

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA

FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS



**“DETERMINACIÓN DE LA MIGRACIÓN ESPECÍFICA DEL
PLOMO EN SIMULANTE A POR CONTACTO PROLONGADO CON
DOS ENVASES CELULÓSICOS PARA ALIMENTOS”**

Presentado por:

GERSON MARTÍN CABREJOS HURTADO

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE:

INGENIERO DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

Lima – Perú

2019

La UNALM es la titular de los derechos patrimoniales de la presente tesis (Art. 24.
Reglamento de Propiedad Intelectual de la UNALM)

UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA

FACULTAD DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

“DETERMINACIÓN DE LA MIGRACIÓN ESPECÍFICA DEL PLOMO EN SIMULANTE A POR CONTACTO PROLONGADO CON DOS ENVASES CELULÓSICOS PARA ALIMENTOS”

Presentado por:

GERSON MARTÍN CABREJOS HURTADO

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE:
INGENIERO DE INDUSTRIAS ALIMENTARIAS

Sustentado y aprobado ante el siguiente jurado:

Mg. Sc. Carlos C. Elías Peñafiel

PRESIDENTE

Dr. Milber O. Ureña Peralta

MIEMBRO

Dr. Luis F. Vargas Delgado

MIEMBRO

Mg. Sc. Walter Salas Valerio

ASESOR

Lima – Perú

2019

DEDICATORIA

Este aporte lo dedico a mi familia, especialmente a mis padres: Jorge Cabrejos Espinoza y Marisol Hurtado Abril, quienes me apoyaron en todo momento durante mis estudios de pregrado pese a las dificultades; también a mis hermanos (Jonathan, Raissa e Irwin) quienes son parte de mi historia durante la UNALM; y finalmente a mi esposa Jackeline e hijos: Dana, Luciana y Vasco, por su paciencia y comprensión durante momentos de ausencia física.

AGRADECIMIENTO

Al profesor Francisco Salas Valerio de la Facultad de Industrias Alimentarias del Departamento de Ingeniería de Alimentos de la UNALM, por su interés y colaboración en la realización del presente trabajo de investigación.

A la ingeniera Nore Arevalo Flores del Laboratorio de análisis de Agua de la Facultad de Ingeniería Agrícola de la UNALM, por permitirme ser parte de los ensayos de espectrometría de absorción atómica y aclaración de dudas sobre el método.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

ABSTRACT

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA.....	3
2.1. ENVASES DE CELULOSA EN CONTACTO CON ALIMENTOS.....	3
2.1.1. PAPELES Y CARTONES.....	3
2.1.2. FABRICACIÓN DEL PAPEL Y CARTÓN.....	4
2.1.3. CARACTERÍSTICAS Y CLASIFICACIÓN DE LOS PAPELES Y CARTONES.	6
2.1.4. TIPOS DE PAPEL Y CARTÓN USADOS EN ENVASES PARA ALIMENTOS .	6
2.1.5. PAPEL Y CARTÓN EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.....	7
2.2. MIGRACIÓN Y LEGISLACIÓN.....	8
2.2.1. INTERACCIONES ENVASE – ALIMENTO.....	8
2.2.2. TEORÍA DE LA MIGRACIÓN.....	10
2.2.3. FACTORES QUE INFLUENCIAN LA MIGRACIÓN.....	13
2.2.4. TIPOS DE MIGRACIÓN Y LOS SIMULANTES.....	16
2.2.5. LEGISLACIÓN SOBRE MIGRACIÓN.....	21
2.3. MARCO TEÓRICO SOBRE EL PLOMO.....	27
2.3.1. EL PLOMO ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	27
2.3.2. TOXICOLOGÍA DEL PLOMO Y SUS EFECTOS EN LA SALUD.....	28
2.3.3. ESTUDIOS DE MIGRACIÓN EN ENVASES CELULÓSICOS Y OTROS.....	31
III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	40
3.1. MATERIALES.....	40
3.2. EQUIPOS.....	40
3.3. REACTIVOS.....	41
3.4. METODOLOGÍA DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS.....	42
3.4.1. MIGRACIÓN TOTAL.....	42
3.4.2. MIGRACIÓN DEL PLOMO.....	49
3.5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	55
3.6. DISEÑO ESTADÍSTICO DE LOS EXPERIMENTOS.....	59
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
4.1. MIGRACIÓN TOTAL.....	60

4.2.	OBSERVACIONES A LA METODOLOGÍA DE LA MIGRACIÓN TOTAL.....	64
4.3.	MIGRACIÓN ESPECÍFICA DEL PLOMO	66
4.4.	MODELO DE CINÉTICA DE MIGRACIÓN DEL PLOMO	72
V.	CONCLUSIONES.....	78
VI.	RECOMENDACIONES.....	79
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
VIII.	ANEXOS.....	84

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1: Detalles de muestras de papel y cartón.....	32
Cuadro 2: Migración Total de las muestras de papel y cartón	33
Cuadro 3: Elementos inorgánicos en muestras de papel y cartón por ICP-MS.....	34
Cuadro 4: Concentraciones de Cadmio y Plomo en muestras de envases celulósicos obtenidos por SS-GF AAS	35
Cuadro 5: Concentraciones de Cadmio y Plomo en muestras de envases celulósicos obtenidos por GF AAS	36
Cuadro 6: Variación en la concentración del MCV en diferentes partes de una botella de PVC	37
Cuadro 7: Concentraciones límite según resultados de publicaciones sobre intoxicaciones crónicas.....	38
Cuadro 8: Promedio de resultados de migración específica de rosin size en diferentes alimentos, a diferentes condiciones de contacto.....	39
Cuadro 9: Condiciones para los ensayos de migración – condiciones de ensayo	49
Cuadro 10: Diseño experimental para el análisis de migración total	57
Cuadro 11: Diseño experimental para el análisis de migración del plomo	58
Cuadro 12: Resultados de Migración Total de las muestras de Chile	60
Cuadro 13: Resultados de Migración Total de las muestras de Brasil	62
Cuadro 14: Resultados de Migración Específica del plomo en las muestras de Chile.....	66
Cuadro 15: Resultados de Migración Específica del plomo en las muestras de Brasil.....	67
Cuadro 16: Resultados del ajuste de regresión lineal múltiple de las muestras de Chile	72
Cuadro 17: Estadísticos descriptivos de los datos de las variables para el modelo de Chile	73
Cuadro 18: Resultados del ajuste de regresión lineal múltiple de las muestras de Brasil ...	75
Cuadro 19: Estadísticos descriptivos de los datos de las variables para el modelo de Brasil	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representación esquemática del proceso de fabricación de papel.....	5
Figura 2: Interacciones alimento-envase-entorno.....	10
Figura 3: Representación gráfica de diferentes tipos de migración.....	14
Figura 4: Plombemia y manifestaciones clínicas	29
Figura 5: Modelo biológico del plomo	31
Figura 6: Partes de la botella de PVC.....	37
Figura 7: Dispositivo de fijación	41
Figura 8: Espectrómetro de Absorción Atómica marca Analytik Jena, modelo novAA 300	42
Figura 9: Muestra de envase celulósico.....	43
Figura 10: Muestras cortadas.....	44
Figura 11: Vasos con cinta teflón	44
Figura 12: Dispositivo de fijación, simulante A y muestra de envase celulósico	44
Figura 13: Dispositivos de fijación en estufa	45
Figura 14: Dispositivos de fijación en posición normal	45
Figura 15: Alícuotas del extracto.....	46
Figura 16: Alícuota en plancha de calentamiento	47
Figura 17: Alícuota en estufa a 105 °C.....	47
Figura 18: Residuo total en desecador.....	48
Figura 19: Residuo total	48
Figura 20: Muestras de celulosa de Chile y Blanco	52
Figura 21: Muestras de celulosa de Brasil y Blanco	52
Figura 22: Fuente de emisión de líneas atómicas de plomo	53
Figura 23: Auto cero de la curva de calibración.....	53
Figura 24: Estándares de calibración.....	53
Figura 25: Curva de calibración para muestras de Chile.....	54
Figura 26: Curva de calibración para muestras de Brasil	54
Figura 27: Muestras digeridas de papel de Chile	54
Figura 28: Muestras digeridas de papel de Brasil.....	55
Figura 29: Aspiración de muestras digeridas	55
Figura 30: Resultados de Migración Total (mg/dm^2) de las muestras de Chile vs. El límite establecido por MERCOSUR ($8 \text{ mg}/\text{dm}^2$).....	61

