

MERCOSUL/GMC/RES. Nº 12/95

**ENSAIO DE MIGRAÇÃO TOTAL DE EMBALAGENS E
EQUIPAMENTOS CELULÓSICOS**

TENDO EM VISTA: o Tratado de Assunção, as Decisões Nº 4/91 e 9/94 do Conselho do Mercado Comum, as Resoluções Nº 3/92 e 91/93 do Grupo Mercado Comum, a Proposta Nº 7/95 da Comissão de Comércio e a Recomendação Nº 87/94 do SGT Nº 3 "Normas Técnicas".

CONSIDERANDO

Que tendo sido estabelecidos critérios gerais de embalagens e equipamentos em contato com alimentos na Resolução Nº 3/92 do GMC, faz-se necessário proceder à harmonização das especificações técnicas para a classificação de materiais, acordada na mencionada Resolução.

Que, de acordo com este critério, considera-se conveniente dispor de uma normativa comum sobre disposições gerais para embalagens e equipamentos celulósicos em contato com alimentos.

**O GRUPO MERCADO COMUM
RESOLVE:**

Art. 1 - As embalagens e equipamentos celulósicos destinados a entrar em contato com os alimentos que se comercializem nos Estados Partes do MERCOSUL deverão cumprir as exigências estabelecidas no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução "Ensaio de Migração Total de Embalagens e Equipamentos Celulósicos em Contato com Alimentos".

Art. 2 - O estabelecido no Art. 1 não se aplicará obrigatoriamente aos alimentos embalados destinados à exportação a terceiros países.

Art. 3 - Os Estados Partes do MERCOSUL 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

Servicio Nacional de Sanidad Animal (SENASA)
Instituto Argentino de Sanidad y Calidad Vegetal (IASCAV)
Secretaría de Industria
Instituto Nacional de Vitivinicultura (INV)
Ministerio de Salud y Acción Social

Brasil

Ministério da Saúde

Paraguay

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.

XVIII GMC, Assunção 3/VIII/95

ENSAIOS DE MIGRAÇÃO TOTAL DE EMBALAGENS E EQUIPAMENTOS CELULÓSICOS EM CONTATO COM ALIMENTOS

1. ALCANCE

Esta norma aplica-se a embalagens e equipamentos celulósicos não revestidos, revestidos ou tratados superficialmente com pigmentos minerais, parafinas e/ou resinas poliméricas, destinados a entrar em contato com alimentos.

2. FUNDAMENTO

Este método se baseia na quantificação gravimétrica do resíduo total extraído do material celulósico após o contato com os simuladores de alimentos, nas condições padronizadas que representam as condições reais de emprego do material.

3. CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

Para os ensaios de migração deverão ser utilizados os simuladores descritos na Res. GMC 30/92, com a ressalva de que o simulador D deverá ser n-heptano. O contato dos materiais celulósicos com os simuladores nas condições de tempo e temperatura selecionadas na tabela 1 será realizado de modo a reproduzir as condições normais e previsíveis de uso na elaboração, fracionamento, armazenamento, distribuição, comercialização e consumo dos alimentos. A análise deve ser quadruplicada e acompanhada pela análise de uma amostra-alvo.

- a. elaboração - condições verificadas em períodos relativamente curtos, tais como: pasteurização, esterilização, acondicionamento com calor, etc.
- b. armazenamento - contato prolongado durante o armazenamento à temperatura ambiente ou de refrigeração.
- c. Consumo - aquecimento do alimento na própria embalagem antes da ingestão; utilização de utensílios domésticos de material celulósico em contato com alimentos.

Se uma embalagem ou equipamento de material celulósico for utilizada em várias condições de contato da tabela 1, os ensaios de migração serão realizados submetendo-se sucessivamente as amostras a estas condições de teste, usando-se o mesmo simulador.

Para um determinado tempo de contato, se o material celulósico passar os ensaios de migração a uma determinada temperatura, não será necessário efetuar o teste a uma temperatura mais baixa.

Para uma determinada temperatura de contato, se o material celulósico passar os ensaios de migração em um determinado tempo de contato, não será necessário efetuar o teste durante um período de tempo menor.

Sempre que as condições de temperatura e de tempo não estiverem especificadas nas condições impostas na tabela 1, deverão ser seguidas as condições que mais se aproximem às condições reais de uso.

