

# 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<sup>1</sup>  
M. Monteiro<sup>2</sup>  
J. E. Manzoli<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Tecnologia das Radiações, CTR - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, Brasil, faena\_machado@hotmail.com

<sup>2</sup>Departamento de Alimentos e Nutrição, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, UNESP, Araraquara, Brazil

<sup>3</sup>Universidade 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 no produto em contato ou possam provocar reações adversas aos consumidores, se acima de determinadas concentrações <sup>(1)</sup>. Exemplos importantes de migrantes são os monômeros e oligômeros residuais após a polimerização <sup>(2,3)</sup> plastificantes em embalagens flexíveis de PVC <sup>(4)</sup>, absorvedores de UV em PET <sup>(5-7)</sup>, corantes, estabilizantes, entre outros aditivos. Monômeros e oligômeros residuais são moléculas quimicamente ativas que podem representar riscos à saúde humana, particularmente durante a exposição crônica, através do consumo de alimentos.

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.

11628

A equação matemática para o modelamento deste fenômeno é a 2.<sup>a</sup> 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”.

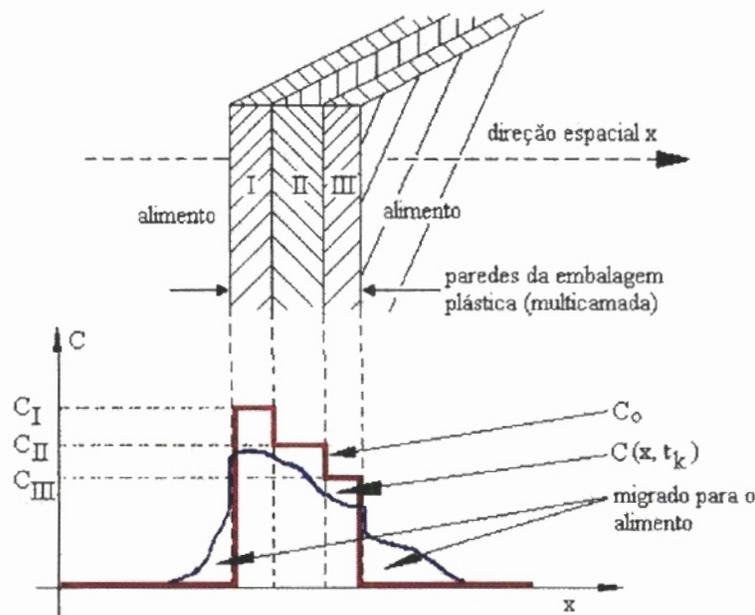


FIGURA. 1: Acima: ilustração esquemática de um sistema tipo embalagem plástica de multicamadas com três camadas: I, II e III, de onde a migração ocorre para o alimento. Num ensaio típico de migração com imersão total esta migração ocorre para ambos os lados da embalagem. Abaixo: perfil de concentração 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 <sup>(8-14)</sup>. 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 <sup>(15)</sup>, o qual permite obter a função C(x, t) (na verdade C<sub>i</sub>) em qualquer instante t<sub>i</sub>, 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 <sup>(16)</sup>. Este monômero é um contaminante químico e é o mero gerador da poliamida 6, livre na matriz polimérica quando a polimerização não foi 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  $2,55 \times 10^{-8} \mu\text{m}^2/\text{h}$ .