Figura 31: Resultados de Migración Total (mg/dm^2) de las muestras de Brasil vs. El límite establecido por MERCOSUR ($8 \text{ mg}/\text{dm}^2$).....	63
Figura 32: Resultados de Migración Específica de plomo (mg/l) de las muestras de Chile vs. El límite establecido por ANVISA-BRASIL ($2 \text{ mg}/\text{l}$)	68
Figura 33: Resultados de Migración Específica de plomo (mg/l) de las muestras de Brasil vs. El límite establecido por ANVISA-BRASIL ($2 \text{ mg}/\text{l}$).....	68
Figura 34: Modelo de la cinética de plomo ($\mu\text{g}/\text{l}$) con respecto al área (dm^2) y migración total (mg/dm^2) de las muestras de Chile.....	74
Figura 35: Modelo de la cinética de plomo ($\mu\text{g}/\text{l}$) con respecto al área (dm^2) y migración total (mg/dm^2) de las muestras de Brasil.....	76

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ANALYTIK JENA, MODELO NOVAA 300	84
ANEXO 2: INTI 2015 MIGRACIÓN TOTAL.....	85
ANEXO 3: INTI 2015 MIGRACIÓN ESPECÍFICA DEL PLOMO	86
ANEXO 4: INTI 2016 MIGRACIÓN TOTAL.....	87
ANEXO 5: INTI 2016 MIGRACIÓN ESPECÍFICA DEL PLOMO	88
ANEXO 6: MIGRACIÓN TOTAL DE CHILE.....	89
ANEXO 7: MIGRACIÓN TOTAL DE BRASIL	91
ANEXO 8: MIGRACIÓN ESPECÍFICA DE CHILE	92
ANEXO 9: MIGRACIÓN ESPECÍFICA DE BRASIL	93
ANEXO 10: AJUSTE DE MODELO DE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE CHILE ..	94
ANEXO 11: AJUSTE DE MODELO DE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE BRASIL	102
ANEXO 12: MERCOSUR\GMC\RES N° 12/95	111

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo determinar la migración específica del plomo de dos muestras de envases celulósicos fabricados en Perú hacia el simulante A, bajo condiciones de contacto prolongado y a una temperatura de 50 °C, siendo la procedencia de la celulosa de Chile y Brasil, y sus estructuras de 2 pliegos de 90 -80 g/m², y 3 pliegos de 70 g/m² respectivamente. El método de análisis gravimétrico para la determinación de la migración total utilizado fue el propuesto por la Resolución N°12/95 sobre ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos del MERCOSUR. Se obtuvieron resultados para la muestra de Chile entre 0.84-6.89 mg/dm², siendo estadísticamente la media no mayor que el límite máximo establecido por MERCOSUR (8 mg/dm²); para la muestra de Brasil entre 10.95-23.25 mg/dm², siendo estadísticamente la media mayor que el límite máximo establecido por MERCOSUR. El método de análisis espectrométrico para la determinación de la migración específica del plomo utilizado fue el propuesto por la APHA (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Direct Air-Acetylene Flame Method-3111 B*). Se obtuvieron resultados para la muestra de Chile entre 0.0020-0.0129 mg/l y para la muestra de Brasil entre 0.0037-0.0171 mg/l, siendo estadísticamente la media no mayor que el límite máximo establecido por el Decreto N° 55871 del ANVISA Brasil (2 mg/l), para ambas muestras. Según los resultados obtenidos de migración específica en el simulante A, se puede asegurar la inocuidad de los dos envases celulósicos con respecto al agente químico plomo, bajo condiciones de contacto prolongado y una temperatura de 50 °C. Los modelos matemáticos de la cinética de migración del plomo obtenidos fueron: Chile ($Y = 0.113 + 1.386X_1 - 0.085X_2$) y Brasil ($Y = -55.864 - 0.304X_1 + 9.173X_2$), siendo las variables independientes: la migración total (X1) y el área de contacto (X2). Sólo el modelo de Brasil resultó adecuado estadísticamente siendo su coeficiente de correlación (R²) de 0.8991, por ello será útil para los fabricantes de envases y consumidores en cálculos de pronósticos.

Palabras clave: Envases celulósicos, migración total, migración específica, plomo.

ABSTRACT

The objective of this research was to determine the specific migration of lead from two samples of cellulose containers manufactured in Perú to simulant A, under conditions of prolonged contact and at a temperature of 50 °C, the origin of the cellulose are Chile and Brazil, and its structures of 2 sheets of 90-80 g/m², and 3 sheets of 70 g/m² respectively. The method of gravimetric analysis for the determination of the total migration used was that proposed by Resolution N° 12/95 on the total migration test of MERCOSUR's packaging and cellulose equipment. Results were obtained for the sample of Chile between 0.84-6.89 mg/dm², being statistically the average no greater than the maximum limit established by MERCOSUR (8 mg/dm²); for the Brazilian sample between 10.95-23.25 mg/dm², being statistically the average greater than the maximum limit established by MERCOSUR. The method of spectrometric analysis for the determination of the specific migration of lead used was the one proposed by the APHA (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Direct Air-Acetylene Flame Method-3111 B*). Results were obtained for the Chilean sample between 0.0020-0.0129 mg/l and for the Brazilian sample between 0.0037-0.0171 mg/l, being statistically the average no greater than the maximum limit established by Decree N° 55871 of ANVISA Brazil (2 mg/l), for both samples. According to the results of specific migration in simulant A, the safety of the two cellulose containers can be ensured with respect to the chemical agent lead, under conditions of prolonged contact and a temperature of 50 °C. The mathematical models of the lead migration kinetics obtained were: Chile ($Y = 0.113 + 1.386X_1 - 0.085X_2$) and Brazil ($Y = -55.864 - 0.304X_1 + 9.173X_2$), the independent variables being: the total migration (X₁) and the contact area (X₂). Only the Brazilian model was statistically adequate, with its correlation coefficient (R²) of 0.8991, so it will be useful for packaging manufacturers and consumers in forecast calculations.

Keywords: Cellulose containers, total migration, specific migration, lead.

I. INTRODUCCIÓN

Las interacciones entre los materiales constituyentes de los envases y los alimentos que son contenidos en estos, han sido una línea de investigación relevante a nivel mundial, y se debe su importancia a que las paredes de los envases son consideradas como migrantes de sus componentes hacia los alimentos, pudiendo ocasionar grandes pérdidas económicas para las industrias y efectos adversos a la salud de los consumidores. Se conocen en el mercado seis tipos de materiales básicos de envases: plásticos, metálicos, cartón, papel, madera y vidrio, y un séptimo de la combinación de dos o más de los materiales mencionados, los cuales se conocen como los envases complejos. Los materiales mencionados presentan ventajas y desventajas, es por eso que no existe un material ideal para envasar alimentos, se debe estudiar y analizar el material del envase en su uso previsto, ya que existen diversos criterios que se deben tener en cuenta para tomar la decisión más acertada.

A nivel mundial, el sistema de aprobación de materiales de envases en contacto directo con alimentos se basa en el conocimiento de la toxicidad de los materiales y aditivos componentes del material del envase, definiendo los componentes permitidos y, cuando sea necesario, estableciendo restricciones de composición. La aprobación también se basa en el análisis de migración total y específica, que dimensionan el potencial de contaminación del alimento debido al contacto con el material del envase. La autorización del uso de un determinado componente en la composición de materiales para el contacto con alimentos y la definición de los límites de composición son basados en estudios toxicológicos que determinan los riesgos de ingestión del componente.

