte de aço inoxidável para sustentar as amostras em contato com o azeite de oliva, conforme as figuras 1 e 2.
4. Recipientes de vidro adequados para conter o suporte acima mencionado, as amostras e o azeite de oliva. Aconselha-se utilizar tubos de vidro de base plana, com diâmetro interno de 3,5 cm; comprimento de 20 cm, com gargalo cônico e tampa esmerilada.
5. Dessecadores onde será acondicionada a amostra em seu suporte a 50% de umidade relativa.
6. Balança analítica com precisão de 0,1mg.
7. Equipamento de extração Soxhlet.
8. Equipamento destilador ou evaporador rotatório.

#### 4. Reagentes

1. ácido sulfúrico,  $d= 1.84$
2. 1,1,2-triclorotrifluoretano para espectroscopia, destilado a  $47.6^{\circ}\text{C}$
3. margarato de metila, grau cromatográfico, como padrão interno
4. solução 0,5 N de hidróxido de potássio em metanol
5. solução de trifluoreto de boro em metanol (aprox. 14%  $\text{BF}_3$ )

Advertência: REAGENTE TÓXICO: USAR SOB CAMPANA

6. solução saturada de sulfato de sódio
7. n-heptano, grau cromatográfico

## 5. Método de ensaio

### 1. Preparação da amostra

Corta-se um número de provetas tal que a área total de superfície das mesmas seja de aproximadamente  $600\text{ cm}^2$

As provetas são primeiro lavadas com um jato de água corrente, logo com água destilada e então secadas. Segue-se o mesmo procedimento com provetas que constituem a "amostra-alvo".

### 2. Primeiro acondicionamento e primeira pesagem

Colocam-se as provetas em seu suporte (3.3) e o conjunto em um dessecador no qual mantém-se a temperatura de  $23^{\circ}\text{C} + - 2^{\circ}\text{C}$  e uma umidade relativa de 50%. As provetas são pesadas a cada 24 horas até a obtenção de uma massa constante. Determina-se, assim, a massa inicial ( ) da amostra.

### 3. Contato com o azeite de oliva.

Leva-se o azeite de oliva à temperatura determinada para o ensaio. Coloca-se o suporte junto com a amostra no recipiente correspondente. Derrama-se uma quantidade adequada de azeite de oliva no recipiente (aproximadamente 100ml). Coloca-se o recipiente na estufa com termostato (ou no refrigerador ou autoclave, dependendo da temperatura do ensaio), na temperatura prescrita durante o tempo requerido, selecionada de acordo com a tabela do Anexo 2 da Resolução GMC Nº 36/92.

Nota: Deve-se assegurar que, durante o tempo de ensaio, as provetas permaneçam separadas umas das outras, para permitir um íntimo contato das mesmas com o azeite.

Ao finalizar o tempo estabelecido, retiram-se as provetas, deixa-se gotejar o azeite de sua superfície, logo são retiradas do suporte com a ajuda de pinças e secadas entre duas folhas de papel de filtro WHATMAN Nº 1, fazendo pressão com o rolo de borracha sobre uma placa de vidro ou metal polido. Repete-se a operação até que as

folhas de papel não apresentem manchas de azeite. Secam-se também as bordas das provetas. Torna-se a colocar as provetas no suporte, uma vez que este esteja limpo. Colocam-se no recipiente com o suporte e a amostra-alvo na mesma temperatura e durante o mesmo tempo que a amostra original. Este azeite constitui o azeite de referência.

#### 4. Segundo acondicionamento e pesagem

Proceder como indica o item 5.2.. Determina-se, assim, a massa final (m<sub>2</sub>) da amostra.

#### 5. Extração do azeite absorvido

Usando pinças, colocam-se as provetas e seu suporte no equipamento de extração Soxhlet.

Coloca-se no balão aproximadamente 200ml de 1,1,2-triclorotrifluoretano, e alguns pedaços de porcelana porosa para ajudar a controlar a ebulição. Garantir que, durante a extração, será de no mínimo 18 horas.

Ao completar a extração, esfria-se e retira-se o balão e se evapora o extrato até a eliminação do solvente em um destilador ou evaporador rotatório.

Efetua-se a extração da amostra-alvo no equipamento Soxhelt nas mesmas condições que no caso da amostra original.

#### 6. Preparação da solução padrão interno

Prepara-se uma solução contendo 2 mg/ml de margarato de metila em n-heptano.

#### 7. Preparação dos ésteres metílicos

Acrescentar ao resíduo do extrato da amostra 4 ml de solução de hidróxido de potássio, 0,5 N em metanol e alguns pedaços de porcelana porosa. Aquecer a solução em refluxo durante 10 minutos.

Através do condensador, acrescentam-se 5 ml de solução de trifluoreto de boro em metanol e se aquece durante outros 2 minutos. Esfria-se à temperatura ambiente e acrescentam-se 10 ml de solução de margarato de metila standard interno e 30 ml de uma solução saturada de sulfato de sódio. Agita-se durante 2 minutos. Agrega-se novamente a solução saturada de sódio até que o nível do líquido atinja o gargalo do balão.

Deixa-se repousar a solução até que as fases se separem completamente (aproximadamente 30 minutos). Toma-se a camada orgânica. Aplica-se o procedimento detalhado ao resíduo do extrato da amostra-alvo.

#### 8. Preparação da curva de calibração

Constrói-se uma curva de calibração pesando em recipientes adequados várias alíquotas do azeite de referência, de modo tal que a quantidade de azeite extraído da amostra esteja compreendida na curva de calibração (por exemplo, entre 10 e 100 mg). Proceder-se como em 5.7. Injeta-se sucessivamente 1 µl de cada uma das soluções de referência no cromatógrafo. Mede-se a área ou a altura dos picos de oleato de metila e de margarato de metila e calcula-se sua relação (C18:1/C17).

Constrói-se a curva de calibração, registrando graficamente no eixo de coordenadas

as relações C18:/C17 e no eixo das abcissas as quantidades de azeite de oliva usadas, ajustando-a pelo método de quadrados mínimos.

NOTA: repete-se cada injeção pelo menos duas vezes.

#### 9. Análise cromatográfica da amostra e do banco

Injeta-se no cromatógrafo 1 gl da solução amostra e da solução amostra-alvo (obtidas como se especifica em 5.7). Medem-se as alturas ou áreas dos picos de oleato de metila e margarato de metila. Calcula-se sua relação (C18:1/C17) e se obtém a partir da curva de calibração a massa de azeite absorvida pela amostra (m H) e a massa das interferências da amostra-alvo, se existirem.

NOTA: Repete-se cada injeção pelo menos duas vezes.

#### 10. Cálculo dos resultados

A migração total Q ou Q' se calcula com as fórmulas indicadas no item 6 da Resolução GMC N° 36/92, tendo em conta que R deve ser substituído por R', sendo:

$$R' = m_1 - (m_2 - m_H) = m_1 - m_2 + m_H$$

Onde, R': massa correspondente a não polímeros migrados, em mg

m<sub>1</sub>: massa da amostra antes do contato com o azeite, em mg

m<sub>2</sub>: massa da amostra após o contato com o azeite, em mg

m<sub>H</sub>: massa do azeite retido pela amostra, em mg

##### 5.1. Ensaio de migração para materiais e artigos compostos por duas ou mais camadas de plásticos

No caso de embalagens e equipamentos compostos por duas ou mais camadas de plásticos, o ensaio se realiza seguindo o procedimento indicado anteriormente, de modo tal que o azeite de oliva esteja em contato somente com as partes da amostra que durante o uso real estão em contato direto com os alimentos.