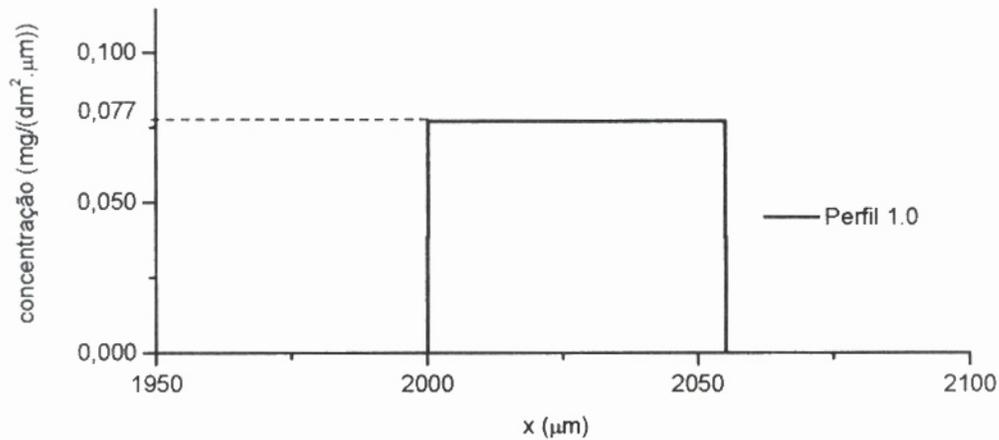


FIGURA 2: Perfil de Concentração Inicial constante em toda a extensão da embalagem, chamado de "1.0".

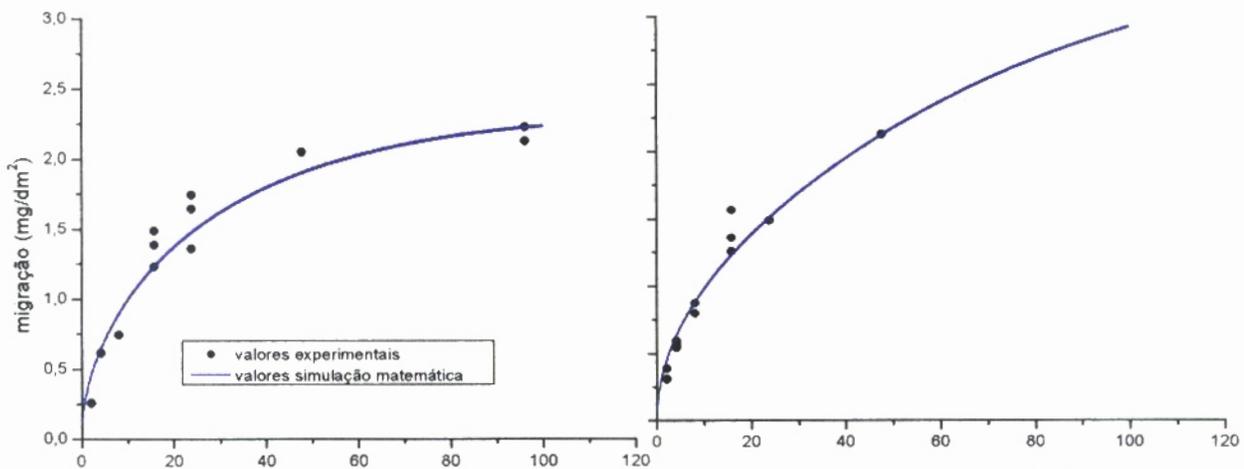


FIGURA 3: Migração da  $\epsilon$ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola sem (esquerda) e com (direita) gás em função do tempo a  $20^\circ\text{C}$ . Os pontos representam resultados experimentais e a curva sólida nossa simulação utilizando o perfil 1.0. As escalas são idênticas em 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.