Los problemas que motivaron la presente investigación fueron: Falta de normativa nacional sobre la metodología y los valores máximos admisibles para la migración específica del plomo en envases celulósicos, lo cual perjudica a las industrias fabricantes de envases celulósicos quienes no pueden asegurar la inocuidad de sus productos de forma perenne y se ven en la obligación de recurrir a realizar ensayos en el extranjero con un mayor costo y

tiempo de respuesta; la celulosa que se utiliza como materia prima para los envases para alimentos son 100 por ciento importados de Chile y Brasil, lo cual genera depender y confiar del proveedor en cuanto a la inocuidad de sus productos, dificultando realizar análisis previos al uso; y la producción de celulosa con material reciclado está cada vez más siendo realizada por los proveedores, por ello la presencia de metales pesados en las fibras es mayor y también el riesgo asociado a su consumo.

En ese contexto el presente trabajo de investigación buscó: primero, determinar la migración total y específica del plomo de dos envases celulósicos a través del simulante A en condiciones controladas de ensayo (50 °C; 24 horas); segundo, verificar si los resultados se encuentran dentro de los límites establecidos por MERCOSUR y ANVISA Brasil, para migración total y específica del plomo respectivamente; y tercero ajustar un modelo matemático de la cinética del plomo, bajo las mismas condiciones de ensayo, siendo las variables independientes la migración total (mg/dm^2) y área de contacto (dm^2).

Esta investigación beneficiará a las industrias fabricantes de envases celulósicos y a los consumidores en general, permitiendo utilizar las metodologías y modelos matemáticos propuestos, además de conocer los riesgos asociados a la contaminación con el plomo por materiales en contacto con alimentos.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1. ENVASES DE CELULOSA EN CONTACTO CON ALIMENTOS

2.1.1. PAPELES Y CARTONES

El papel se define como una lámina plana constituida esencialmente por fibras celulósicas de origen vegetal, entrelazadas irregularmente, pero fuertemente adheridas entre sí; la propia celulosa es un polímero natural basado principalmente en unidades de glucosa.

El cartón es una variante del papel, compuesta por varias capas de este, que superpuestas y combinadas ofrece rigidez y resistencia, debido a la mayor cohesión de las fibras que lo componen, según Kirwan, citado por Querol *et al.* (2015).

Los materiales comúnmente utilizados en combinación con el papel o el cartón son los materiales compuestos o laminados, es decir aquellos materiales que, sobre una base de papel o cartón, se laminan con capas de otros materiales como metales y plásticos, con el objetivo de mejorar las características del papel y cartón, como por ejemplo, absorción, impermeabilidad, dureza, etc.; según Kirwan, citado por Querol *et al.* (2015).

Sea cual sea la composición del papel, cartón o laminado, el material final que este en contacto con los alimentos deberá cumplir con las condiciones generales y específicas de no ceder al alimento sustancias que puedan alterarlo o ser un riesgo para la salud del consumidor. Este aspecto está relacionado con la interacción entre el material del envase y el alimento, acotaciones de tiempo de contacto y relación de superficie de envase por peso o por volumen del alimento contenido, según Lozano, citado por Querol *et al.* (2015).

2.1.2. FABRICACIÓN DEL PAPEL Y CARTÓN

El papel y el cartón se fabrican a partir de fibras naturales de celulosa, tanto blanqueada como sin blanquear, y tanto a partir de fuentes primarias como recicladas. Además, el papel y el cartón pueden contener aditivos funcionales y fibras sintéticas, así como otros agentes/aditivos y ligantes poliméricos para pigmentos orgánicos e inorgánicos. Las dos principales operaciones en la fabricación de materiales y objetos de papel o cartón para contacto con alimentos son normalmente la fabricación del papel y su transformación, según CEPI, citado por Querol *et al.* (2015).

La fabricación del papel pasa por un procesamiento de la pulpa, que es a su vez el resultado de la separación y agrupamiento de las fibras de celulosa. El principio de la fabricación del papel consiste en la obtención a partir de una suspensión de fibras y por un mecanismo de filtración, de una estructura en forma de lámina, según CEPI, citado por Querol *et al.* (2015).

En la Figura 1 se presenta de forma esquemática el proceso de fabricación de papel, partiendo de la madera, primero se separan las fibras y se realiza una limpieza para disolver la lignina que une las fibras a partir de productos químicos y calor. A continuación, se mezcla con agua y esa mezcla pasa a la máquina papelera. En la máquina, la mezcla de agua y fibras se coloca sobre una larga banda conducida por rodillos. Seguidamente se va retirando el agua por varios procedimientos: gravedad, vacío, presión y secado, y finalmente se obtiene una enorme hoja de papel, que se enrolla para formar una bobina y pasar al área de acabado.

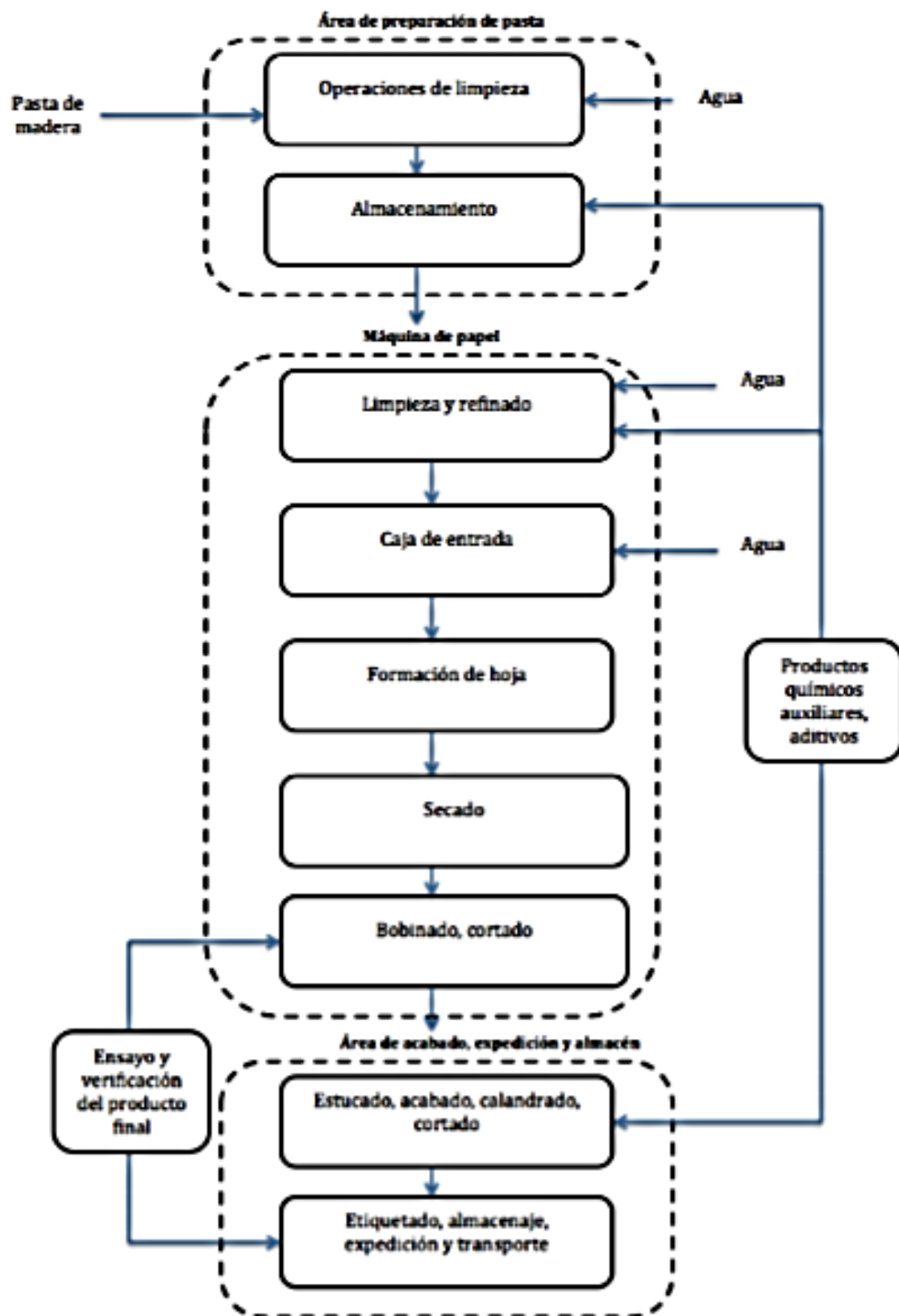


Figura 1: Representación esquemática del proceso de fabricación de papel.