Para manter as amostras na temperatura selecionada, podem ser utilizados, dependendo do caso, congelador, refrigerador, banho de água, estufa, autoclave ou forno de microondas.

4. REAGENTES

- Água destilada e desmineralizada;
- n-heptano p.p.a;
- Solução de ácido acético a 3% (p/v);
- Solução alcoólica a 15% (v/v) ou a concentração mais próxima a do alimento, preparada a partir de álcool etílico 95% diluído com água destilada desmineralizada;
- Clorofórmio p.p.a.

5. PROCEDIMENTO

1. EXTRAÇÃO

1. Sempre que a embalagem, equipamento ou material não permitir realizar a extração diretamente nele, esta deverá ser feita segundo o método seguinte:

1. EQUIPAMENTOS

- a) frasco de boemia
- b) cápsula de platina ou de vidro borossilicato
- c) estufa
- d) chapa de aquecimento
- e) balança analítica com sensibilidade de 0,1 mg
- f) dessecador

2. PROCEDIMENTO

- a) Tomar um número dado de embalagens ou equipamentos de modo que a superfície sob ensaio seja de pelo menos 600 cm²
- b) Colocar o simulador escolhido em uma relação de 0,3ml/cm² de superfície ensaiada à temperatura selecionada conforme a tabela 1,

cobrir ou fechar o recipiente e deixá-lo à temperatura do ensaio durante o tempo indicado.

- c) Ao final do período de exposição, deixar chegar à temperatura ambiente, juntar o solvente de cada uma das embalagens ou equipamentos utilizados em cada réplica em um matraz Erlenmeyer ou frasco de boemia limpo.
- d) Lavar os recipientes de ensaio com uma pequena quantidade de solvente limpo e juntar os líquidos de lavagem ao recipiente do item c).
- e) Evaporar o solvente até aproximadamente 100 ml e transferi-lo a uma cápsula tarada de platina ou de vidro borossilicato
- f) Lavar o matraz ou frasco de boemia 3 vezes com pequenas porções do solvente utilizado, juntando os líquidos de lavagem na cápsula.
- g) Evaporar em uma chapa de aquecimento o conteúdo da cápsula até obter poucos mililitros, evitando projeções. Os últimos mililitros devem evaporar-se em estufa à temperatura de 105°C.
- h) Esfriar a cápsula em um dessecador por 30 minutos e pesar o resíduo com precisão de 0,1mg.
- i) Calcular a migração total em mg/dm² de superfície da embalagem ensaiada, segundo o item 6.

Quando a migração total exceder o limite estabelecido no item 7, prosseguir com a extração do resíduo solúvel em clorofórmio, segundo o item 5.3.

2. Sempre que a embalagem, equipamento ou material não permitir realizar a extração conforme o item 5.1.1., no caso de materiais sem impressão e sem revestimento com pigmentos minerais (sem coating), deve-se realizar a extração segundo o método seguinte:

- a) banho de água com termostato, com temperatura variável (com capacidade para que um frasco de boemia de 800 ml fique parcialmente submerso)
- b) balança analítica com sensibilidade de 0,1 mg
- c) pinças
- d) chapas de aquecimento
- e) estufa
- f) mufla
- g) cliques de papel N° 2
- h) frasco de boemia de 800 ml com vidro de relógio para tampar
- i) frasco de boemia de 250 ml
- j) 5 telas quadradas de no mínimo 40 cm² cada uma, de aço inoxidável N° 316
- k) suporte para conter várias amostras
- l) arame capaz de sustentar o sistema de fixação das provetas