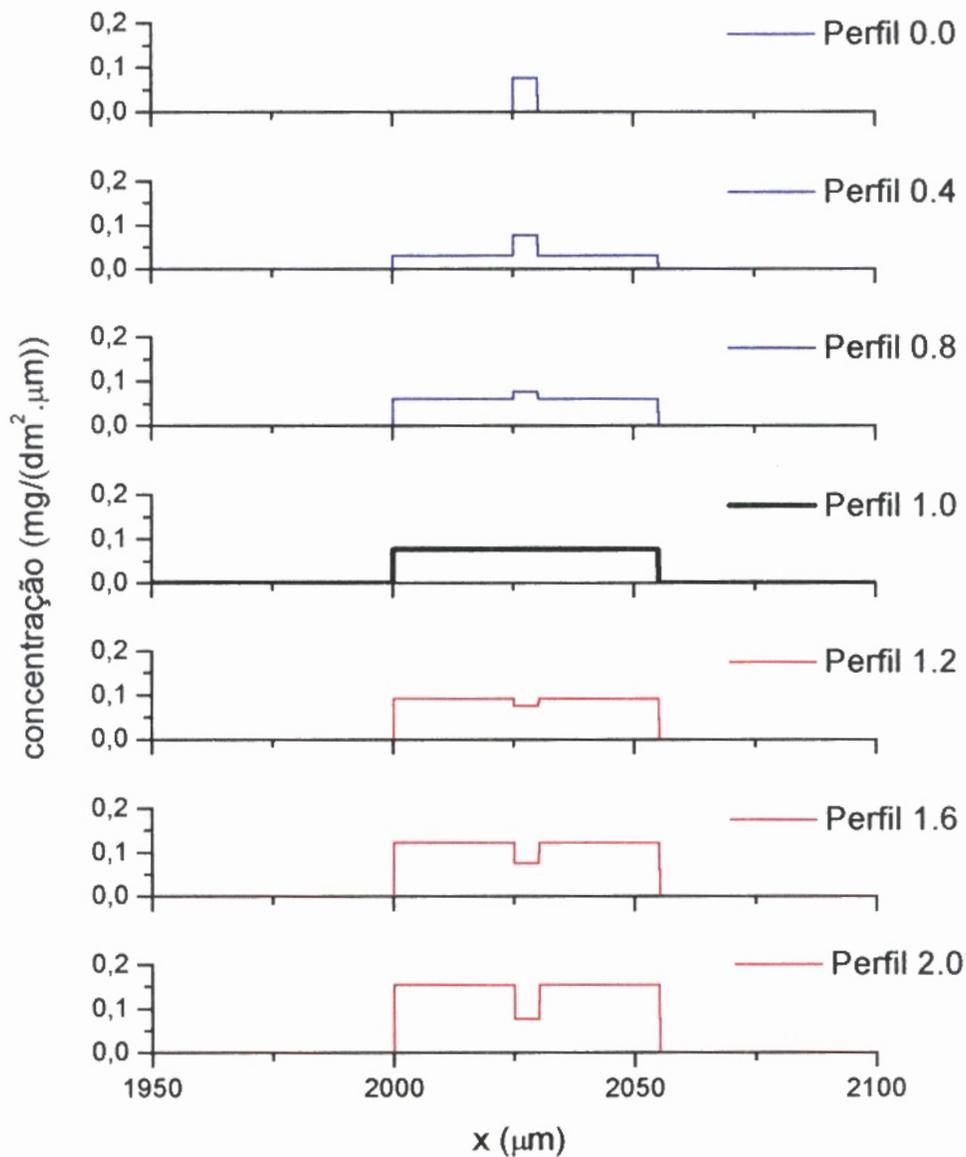


FIGURA 4: Variação do Perfil de Concentração partindo-se do perfil "1.0". Os perfis "0.0" a "0.8" correspondem a uma diminuição (ou degradação) da quantidade do migrante próximo às interfaces com o alimento. Os perfis "1.2" a "2.0" correspondem a um aumento desta quantidade.

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 altera-se, como mostrado nas Figuras 5 e 6.