FUENTE: Querol *et al.* (2015)

2.1.3. CARACTERÍSTICAS Y CLASIFICACIÓN DE LOS PAPELES Y CARTONES

Existe una amplia gama de papeles y cartones disponibles en el mercado para satisfacer las distintas necesidades, basándose en la elección de la fibra, el tratamiento que recibe y los aditivos introducidos para proporcionar propiedades especiales.

A continuación, se encuentran las distintas características y propiedades del papel y el cartón destinado a envases y embalajes:

- Resistencia a la ruptura por tracción, plegado y desgarro.
- Propiedades ópticas como opacidad, brillo y blancura.
- Aptitud para la impresión (absorción de aceites y tintas de imprenta).
- Buena barrera de líquidos o vapores, que evita pérdidas o ganancias de los materiales.

Para conseguirlo se pueden agregar laminados plásticos, según Gordon, citado por Querol *et al.* (2015).

2.1.4. TIPOS DE PAPEL Y CARTÓN USADOS EN ENVASES PARA ALIMENTOS

Según Kirwan, citado por Querol *et al.* (2015), el papel utilizado en los envases para alimentos se puede clasificar en 5 tipos diferentes:

- Papel *Kraft*: es un papel muy resistente y muy utilizado en todo tipo de envases, incluido como base de complejos con aluminio, plásticos y otros materiales. Puede ser blanqueado y se fabrica en distintos pesos y espesores.
- Papel pergamino vegetal: tiene una gran resistencia a la humedad, grasas y aceites. Se utiliza para envolver mantequilla, queso, carne y pescado.
- Papel *glassine*: muy denso y alto grado de resistencia a las grasas y aceites. Suele ser translucido y también puede laminarse con otros materiales.
- Papel *tissue*: se elabora a partir de pulpas mecánicas o químicas y en algunos casos con papel reciclado, se caracteriza por ser de bajo peso. Se utiliza para uso doméstico y sanitario por su suavidad y su capacidad absorbente.
- Papel encerado: esencialmente es cualquier tipo de papel cubierto con cera que hacen

que presenten buenas características de protección de líquidos y vapores, se utiliza mucho en repostería.

Según Kirwan, citado por Querol *et al.* (2015), se pueden distinguir cuatro tipos de cartones usados en envases y embalajes:

- Cartón sólido blanqueado SBB (*Solid Bleached Board*): cartón fabricado a partir de pasta química blanqueada. Se utiliza en la industria farmacéutica y cosmética.
- Cartón sólido no blanqueado SUB (*Solid Unbleached Board*): cartón más resistente al desgarro y a la humedad. Se utiliza en el envasado de líquidos.
- Cartón folding FBB (*Folding BoxBoard*): se fabrica con varias capas de pasta mecánica entre capas de pasta química. Se utiliza en envases de alimentos congelados y refrigerados.
- Cartón de fibras recicladas WLC (*White-lined chipboard*): se fabrica con fibras recuperadas; está formado por muchas capas de diversos tipos de fibras. Se utiliza para envases de cereales y juguetes.

2.1.5. PAPEL Y CARTÓN EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

Según Gordon, citado por Querol *et al.* (2015), el papel y el cartón tienen un largo y exitoso historial de utilización segura en la industria alimentaria con una amplia gama de aplicaciones, las cuales requieren un íntimo contacto con el alimento. El papel y el cartón los encontramos de formas tan diversas como:

- Envases y embalajes de gran diversidad de formas y tipos de materiales con base celulósica. En esta aplicación cabe distinguir entre:
 - a. Coberturas, o sea materiales íntimamente unidos al alimento para protegerlo.
 - b. Envases en los que el papel o cartón está en contacto directo con el alimento.
 - c. Embalajes en los que el material no está en contacto con los alimentos sino con el envase.
- Complementos como servilletas, manteles (papeles sanitarios).
- Utensilios domésticos como platos, vasos, bandejas o utensilios industriales.
- Embalajes para transporte y distribución.

Según Cervera, citado por Querol *et al.* (2015), aunque existe una amplia gama de aplicaciones, el porcentaje de envases de papel o cartón, sin laminado y sin tratamiento, en contacto directo con alimentos, se estima en menos de 3.5 por ciento de todos los envases en contacto directo con alimentos. En comparación con otros materiales de envasado en contacto directo con alimentos, por ejemplo, el plástico, se calcula que representa alrededor del 70 por ciento. Además, el contacto directo se da principalmente con alimentos secos o con alimentos que han de ser pelados o lavados.

Según Kirwan, citado por Querol *et al.* (2015), el papel y cartón no laminados y sin tratamiento no son adecuados para envasar alimentos con muy alto contenido de humedad, por ejemplo, alimentos líquidos y productos frescos húmedos, ya que la exposición a la alta humedad causará la desintegración del material. Para estos tipos de alimentos, se utiliza comúnmente papel o cartón laminado y en la gran mayoría de las aplicaciones, que suponen un contacto directo con alimentos, se utiliza una capa intermedia de plástico. Entre un 70-80 por ciento del total de papel y cartón laminados, que está en contacto con alimentos, es cartón para envasar líquidos y el 75 por ciento de esa cantidad tiene una capa de aluminio como barrera en la estructura laminada, que evita la migración desde el papel o cartón.

En general los multicapa que contienen papel o cartón se pueden dividir en tres categorías:

- Multicapa en el que la capa de papel o cartón está en contacto directo con el alimento.
- Multicapa en el que hay al menos una película de plástico entre el papel o el cartón y el alimento, pero sin capa de aluminio.
- Multicapa en que existe una capa de aluminio y opcionalmente un film de plástico entre el papel o el cartón y el alimento.

2.2. MIGRACIÓN Y LEGISLACIÓN

2.2.1. INTERACCIONES ENVASE – ALIMENTO

Según la Resolución RDC N° 91(2001), los envases para alimentos son los artículos que están en contacto directo con los alimentos, destinados a contenerlos, desde su fabricación hasta su entrega al consumidor, con la finalidad de protegerlos de agentes externos, de

alteraciones y contaminantes, así como de adulteraciones. Sin embargo, de las características de protección y de desempeño que el material del envase debe tener, este debe ser compatible con el alimento y no debe representar un vehículo de contaminación. Según Lemos e Ito, citado por De Sousa Medeiros (2009), esta compatibilidad se refiere a la garantía de que las sustancias que vayan a migrar del envase para el alimento no provoquen alteraciones en sus características sensoriales o incorporen sustancias con potencial tóxico.

Según Galotto *et al.* (2000), las interacciones más importantes entre los envases y los alimentos son: permeación, sorción y migración. Permeación es el transporte de sustancias del ambiente para el alimento a través del material del envase y viceversa; sorción es la transferencia de sustancias del alimento para el envase y la migración del material del envase para el alimento. Considerando los aspectos de seguridad alimentaria, la migración es la interacción más importante, una vez que, las sustancias que migran para los alimentos pueden representar un riesgo para la salud.

Según Povea (2008), los materiales utilizados como envases, no constituyen con el producto que contienen, sistemas totalmente estáticos desde el punto de vista de la transferencia de masa, sino que forman sistemas dinámicos caracterizados por un intercambio de compuestos de bajo peso molecular entre el envase, su contenido y el entorno que los rodea.

Este intercambio consiste en movimiento de moléculas relativamente pequeñas, mediante fenómenos de difusión, adsorción y desorción de gases, vapores y líquidos, que irreversiblemente conducirán a:

- Un cambio gradual en la composición del producto envasado que puede afectar a su calidad final y aptitud para el consumo, debido a la incorporación (migración) o pérdida de componentes (adsorción o permeación), desde su producción hasta el momento de su consumo.
- Una alteración de las características físico-químicas y mecánicas del material de envase durante la vida útil del producto envasado, bien sea, de pérdida de compuestos de bajo peso molecular presentes en el material (migración), o por adsorción de sustancias que originalmente estaban en el producto envasado.

