

## Desarrollo de la metodología de determinación de migración específica de $\epsilon$ -caprolactama en envases de poliamida para alimentos – Estudio del fenómeno de “swelling”(hinchamiento)

Munizza, G.<sup>(i)</sup>; Fernández, G.<sup>(i)</sup>; Pinto, A.<sup>(ii)</sup>; Consiglieri, M.<sup>(i)</sup>; Fernández, M. R.<sup>(i)</sup>; Ariosti, A.<sup>(i)</sup>.

<sup>(i)</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico para la Industria Plástica (CITIP)  
<sup>(ii)</sup> Instituto de Tecnología Minera (INTEMIN) - SEGEMAR

### INTRODUCCION

Los fabricantes de envases responden a las demandas de mayor vida útil de los alimentos con soluciones novedosas en el segmento de films multicapas, combinando capas de materiales con diferentes propiedades. Entre los materiales usados se encuentra la poliamida 6 (PA 6), una barrera media a gases.

Para poder ser comercializados, los films plásticos deben ser aprobados por la autoridad sanitaria competente. Uno de los requisitos sanitarios que se le exige a la PA 6 es que la migración específica (ME) de su monómero constitutivo, la  $\epsilon$ -caprolactama ( $\epsilon$ -C), cumpla el límite establecido de 15 mg/kg (ppm) (Código Alimentario Argentino, Resolución GMC N° 50/01 del MERCOSUR [1], y Directiva 90/128/CEE y actualizaciones de la Unión Europea).

En ciertos plásticos se produce el fenómeno de migración negativa, o pasaje de componentes del alimento o simulante al polímero. En la PA 6 en contacto con agua, y en condiciones especiales, se ha reportado este fenómeno, que conduce al “swelling” o hinchamiento del polímero por el agua [2].

### OBJETIVOS

- Desarrollo de la metodología para la determinación de la ME de  $\epsilon$ -C para verificar el límite establecido por la Legislación MERCOSUR.
- Estudio de estabilidad de  $\epsilon$ -C, en diferentes simulantes en distintas condiciones de tiempo y temperatura.

- Estudio de variación de la ME con tipo de simulante, tiempo y temperatura de contacto y tipo de probeta.
- Verificación del “swelling” y correlación con los valores de migración total (MT) y ME de  $\epsilon$ -C.

### MATERIALES Y METODOS

En CITIP se realizó el ensayo de MT y de ME de  $\epsilon$ -C [3] por inmersión total de probetas o por llenado de pouch (bolsa o sachet), usando los siguientes simulantes de alimentos: acuosos no ácidos (A: agua destilada), acuosos ácidos (B: solución aq. al 3% m/v de ácido acético) y grasos (D: n-heptano (para MT) o aceite de girasol (para ME)), en las condiciones indicadas en las Tabla 1 (equivalentes a tratamiento calórico del alimento), siempre seguidas por 10 días a 40°C (equivalentes a almacenamiento por tiempo prolongado).

La concentración de  $\epsilon$ -C en los extractos, se hizo por HPLC con detector U.V. con arreglo de diodos, utilizando como fase móvil metanol: agua, con estándar interno (para simulante graso) y estándar externo (para simulantes acuosos) [4], [5].

Para la observación de las distintas capas, se utilizó en INTEMIN un microscopio electrónico ESEM. Además, se midió el espesor total de la muestra 11 con un espesímetro digital antes y después del contacto con los simulantes A, B y D (durante 8 hs. a 90°C seguido por 10 días a 40°C) en pouch.

## RESULTADOS

a) Cuantificación de la ME de  $\epsilon$ -C y MT:

Tabla 1. Resultados de ME, MT y espesor.

Nº	Simulante	MT (ppm)	ME (ppm)	Tiempo y temperatura (+ 10 d a 40°C)	Cara interna	Espesor total ( $\mu$ m)
3p	A	--	1	1h 100°C	poliolefina*	71
3p	B	--	1	1h 100°C	poliolefina*	71
3p	D	--	5	1h 100°C	poliolefina*	71
4i	A	--	23	1h 120°C	poliolefina*	142
4p	A	--	6	1h 120°C	poliolefina*	142
4i	B	--	23	1h 120°C	poliolefina*	142
4p	B	--	8	1h 120°C	poliolefina*	142
4p	D	--	26	1h 120°C	poliolefina*	142
4p	D	--	21	30' 120°C	poliolefina*	142
6p	A	--	26	30' 100°C	PA*	60
6p	B	--	28	1/2h 100°C	PA*	60
11p	A	14	7	8h 90°C	ionómero*	203
11p	B	14	11	8h 90°C	ionómero*	203
11p	D	--	2	8h 90°C	ionómero*	203
2i	A	28	14	5h 85°C	PA*	47
2i	B	29	14	5h 85°C	PA*	47
10i	A	18	5	6h 100°C	poliolefina*	--
10i	B	21	5	6h 100°C	poliolefina*	--
9i	A	1	1	1h 121°C	poliolefina	81
9i	B	2	2	1h 121°C	poliolefina	81
8i	A	8	<1	90' 121°C	poliolefina	120
8i	B	8	<1	90' 121°C	poliolefina	120