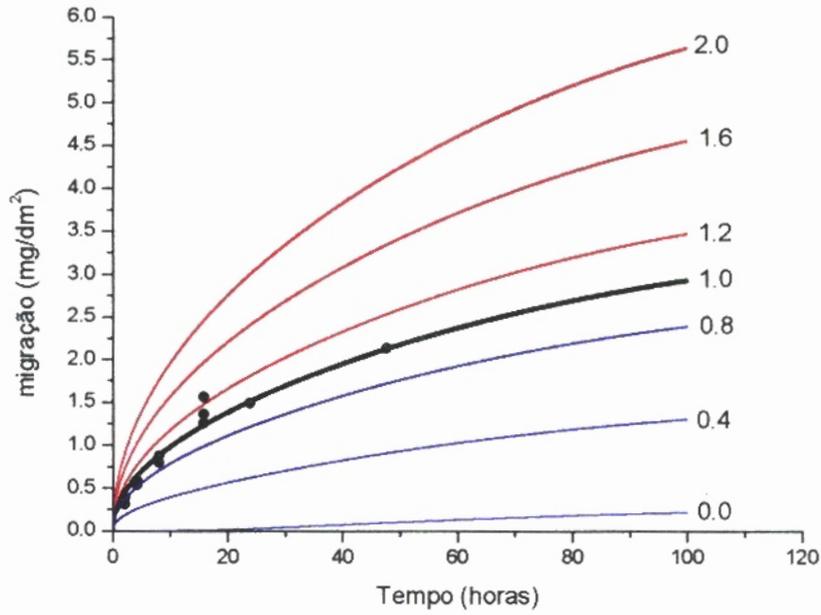


FIGURA 5: Cinética da Migração da  $\epsilon$ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola com gás a 20°C para os vários perfis indicados, vide Figura 4.

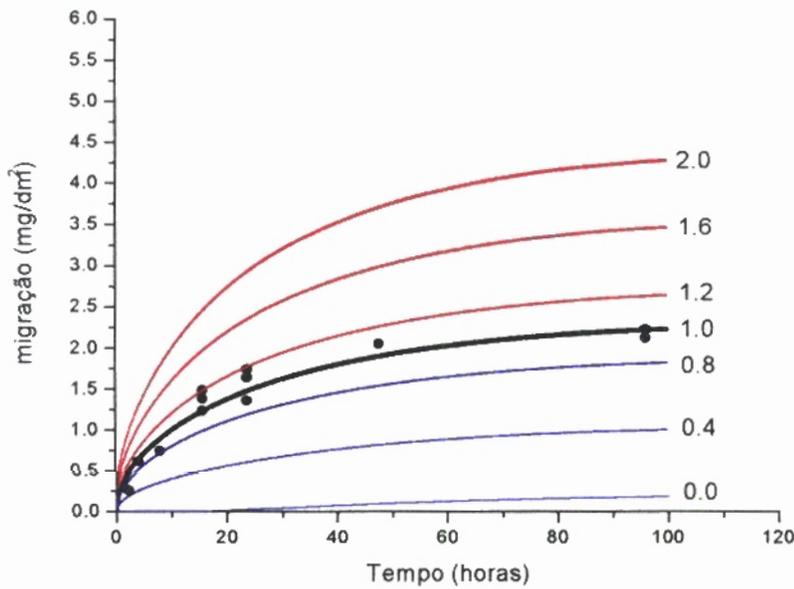


FIGURA 6: Cinética da Migração da  $\epsilon$ -caprolactama da embalagem para a bebida a base de cola sem gás a 20°C para os vários perfis indicados, vide Figura 4.

As simulações demonstram que a migração dos componentes é fortemente dependente do seu perfil de concentração inicial  $C_0$ . O aumento ou a diminuição ocorreram 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* <sup>(17)</sup>.

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, com propriedades contaminantes 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-etilhexila) (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.

MATHEMATICAL MODEL AND SIMULATION OF SUBSTANCE MIGRATION/DIFFUSION  
FROM PLASTIC PACKAGING INTO FOOD OR MEDICINE AFTER IRRADIATION

ABSTRACT

*Physical process control of chemical substances migration into packaging has been waked up many sectors interest in order to avoid chemical contamination. Migration is usually measured by important experimental techniques, mostly demanding much resources. This work presents a mathematical model compiled in a simulation method, which makes use of finite differences, to study the microscopic behavior of this migration process in irradiated (or not) plastic packaging. Packaging-food system is discretized in time and space, and diffusion process differential equation, 2<sup>nd</sup> Fick's Law, generates a tri-diagonal system of linear equations solved by Thomas's algorithm. Experimental parameters, like diffusion coefficient and migrant concentration profile were analyzed, allowing diffusion process comprehension and migration quantity prevention. Simulations demonstrated a migration strong dependence on initial concentration profile.*

Key-words: migration, plastic packaging, simulation, mathematical model, ionizing radiation.