Según Povea (2008), dada la importancia práctica de estos fenómenos, es razonable la necesidad de estudios de interacción envase-producto para la selección de un material de envase, y para asegurar la protección de las características del producto envasado durante su vida útil.

Las principales interacciones de los envases se muestran en la Figura 2:

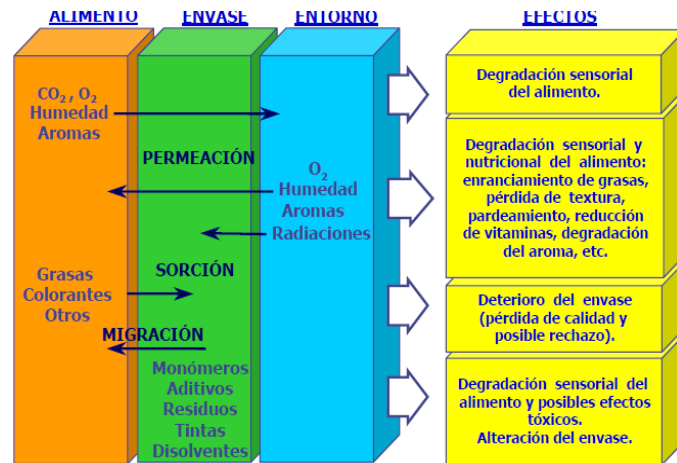


Figura 2: Interacciones alimento-envase-entorno.

FUENTE: Galet (2010)

2.2.2. TEORÍA DE LA MIGRACIÓN

Según Crosby (1981), la migración de componentes del material del envase para alimentos es un fenómeno de transferencia de masa resultante del contacto y/o interacción entre el material de envase y el producto. El principal mecanismo de control de la transferencia de masa es la difusión.

La difusión es resultante de movimientos moleculares naturales y espontáneos que ocurren sin la ayuda de fuerzas externas. Es una homogenización o aproximación del equilibrio, provocada por el movimiento atómico o molecular aleatorio, siendo una tendencia natural que las sustancias se difundan de áreas de alta concentración hacia áreas de baja, o mejor, de áreas de alto potencial químico para áreas de bajo potencial químico hasta que, en el equilibrio, se haya establecido un potencial constante. La relación de concentración en las dos fases es definida por el coeficiente de partición de Nernst.

Según Crosby (1981), los procesos de migración de componentes del envase, así como los procesos generales de transferencia de masa, son divididos en dos clases básicas: cuando la difusión puede o no ser modelada por la Ley de Difusión de Fick. La primera Ley de Fick relaciona el coeficiente de difusión y el gradiente de concentración entre las dos fases como sigue:

$$\mathbf{J} = - \mathbf{D} \partial \mathbf{c} / \partial \mathbf{x}$$

Dónde:

J = Flujo del migrante (moles/cm² * s).

c = Concentración del migrante (moles/cm³).

x = Dimensión de la coordenada en cuya dirección ocurre el transporte (cm).

D = Coeficiente de difusión másico (cm²/s).

En este caso D, en general, es una función de la concentración del migrante.

Normalmente los procesos de migración que pueden ser expresados por la primera Ley de Fick envuelven poca o ninguna interacción entre el alimento (o simulante) y el material del envase. Esta situación, por ejemplo, fue obtenida por Lickly *et al.* (1991) citado por Correa (1996), en el modelamiento de la migración de aditivos de Acrilonitrilo Butadieno Estireno para el agua como simulante, cuyos datos prácticos confirmaron las premisas básicas de un modelo de transferencia de masa tipo “fickniano” a saber:

- Que no hay resistencia a la transferencia de masa entre la sustancia que migra y el simulante.
- Que no ocurre la penetración del alimento o simulante en el material del envase.
- Que el migrante se distribuye de forma homogénea en el material polimérico.
- Que el alimento o simulante están bien homogenizados.

La pérdida del monómero de cloruro de vinilo de resinas de PVC y la migración de este monómero residual de botellas de PVC para alimentos fueron también modelados por la Ley de Fick por Koros y Hopfenberg, citado por Correa (1996).

Según Crosby (1981), en muchos casos sin embargo, la difusión no puede ser modelada por la Ley de Fick, el ejemplo de las situaciones más comunes en que el alimento o simulante penetra en el polímero. En esta situación se crea en la región de contacto polímero/producto una “capa-límite”, que en realidad es el polímero “hinchado”, donde el coeficiente de difusión es mayor que el del polímero puro. Como resultado de esa interacción del polímero con el simulante o alimento, el coeficiente de difusión varía con el tiempo, lo que vuelve más compleja el modelamiento de los procesos de difusión.

Otros autores han buscado expresar el transporte de migrantes considerando que la difusión también depende de la interacción entre el migrante y los sitios activos del polímero. Gilbert *et al.* (1980) propuso un modelo cinético a través de un proceso de sorción/desorción para migrantes de bajo peso molecular capaces de difundirse a través del polímero, pero considerando la posibilidad de que los migrantes se junten a los sitios activos y queden presos en la matriz polimérica.

Modelos posteriores comparan la forma y el tamaño de la sustancia que se difunde y el espacio libre en la matriz polimérica. Mauritz *et al.* (1990) y Coughlin *et al.* (1990), citados por Correa (1996), desarrollaron la teoría del volumen libre, incluyendo hasta las moléculas grandes como los plastificantes. El tratamiento consideró apenas polímeros arriba de la temperatura de transición vítrea (T_g). El movimiento de la sustancia que se difunde a través del polímero fue calculado asumiendo que ésta es capaz de adoptar una conformación de menor energía. El movimiento térmico de la cadena del polímero permite el movimiento de la sustancia que se difunde a través de la matriz del polímero, hasta cuando el tamaño de esa sustancia sea comparable a los dos segmentos del polímero. La conformación de la cadena del polímero y de la molécula que se difunde también puede afectar la difusión. En una sofisticación del modelo general los autores consideraban todavía la variación de la energía superficial causada por el movimiento de la cadena del polímero, ocasionado por la difusión de grandes moléculas. Esta visión alternativa de la difusión fue comprobada por los autores con datos experimentales, principalmente a bajas temperaturas.

Según Correa (1996), además de los trabajos sobre modelos para migración, pocos datos prácticos fueron publicados para evaluar esos modelos, siendo estos concentrados en sustancias que migran de forma independiente, aproximándose a los modelos “Ficknianos”,

como la migración de monómeros para simulantes acuosos. El desarrollo de modelos matemáticos para la migración tiene muchas ventajas, sin embargo, todavía no pueden sustituir a los ensayos de migración en la evaluación del potencial de contaminación del alimento por sustancias químicas procedentes del envase.

2.2.3. FACTORES QUE INFLUENCIAN LA MIGRACIÓN

Según Figge, citado por Correa (1996), dentro de los factores que interfieren en el potencial de migración de componentes del envase para alimentos están las propiedades físicas y químicas del material del envase, la concentración del migrante en el material, el tiempo de contacto, la temperatura y las propiedades fisicoquímicas del sistema envase/migrante/alimento.

Según Fernandes *et al.*; Koros y Kopfenberg, ambos citados por Correa (1996), la concentración del migrante es importante, una vez que, bajo ciertos límites, ésta pasa a controlar el coeficiente de difusión del sistema. Asociado a eso, el espesor del material es un factor relevante, por estar relacionada tanto con el coeficiente de difusión como con la masa total del migrante disponible. La evaluación de la migración en envases de pared gruesa ofrece mayor dificultad analítica, cuando se utiliza simulantes en contacto por corto tiempo.

Según Correa (1996), dentro de las propiedades físicas y químicas del material del envase son importantes la densidad, la distribución del peso molecular, la presencia de sitios activos, la conformación de las cadenas y la presencia de uniones cruzadas entre las moléculas. Además de esos factores, el propio proceso de transformación de envases implica diferencias morfológicas y estructurales en la matriz polimérica, debido a factores físicos como velocidades de refrigeración, dirección del flujo de extrusión, tensión de orientación en la formación de los envases, etc.