\* PA en capa externa; p: pouch; i: inmersión.

b) Observación de las distintas capas, por microscopía electrónica. Medición del espesor total: después del contacto con los distintos simulantes se observó un aumento de espesor de la muestra 11, de un 8% para el simulante A y del 4.5% para el simulante B. El aumento de espesor después del contacto con simulante acuoso, evidencia un leve hinchamiento.

c) Estudio de estabilidad: se realizó a distintas condiciones de tiempo y temperatura, encontrándose una recuperación entre el 93% y 100%.

## CONCLUSIONES

Se logró poner a punto la técnica de ME de  $\epsilon$ -C, monómero regulado por la Legislación MERCOSUR vigente, en diversos simulantes de alimentos. Del estudio de estabilidad, se evidencia una muy buena recuperación del monómero. En la muestra 4, con simulante D se observa, tal como lo predice la teoría difusiva, que a mayor temperatura mayor ME de  $\epsilon$ -C [2].

De la comparación de los resultados de ME de  $\epsilon$ -C y MT en las muestras ensayadas por

inmersión o en pouch, y con PA expuesta o no, se concluye que para simular las condiciones reales de contacto y lograr una cuantificación más exacta, se deben realizar siempre ambos ensayos usando pouch, y por lo menos por triplicado.

En las muestras 2 y 10, para simulantes A y B, los resultados de MT, aún cumpliendo con la legislación vigente, son altos. Esto podría deberse a la migración negativa de agua que hidroliza parcialmente la PA 6 (policaprolactama), en monómero y oligómeros. Estos difunden hacia el simulante, junto con otros componentes no poliméricos de esa capa plástica ( $\epsilon$ -C residual, aditivos, etc.) así como de otras capas. En las muestras 3 y 4, la migración negativa de aceite de girasol a altas temperaturas en la capa de poliolefina (hidrofóbica), facilitaría mucho la difusión de  $\epsilon$ -C desde la capa de PA. En la muestra 11, siendo la cara interna un ionómero (hidrofílico), se facilita la migración negativa de agua a través de ésta y se observa que la ME de  $\epsilon$ -C es mayor en simulantes A y B que en D. En las capas plásticas hinchadas, los coeficientes de difusión de sustancias son mucho mayores que en los plásticos secos [2].

Algunas muestras no cumplen con el límite de ME de  $\epsilon$ -C para el uso original propuesto. Con este trabajo se ayudó entonces al fabricante de los films a acotar sus aplicaciones en condiciones menos severas, minimizando la migración, de modo que los materiales cumplan las exigencias legales vigentes. El CITIP, actuando como Laboratorio de Referencia de las autoridades sanitarias competentes, ha colaborado en la protección de la salud pública.

## REFERENCIAS

- [1] Resolución MERCOSUR GMC N° 50/01 .
- [2] A. Ariosti. "Aptitud sanitaria de envases y materiales plásticos en contacto con alimentos". En: "Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos". Ramón Catalá y Rafael Gavara, editores. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Valencia, España, 2002.
- [3] Código Alimentario Argentino y Resoluciones GMC N° 30/92 y N° 36/92 del MERCOSUR
- [4] L. Snyder, J.Kirkland, J.Glajch "Practical HPLC method development". John Wiley & Sons. New York, 1997.
- [5] L. Bonifaci, D. Frezzotti. "Analysis of  $\epsilon$ -caprolactama and its cyclic oligomers by high-performance liquid chromatography". Journal of Chromatography, 585 (1991) pp. 333-336.

Para mayor información contactarse con:

Alejandro Ariosti – [ariostia@inti.gov.ar](mailto:ariostia@inti.gov.ar)

[Volver a página principal](#) ◀