5.1.2.2. PROCEDIMENTO

- a) Para cada uma das réplicas da extração, cortar precisamente 8 provetas quadradas, iguais às telas de 40 cm² no mínimo, da amostra celulósica a ser ensaiada.
 - b) Montar cuidadosamente as 8 provetas e as telas metálicas na forma de um sanduíche, de modo que o lado de contato com o alimento de cada proveta fique sempre em contato com a tela como se descreve: tela, proveta, proveta, tela, proveta, proveta, tela, etc.
 - c) Armar o sanduíche cuidadosamente com um clipe de papel Nº 2, deixando um espaço suficiente no topo para que o arame possa atravessá-lo.
 - d) Colocar todo o conjunto em um frasco de boemia de 800 ml contendo 100 ml do solvente simulador apropriado, em um banho na temperatura desejada, cobrir com um vidro de relógio e deixar durante o tempo necessário.
 - e) Após o acondicionamento, usando as pinças, retirar cuidadosamente o sanduíche, prender no suporte e deixar escorrer sobre o próprio solvente simulador usado neste teste.
 - f) Quando o solvente houver escorrido, transferi-lo a um frasco de boemia tarado de 250 ml.
 - g) Lavar o frasco de boemia de 800 ml três vezes, usando não mais de 50 ml do solvente utilizado no ensaio.
 - h) Determinar o resíduo total extraído não volátil, como se descreve no item 5.2.
3. Sempre que a embalagem, o equipamento ou material não permitirem realizar a extração conforme o que estabelece o item 5.1.1., e no caso de materiais com impressão externa e/ou revestidos com pigmentos minerais e/ou revestidos ou tratados superficialmente com parafinas e/ou resinas poliméricas e/ou laminados com camada interna de material celulósico, a extração deverá ser realizada segundo o método seguinte.

1. EQUIPAMENTOS

- a) dispositivo que permita a fixação da proveta de forma que o contato com o simulador ocorra somente do lado conveniente, como por exemplo o da figura 1, ou o descrito em "Official Methods of Analysis of Official Analytical Chemists" 13th Ed. (1980) Sec. 21.010-21.015.
- b) frascos de vidro com borda recoberta por uma fita de teflón