Según Briston y Katan, citado por Crosby (1981), la naturaleza de la fase de contacto polímero/alimento o simulante influencia tanto al coeficiente de difusión como al coeficiente de partición. En este aspecto, el potencial de migración fue clasificado en tres tipos básicos (ver Figura 3).

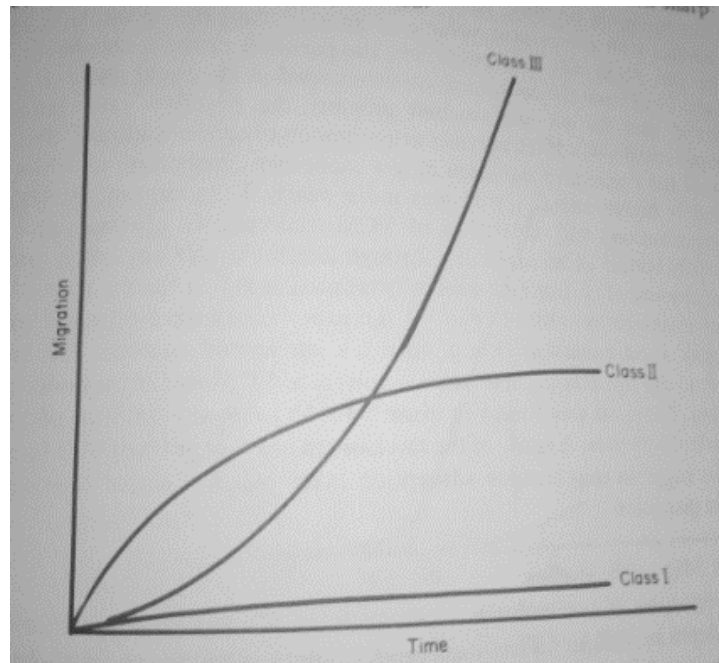


Figura 3: Representación gráfica de diferentes tipos de migración.

FUENTE: Crosby (1981)

- **Clase I: No ocurre migración**

En este caso el coeficiente de difusión es próximo a cero y solamente los componentes de la monocapa del migrante de la superficie interna del polímero pueden ser disueltos y, consecuentemente, transferidos para el alimento. Son ejemplos: alimentos secos y duros (sal, azúcar) y otros productos congelados a temperaturas muy bajas (menores de 18 °C).

- **Clase II: Migración independiente**

No controlada por el alimento. El coeficiente de difusión es constante e independiente del tiempo y del tipo de alimento en contacto. Un ejemplo es la migración del monómero cloruro de vinilo.

- **Clase III: Migración controlada por el alimento**

En este caso el alimento penetra en el polímero y, consecuentemente, provoca alteraciones en su estructura física, variando las propiedades de la capa-límite entre el alimento y el polímero. Esto provoca el entumecimiento del polímero, que

aumentará progresivamente, a medida que la penetración prosiga. El coeficiente de difusión aumenta con el tiempo. La capa entumecida forma un sistema multifásico no homogéneo en el cual no se aplica las leyes de difusión de Fick.

Según Baner *et al.*; citado por Correa (1996), la cantidad de sustancias de plásticos que migran para los alimentos con alto contenido de grasa es normalmente mayor que para alimentos acuosos en una misma situación de contacto. En la mayoría de los casos, eso se debe a la mayor solubilidad de los compuestos orgánicos migrantes en la grasa, en comparación con el agua, y no debido a un aumento del coeficiente de difusión provocado por la interacción de la grasa con el polímero, como normalmente es asumido. Además de la naturaleza de la grasa en sí, también interfieren en el potencial de migración, la cantidad de grasa por masa seca del alimento y el tipo de emulsión, siendo mayor en el tipo agua en grasa que grasa en agua.

Según Correa (1996), de manera general, la temperatura afecta más al coeficiente de difusión que el de partición. La Termodinámica de la migración sigue la relación de Arrhenius:

$$K = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Dónde:

K = Constante de velocidad de reacción.

A = Función pre-exponencial.

E_a = Energía de activación.

R = Constante universal de los gases.

T = Temperatura (grados Kelvin).

En la representación gráfica de log K versus 1/T, se obtiene una recta con coeficiente angular igual a (-E_a/R), el que permite la determinación de la energía de activación de la migración. A través de esa relación, la energía de activación de la migración específica de algunos aditivos en film de polipropileno fue calculada por Jenke, citado por Correa (1996), que observo un aumento de la E_a con la espesura del film y con el tamaño molecular de los aditivos. Según Murphy *et al.*; citado por Correa (1996), calcularon la E_a de la migración

del monómero de estireno en poliestireno, a partir de datos de literatura, siendo aproximadamente 41 kJ/mol.

Según Castle (1995), para algunos plásticos la alta temperatura puede afectar también la identidad de las sustancias que migran, debido a la composición térmica de los componentes del plástico, antes de la migración, y del alimento/simulante tras la migración.

Según Correa (1996), hay una enorme falta de información en la literatura sobre la influencia de la temperatura en la migración total, los estudios disponibles se concentran en migración específica, una excepción es el estudio realizado por Ashby (1988) donde la migración total para aceite de oliva a temperaturas por debajo de 121 °C fue inferior al límite de detección del método lo que impide cualquier generalización. Sin embargo, considerando que la migración total es igual a la suma de las migraciones específicas (excepto las sustancias volátiles) los datos encontrados para migración específica son un indicador de la influencia que se puede esperar de la temperatura sobre la migración total.

2.2.4. TIPOS DE MIGRACIÓN Y LOS SIMULANTES

La migración normalmente es abordada sobre dos conceptos diferentes: migración total y específica. Según Carmona, citado por Povea (2008), la migración total es la cantidad global de componentes -migrantes- material de envase que son transferido al alimento, identificado o no.

Según Carmona, citado por Povea (2008), la migración específica es la cantidad de una sustancia concreta e identificable que es transferida al alimento y presenta un interés particular ya sea por sus características toxicológicas, como en el caso del monómero cloruro de vinilo, o por problemas de contaminación organoléptica, como ocurre con residuos de solventes compuestos de termo degradación.

Según Correa (1996), la migración total es la suma de todos los componentes del envase que pueden ser transferidos para el alimento, en condiciones específicas de almacenamiento y embalaje. En principio, la determinación de la migración total en un material es muy simple:

una muestra de material, de área conocida, es colocada en contacto con un simulante del alimento sobre condiciones específicas de tiempo y temperatura. Al final del ensayo, el residuo migrado para el simulante es cuantificado por medio de una técnica analítica apropiada. El resultado es expresado en términos de mg de residuo/dm² de material en contacto con el simulante o en términos de mg de residuo/kg de producto a envasar. Según Correa (1996), la situación ideal sería evaluar el potencial de migración con el propio producto alimenticio a envasar. Este procedimiento sin embargo tiene errores analíticos envueltos en la determinación, dada la complejidad de la composición química de los alimentos, agravada por variaciones del proceso y afectada por la estabilidad de los productos. Sin embargo, la posibilidad de utilizar un mismo material de envase para diversos tipos de productos alimenticios ocasionaría realizar un elevado número de ensayos, inviabilizando cualquier evaluación objetiva del problema abordado. Por ello, el uso de sustancias simples que simulen el poder extractivo del producto alimenticio (solventes simulantes de alimentos) es la solución para racionalizar el análisis en mención.

Según Correa (1996), un simulante debe satisfacer dos condiciones básicas: presentar el mismo poder extractivo que el alimento simulado y permitir un análisis adecuado de migración. Según Shepherd, citado por Correa (1996), apunta que las principales variables que deben ser consideradas en relación a las propiedades del simulante son estado físico, naturaleza química y habilidad en penetrar en el material del envase.

Según Crosby (1981), para facilitar la elección del simulante, los alimentos son clasificados en los siguientes grupos: sólidos secos, líquidos neutros, líquidos ácidos, alcohólicos y sustancias oleosas. Normalmente, el primer grupo no es analizado en cuanto a su poder extractivo, a pesar que ya fue demostrado la ocurrencia de la migración en productos deshidratados como mezclas para sopas, almidones, huevo en polvo, etc.