c) frasco de boemia

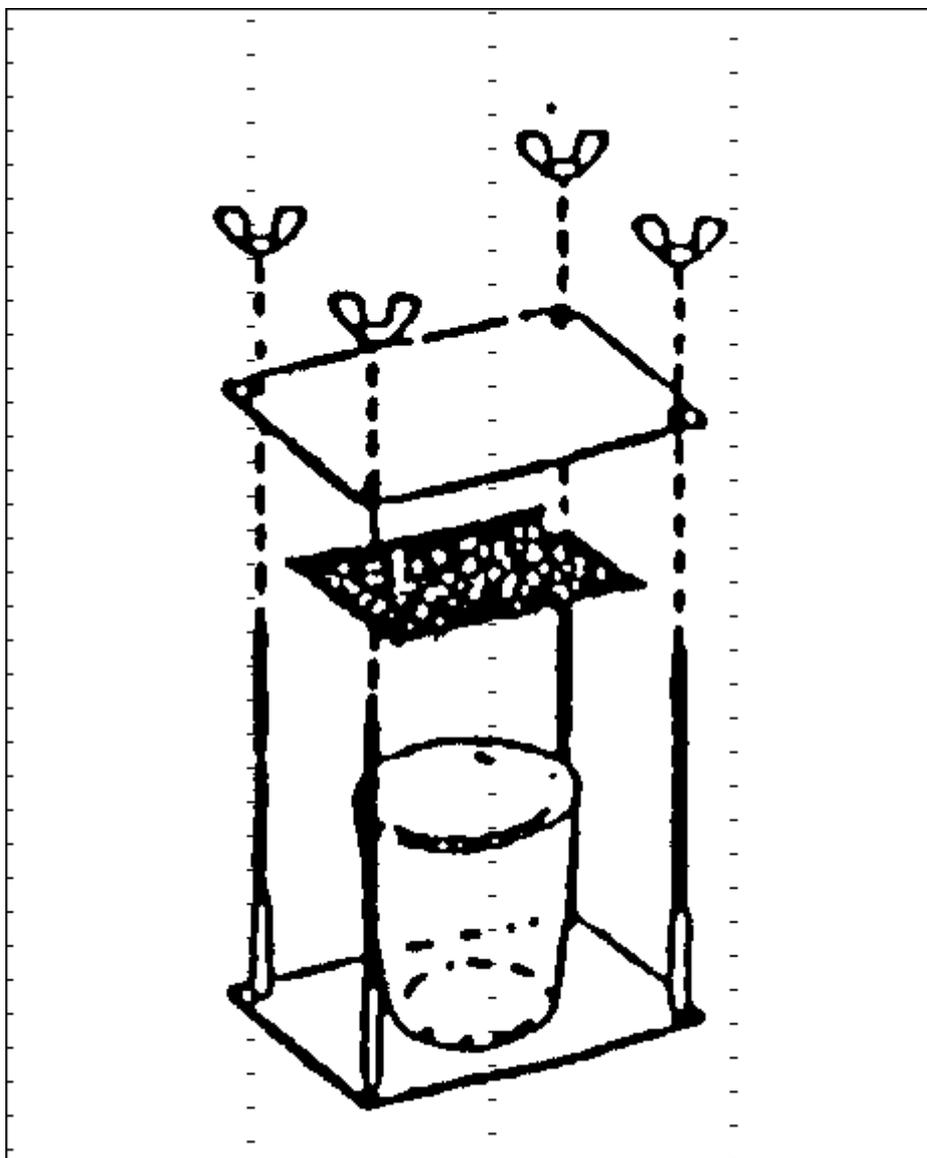


Figura 1

2. PROCEDIMENTO

- a) Cortar as amostras em dimensões compatíveis com os dispositivos empregados. O número de provetas usadas para cada determinação deve proporcionar uma área total de contato de pelo menos 600 cm^2 .
- b) Colocar o solvente simulador no número adequado de frascos de vidro com borda recoberta por uma fita de teflón, para que se utilize um volume total de 100 ml, e se mantenha a relação área/volume em cada

um dos frascos.

- c) Colocar a proveta sobre o frasco e adaptar o conjunto ao dispositivo de fixação (Figura 1).
- d) Inverter o dispositivo para que o solvente entre em contato com a proveta.
- e) Fazer uma amostra-alvo, substituindo a proveta por uma placa de vidro para verificar se não houve migração dos elementos da fita de selagem ao solvente.
- f) Deixar em contato durante o tempo e à temperatura estipulados na tabela N° 1.
- g) Inverter o dispositivo até sua posição normal e deixar que escorra pelo tempo que for necessário.
- h) Retirar as provetas e juntas as alíquotas de solvente em um frasco de boemia tarado.
- i) Lavar os frascos de vidro com não mais de 20 ml, por frasco, do solvente utilizado no ensaio.
- j) Determinar o resíduo total não volátil extraído como se descreve no item 5.2.

2. DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO TOTAL

- a) Evaporar o solvente em uma chapa de aquecimento até aproximadamente 5 ml que deverão ser totalmente evaporados em uma estufa a aproximadamente 10°C.
- b) Esfriar o frasco de boemia em um dessecador por 30 minutos e pesar o resíduo em uma balança analítica com precisão de 0.1 mg.
- c) Diminuir o peso obtido na análise da amostra-alvo, obtendo um resíduo total (R)

O peso da amostra-alvo deve ser $< 1.0 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ e $< 30\%$ do peso do resíduo total.

- d) Calcular a migração total em mg/dm^2 de amostra, de acordo ao descrito no item 6.

Quando a migração total exceder o limite estabelecido no item 7,

prosseguir com a extração do resíduo solúvel em clorofórmio.

3. DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO SOLÚVEL EM CLOROFÓRMIO

- a) Adicionar 50 ml de clorofórmio p.p.a. ao resíduo total (R) obtido no item 5.2.
- b) Aquecer cuidadosamente e filtrar através de um papel de filtro Whatman N° 41 (ou equivalente), utilizando um funil de vidro.
- c) Recolher a filtragem em uma cápsula de porcelana ou de platina limpa e tarada.
- d) Lavar o frasco de boemia e o papel de filtro com uma segunda porção de clorofórmio e juntá-lo à filtragem original.
- e) Evaporar na chapa de aquecimento até uns poucos ml. Os últimos mililitros deverão ser evaporados em uma estufa a uma temperatura aproximada de 105°C.
- f) Esfriar a cápsula em um dessecador por 30 minutos e pesar com precisão de 0,1 mg para obter o resíduo solúvel em clorofórmio (R'). Este resíduo R' deve substituir o resíduo R nas equações descritas no item 6.

Quando a migração total calculada com o resíduo solúvel em clorofórmio (R') exceder o limite estabelecido no item 7, deve-se proceder à correção para zinco.

A correção para ceras, vaselinas e óleos minerais é necessária no caso em que estas substâncias façam parte da composição da amostra.

4. DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO SOLÚVEL EM CLOROFÓRMIO CORRIGIDO PARA ZINCO.

- a) Calcinar o resíduo solúvel em clorofórmio obtido na cápsula de platina por aquecimento sobre mecha tipo Meker, ou em mufla à temperatura equivalente, para destruir a matéria orgânica, deixando em brasa viva por aproximadamente um minuto.
- b) Esfriar o ar durante 3 minutos e depois no dessecador durante 30 minutos.
- c) Pesar com precisão de 0,1 mg.
- d) Esta cinza é analisada para determinar o zinco, de acordo com o

método A.O.A.C. ou outro equivalente. Expressa-se o conteúdo de Zn na cinza como oleato de zinco e diminui-se essa quantidade do resíduo solúvel em clorofórmio (R') para obter o valor do resíduo solúvel em clorofórmio corrigido para zinco (R").

Este R" substitui R' nas equações apresentadas no item 6.

5. DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO SOLÚVEL EM CLOROFÓRMIO CORRIGIDO PARA CERAS, VASELINAS E ÓLEOS MINERAIS

1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

a) Coluna cromatográfica padrão de 10mm de diâmetro interno X 60 cm (ou bureta padrão de 50 ml com diâmetro interno de 10-11mm) com uma válvula reguladora de vidro, resina de perfluorocarbono ou outro material equivalente. A coluna (ou bureta) pode ser opcionalmente equipada com um disco de vidro sintetizado, e o topo da coluna pode ser opcionalmente ajustado com uma reserva de 100mm de solvente.

b) Lã de vidro fina

c) Areia fina

d) Óxido de alumínio grau cromatográfico (80-200 mesh)

e) Cilindro graduado

f) Sulfato de sódio anidro

g) Heptano

2. PREPARAÇÃO DA COLUNA

a) Colocar uma pequena porção de lã de vidro fina no fundo da coluna (ou bureta) se esta não estiver equipada com disco de vidro sintetizado.

b) Colocar uma camada de 15-20mm de areia fina.

c) Medir 15mm de óxido de alumínio grau cromatográfico (80-200 mesh) em um cilindro graduado. Para medir, sacuda cuidadosamente o cilindro para acomodar o óxido de alumínio.

d) Transferir o óxido de alumínio para a coluna cromatográfica sacudindo levemente durante e depois da transferência.

e) Colocar sobre a camada de óxido de alumínio uma camada de 1 a

1,5cm de sulfato de sódio anidro e sobre esta colocar uma porção de lã de vidro de 6 a 10mm.

- f) A seguir, adicione 25ml de heptano à coluna com a válvula reguladora aberta para permitir que o heptano passe através da coluna até que o nível do líquido atinja o topo da coluna; então, feche a válvula.

3. PROCEDIMENTO PARA O RESÍDUO SOLÚVEL EM CLOROFÓRMIO COM PESO DE 0,5g E DE PESO INFERIOR

- a) Dissolver o resíduo em clorofórmio obtido no tem 5.3., adicionando 20ml de heptano e misturando, caso necessário.
- b) Aquecer cuidadosamente até dissolver o resíduo. Pode-se adicionar até 50ml de n-heptano para ajudar a dissolução do resíduo.
- c) Esfriar até a temperatura ambiente (se a solução se tornar turva, usar o procedimento descrito no item 5.5.4 para obter uma alíquota de solução de heptano que contenha 0.1-0.5g de resíduo solúvel em clorofórmio.
- d) Transferir o heptano para a coluna.
- e) Enxaguar o frasco de boemia com 10ml de heptano e adicionar essa solução à coluna.
- f) Deixar passar o líquido através da coluna, gotejando aproximadamente a 2ml/minuto, e recolher a amostra eluída em um frasco de boemia limpo e tarado.
- g) Quando o nível do líquido chegar ao topo da coluna, fechar a válvula reguladora temporariamente.
- h) Enxaguar o frasco que continha a amostra com 10-15ml de heptano e adicionar à coluna.
- i) Eluir a coluna com mais heptano, juntando um total aproximado de 100ml de solvente.
- j) Evaporar o heptano eluído da coluna sobre chapa de aquecimento até aproximadamente 5ml.
- k) Secar o restante em estufa a 105°C por 15 minutos. Esfriar o frasco em um dessecador por 30 minutos e pesar o resíduo com precisão de 0,1mg.