Los solventes simulantes son, en general, divididos en cuatro fases:

A – Agua destilada.

B – Soluciones ácidas diluidas.

C – Mezclas de etanol y agua.

D – Simulantes de productos oleosos.

Según Crosby (1981), el agua destilada es utilizada para simular el poder extractivo de alimentos con pH superior a 5. Productos ácidos ($\text{pH} < 5$) como vinagres, pickles, jugos de frutas son generalmente representados por soluciones de ácido acético. La concentración recomendada varía de 2 a 5 por ciento, dependiendo de la especificación. Ácido cítrico o láctico también son recomendados. La concentración de etanol varía conforme al producto, como por ejemplo: 5 por ciento (v/v) para cerveza o sidra, 15 por ciento (v/v) para vinos y hasta 50 por ciento (v/v) para bebidas con alto contenido alcohólico.

Según Crosby (1981), la mayor dificultad es todavía la definición del simulante más adecuado para productos oleosos, hecho que se refleja en el número de extratantes propuestos y en la diversidad de las metodologías de análisis. Hay dos líneas de propuestas: la que utiliza solventes orgánicos simples como el heptano, iso-octano, solución al 95 por ciento del alcohol etílico, etc.; y la que defiende el uso de aceites vegetales o mezclas de ácidos grasos. La primera línea se basa en la rapidez, facilidad y precisión de las metodologías de ensayo, mientras que la otra se justifica por la mejor aproximación con las propiedades fisicoquímicas de los productos oleosos.

Según Correa (1996), el heptano fue, por mucho tiempo, el solvente más utilizado como simulante oleoso, siendo adoptado desde la década de los setenta por la legislación italiana y por la brasilera, entre otras. Todavía hoy, ese solvente es empleado por la FDA, por la legislación brasilera y también por el MERCOSUR, para la mayoría de los ensayos con materiales plásticos y celulósicos.

Según Rossi, citado por Correa (1996), numerosos trabajos fueron realizados en las décadas de los 70 y 80, comparando el poder extractivo de ese solvente y de los aceites vegetales y mezclas de ácidos grasos. Los estudios de simulantes oleosos fueron intensificados al final de las décadas de los setenta por los trabajos interlaboratorios promovidos por la Comunidad Económica Europea, para orientar la armonización de las normas y padrones del Mercado Común Europeo.

Según Correa (1996), cuando el simulante puede ser evaporado, como el agua destilada, las soluciones de ácido acético y de etanol y los solventes orgánicos propuestos para simular

productos oleosos, el residuo migrado es determinado gravimétricamente después de la evaporación del solvente y secado del residuo (normalmente en estufa a 105 °C). Este procedimiento no permite la cuantificación de compuestos volátiles como solventes de impresión o el monómero de cloruro de vinilo. Según Crosby (1981) este método puede ser reproducido con una precisión de $\pm 1 \text{ mg/dm}^2$.

Según Correa (1996), la Comunidad Económica Europea adopta como simulantes oleosos el aceite de oliva, el aceite de girasol y la mezcla sintética de triglicéridos HB 307, que fueron definidos en las normas Directivas 82/711/EEC y 85/572 EEC.

Según Correa (1996), en MERCOSUR a través de la Resolución GMC 30/92, el aceite de oliva también fue adoptado como simulante oleoso para ensayos de migración total en los casos en que exista incompatibilidad del material plástico con el n-heptano, o sea, cuando la extracción con el n-heptano exceda el límite, es posible confirmar el potencial de migración por medio del método de aceite de oliva.

Según Rossi, citado por Correa (1996), en los últimos años sin embargo, debido a la baja precisión del método del aceite de oliva y semejantes, además del alto costo y tiempo necesario para la ejecución del ensayo, muchos trabajos fueron desarrollados en el sentido de viabilizar opciones que utilicen solventes orgánicos y metodologías más simples.

Según Baner *et al.*; citado por Correa (1996), presentaron algunas estimaciones acerca del potencial de los solventes orgánicos como simulantes de productos oleosos, a partir del conocimiento de los coeficientes de difusión y de partición de esos compuestos. Según estos autores, el uso de sustancias con bajo peso molecular, en lugar de aceites vegetales, reduciría significativamente el trabajo analítico en los ensayos de migración total, más allá de aumentar la sensibilidad y la precisión del método. Para solventes que tienen mucha interacción con el polímero, lo que genera mayor migración, las determinaciones deberán todavía ser comparadas con resultados del método del aceite de oliva, a fin de crear una base para el establecimiento del tiempo y temperatura de contacto para el simulante alternativo.

Según Correa (1996), el efecto cuantitativo de la temperatura sobre la migración es bastante considerable. Los ensayos de migración deben ser realizados a temperatura igual o superior a la real o a las condiciones previsibles de uso. En el caso de utilizar simulantes más agresivos es necesario establecer la relación adecuada de las condiciones, para igualar el potencial de migración.

El potencial de migración de estructuras de multicapas depende de la concentración de migrantes de todos los filmes de la estructura e, inclusive, de la capa de adhesivo, una vez que hay difusión de los migrantes a lo largo de todo el espesor de la estructura. Lawson, citado por Correa (1996), comprobó ese hecho evaluando, comparativamente, la migración total a 100°C/60 min para el agua y para el aceite de oliva, los varios componentes de la estructura y, en separado. El estudio reveló que el sistema adhesivo respondía por cerca del 60 por ciento del potencial de migración de la muestra del laminado.

Según Correa (1996), en ese contexto, fue definido el concepto de “barrera funcional” que es la capa de la estructura que puede impedir físicamente la difusión de los migrantes, restringiendo el espesor del material que entra en contacto con el producto. La barrera funcional más aceptada es la hoja de aluminio, sin microperforado. Según Gerding *et al.* y Castle, ambos citados por Correa (1996), mucho se discute actualmente cuando una capa plástica de una estructura puede ser considerada como barrera funcional, principalmente por el aumento de las presiones para la incorporación de resinas recicladas en el interior de estructuras coextrusadas para estar en contacto con los alimentos.

Según Gerding *et al.*; citado por Correa (1996), la decisión de cuando una capa forma una barrera funcional, debe ser determinada por parámetros como el tiempo (vida útil), temperatura (condiciones de almacenamiento) y tipo de alimento/simulante utilizado. Además de eso, la difusión de los migrantes de la capa externa a través de la barrera funcional debe ser extremadamente baja, de forma que, caso exista alguna migración de sustancias de la capa externa, esta sea en niveles considerados toxicológicamente no significativos. La FDA introdujo, el concepto *Threshold of Regulation* definiendo en 0.5 ppb el nivel de exposición por consumo de sustancias de toxicidad desconocida que puede ser considerado insignificante y despreciable. En Mayo de 1994, el Consejo Europeo definió como “barrera funcional”, una capa integral que, sobre condiciones normales y previsibles de uso, reduzca

la posibilidad de migración de una capa externa para el alimento a un nivel insignificante sobre el punto de vista toxicológico y organoléptico y técnicamente inevitable. Sin embargo, el término “insignificante” todavía debe ser definido.

2.2.5. LEGISLACIÓN SOBRE MIGRACIÓN

Según Cabral, citado por De Sousa Medeiros (2009), los envases tienen como función básica proteger los alimentos del ambiente externo, preservando sus características iniciales de calidad sin interactuar/alterar la composición de los mismos. Sin embargo, según Lemos e Ito, citado por De Sousa Medeiros (2009), como estas interacciones ocurren, las legislaciones existentes tienen la finalidad de asegurar el control necesario sobre cualquier sustancia que pueda ser transferido al alimento almacenado, con el fin de la protección de la salud de la población.