- l) Subtrair o peso obtido do peso do resíduo solúvel em clorofórmio (R') para obter o resíduo corrigido para cera, vaselina e óleos minerais (RR'). RR' substitui R' nas equações apresentadas no item 6.

4. PROCEDIMENTO PARA O RESÍDUO SOLÚVEL EM CLOROFÓRMIO COM PESO SUPERIOR A 0.5g

- a) Dissolver o resíduo solúvel em clorofórmio seguindo o mesmo procedimento descrito no item 5.5.3, usando uma quantidade maior de heptano.
- b) Transferir a solução de heptano a um matraz de capacidade calculada e tamanho apropriado e ajustar o volume adicionando heptano (por exemplo: matraz de 250ml para um resíduo de 2.5g)
- c) Pipetar uma alíquota (50ml) calculada para conter 0.1-0.5g de resíduo solúvel em clorofórmio e analisar cromatograficamente seguindo as instruções do item 5.5.3. Neste caso, o resíduo seco pesado de heptano deve ser multiplicado pelo fator de diluição para obter o resíduo de cera, vaselina e óleo mineral a ser subtraído do peso de resíduo solúvel em clorofórmio (R') para obter a correção do resíduo solúvel em clorofórmio para cera, vaselina e óleo mineral (RR'). RR' substitui R' na equação apresentada no item 6.

Se o extrato solúvel em clorofórmio contiver ceras de alto ponto de fusão (ponto de fusão superior a 77°C), poderá ser necessária uma nova diluição da solução de heptano na qual uma alíquota de 50ml contenha somente 0.1-0.2g de resíduo solúvel em clorofórmio.

6. CÁLCULOS

1. Quando os solventes simuladores utilizados forem água, soluções de ácido acético ou soluções alcoólicas, a migração se calcula de acordo à seguinte fórmula:

$$Q = \frac{R}{S} \times 100$$

onde:

Q = migração total em mg/dm²

R = massa do resíduo total em mg

S = superfície da amostra ensaiada em cm²

2. Caso seja utilizado heptano como solvente simulador, a migração

total será calculada da seguinte maneira:

$$Q = \frac{R}{S} \times \frac{100}{F}$$

onde:

Q= migração total em mg/dm²

R = massa do resíduo total em mg

S = superfície da amostra ensaiada em cm²

F = 5, que corresponde ao fator de correção devido à maior extração em n-heptano quando, nas mesmas condições, for comparada com a extração por um alimento oleoso ou graxo.

R', R'' e RR' substituem R na equação, quando necessário.

7. LIMITE

O limite de migração total para embalagens e equipamentos celulósicos em contato com alimentos, com as correções indicadas nesta Resolução, é de 8 mg/dm²

TABELA 1
CONDIÇÕES PARA OS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO

CONDIÇÕES DE ENSAIO

Condições de contato em uso real	SIMULADOR A água destilada	SIMULADOR B ácido acético a 3% (p/v)	SIMULADOR C Etanol a 15% (v/v)	SIMULADOR D n-Heptano (l)
A. Conservação. (contato prolongado t > 24 hs T < 5° C	20°C/48hs	20°C/48hs	20°C/48hs	20°C/30m
5° C < T < 40° C	50°C/24hs	50°C/24hs	50°C/24hs	20°C/30m
B. Contato breve (2 hs < t < 24hs) à T amb.	40°C/24hs	40°C/24hs	40°C/24hs	20°C/15m
C. Contato momentâneo (t < 2hs) à temperatura ambiente	40°C/2hs	40°C/2hs	40°C/2hs	20°C/15m

D.				
Elaboração				
40°C<T<80°C	65°C/2hs	65°C/2hs	65°C/2hs	40°C/30 m
80°C<T<100°C	100°C/30 min	100°C/30 min	----	50°C/30 m
T>100°C	120°C/2hs	120°C/2hs	----	65°C/2 hs
E.				
Enchimento com calor	Encher à T de ebul. e esfriar a 38° C	encher à T de ebul. e esfriar a 38° C	----	
T>70° C				50° C/15m

(I) No caso de material celulósico com parafina, não se requer o ensaio de migração total com o simulador n-heptano.