Según Correa (1996), las reglamentaciones sobre la adecuación de los materiales en contacto con alimentos buscan el control sobre la contaminación química de los productos alimenticios, debido a la migración de componentes. A nivel mundial, la base de esas reglamentaciones está en la restricción del uso de sustancias con potencial tóxico en la composición del material. Tales restricciones normalmente son hechas a través de “Listas positivas” que presentan las sustancias que pueden ser empleadas en la formulación del material para contacto con alimentos, así como las restricciones específicas en términos del límite de composición (concentración máxima de sustancias permitidas en el material), de límites de migración específica detectados en simulantes de alimentos y de restricciones del uso, cuando la sustancia es aprobada para el contacto con apenas algunas clases de productos. Es común la definición en la legislación de un límite de migración total, que a pesar de no envolver directamente aspectos toxicológicos, es un control del nivel de contaminación indirecta del producto alimenticio y del potencial de interacción material del envase/producto.

Según Correa (1996), la legislación sobre materiales plásticos en contacto con alimentos es más extensa y tradicional, sin embargo, en los últimos años los materiales celulósicos,

metálicos y cerámicos también pasaron a ser objeto de la reglamentación para el uso en contacto con alimentos.

A continuación, se presenta un resumen de la situación actual sobre la legislación en Perú, MERCOSUR, Europa y de los Estados Unidos, para la aprobación de materiales en contacto con alimentos:

- **PERÚ**

Según el artículo 118 del Reglamento sobre Vigilancia y Control Sanitario de Alimentos y Bebidas (Decreto Supremo N° 007-98-SA. Capítulo III De los Envases), se establece lo siguiente: “...*los envases deben ser de material inocuo, estar libre de sustancias que puedan ser cedidas al producto en condiciones tales que puedan afectar su inocuidad y estar fabricados de manera que mantengan la calidad sanitaria y composición del producto durante toda su vida útil*”. Como se puede comprender, el contenido de este artículo vela por el cumplimiento de la aptitud sanitaria en la elaboración de los envases, de cualquier material que se trate.

Por otra parte, el artículo 119 del mismo Reglamento establece: “...*los envases que estén fabricados con metales o aleaciones de los mismos o con material plástico, en su caso, no deben contener: a) Impurezas constituidas por plomo, antimonio, zinc, cobre, cromo, hierro, estaño, mercurio, cadmio, arsénico u otros metales o metaloides que puedan ser considerados dañinos para la salud, en cantidades o niveles superiores a los límites máximos permitidos por la normatividad vigente. b) Monómeros residuales de estireno, de cloruro de vinilo, de acrilitrilo, o de cualquier otro monómero residual o sustancia que puedan ser considerados nocivos para la salud, en cantidades superiores a los límites máximos permitidos por la normatividad vigente.*” En la práctica, a los fines de cumplir con este artículo, y ante la falta de reglamentación específica respecto a los límites máximos permitidos, se utilizan los límites establecidos por el Codex Alimentarius y/o normas sectoriales.

En el artículo 119 del Reglamento en mención se citan consideraciones en el uso de papel y materiales reciclados: “...*prohíbese reutilizar envases que hayan sido utilizados para contener productos distintos a los alimentos y bebidas de consumo*”

humano y la utilización de envases fabricados con reciclados de papel, cartón o plástico de segundo uso, salvo los casos del uso de envases fabricados a partir de envases PET (polietilentereftalato) de grado alimentario reciclado, que garantice su inocuidad para el contacto con alimentos y bebidas, debiendo contar con un certificado de conformidad emitido por un organismo de evaluación de la conformidad acreditado por INDECOPI u otro organismo acreditador de país extranjero que cuente con reconocimiento internacional firmante del Acuerdo de Reconocimiento Mutuo de ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) o del IAAC (Inter American Accreditation Cooperation).”

En el Perú la situación legislativa y normativa a detalle, referente a envases y materiales en contacto con alimentos, sólo está contemplada para “Envases y accesorios plásticos en contacto con alimentos” presente en las Normas Técnicas Peruanas NTP 399.163 Partes 1 al 13, que se mencionan a continuación:

Parte 1: Disposiciones generales y requisitos.

Parte 2: Clasificación de los alimentos y simulantes.

Parte 3: Lista aprobada de polímeros y resinas.

Parte 4: Lista aprobada de aditivos.

Parte 5: Colorantes y pigmentos para envases y accesorios plásticos. 2a. ed.

Parte 6: Ensayos de migración total en envases.

Parte 7: Determinación de la migración total en envases utilizando aceite de oliva como simulante.

Parte 8: Determinación del cloruro de vinilo residual.

Parte 9: Determinación de estireno residual.

Parte 10: Determinación de acrilonitrilo residual.

Parte 11: Determinación de isocianatos en materiales plásticos.

Parte 12: Determinación de la migración específica del ácido tereláltico. 1. ed.

Parte 13: Determinación de la migración específica de mano y dietilenglicol.

- **MERCOSUR**

Según Correa (1996), el Mercado Común del Sur (MERCOSUR), compuesto por: Argentina, Uruguay, Paraguay y Brasil, fue consolidado a partir del 01 de Enero de

1995, con los objetivos de intensificar la circulación de bienes, servicios y factores productivos entre los países miembros y de adoptar una política comercial común en relación a otros países. Por esto, fue necesario armonizar las legislaciones en las áreas pertinentes, una de ellas la reglamentación para la aprobación de materiales para uso en contacto con alimentos.

Según Correa (1996), en este contexto, trabajó desde 1992 hasta finales de 1994 la Subcomisión “Envases y equipamientos en contacto con los alimentos”, dentro de la Comisión de Alimentos Industrializados del Subgrupo de Trabajo – III – Normas Técnicas, sobre coordinación en el Brasil por el INMETRO y con la colaboración de los Ministerios de Salud y de Agricultura. Durante ese periodo, la Subcomisión trabajó no solo para la armonización de las legislaciones vigentes en los países miembros, sino también la actualización de las reglamentaciones tomando como base las normas Directivas de la CEE y las disposiciones de la FDA.

Según Correa (1996), la Resolución GMC 36/92 define como 10 por ciento la tolerancia analítica de los resultados obtenidos de la migración total cuando se emplea el método gravimétrico (solventes que se pueden evaporar). Los límites de migración total previstos por la Resolución GMC 36/92 para los materiales plásticos son idénticos a los de la Resolución GMC 12/95 del Ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos del MERCOSUR, ósea, 8 mg/dm² o 50 ppm (mg/kg producto).

- **EUROPA**

Según Sendón (2005), después de una serie de sobresaltos en los años 90 los cuales mermaron la confianza del consumidor en la cadena alimentaria, la Unión Europea concluyó que era necesario crear un nuevo cuerpo científico encargado de proporcionar consejo independiente y objetivo en problemas de seguridad alimentaria. Su primer objetivo, tal y como se afirma en el Libro Blanco de la Seguridad Alimentaria “... *contribuirá a lograr un elevado nivel de protección de la salud de los consumidores y, por consiguiente, a recuperar y conservar la confianza de estos*”: El resultado ha sido la creación de la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (European Food Safety Authority, EFSA).

Según Gilbert *et al.*; citado por Correa (1996), la CEE tiene normas publicadas sobre materiales cerámicos, celofane y materiales plásticos. Materiales metálicos, celulósicos y elastómeros también están siendo estudiados por comisiones técnicas del Mercado Común Europeo.

Según Correa (1996), la norma Directiva 85/572/EEC presenta todavía una lista no exhaustiva de tipos de productos alimenticios, indicando los simulantes a ser usados para los ensayos de migración total y para la evaluación de la adecuación del material en contacto con el producto. Esa lista, que inspiró a la Resolución GMC 30/92 del MERCOSUR, también indica las correcciones del poder extractivo del simulante oleoso para diferentes clases de productos alimenticios, además de permitir el empleo de soluciones alcohólicas con mayor contenido de etanol para simular bebidas con elevado contenido alcohólico.

- **ESTADOS UNIDOS**

Según Sendón (2005), el sistema de seguridad de alimentos de los Estados Unidos está basado en leyes federales y estatales fuertes, flexibles, en conocimientos científicos y en la responsabilidad legal de la industria de producir alimentos seguros. Este sistema se guía por los principios siguientes: solo se pueden comercializar alimentos seguros y sanos; las directrices en seguridad alimentaria tienen un soporte científico; el gobierno tiene la responsabilidad sobre la entrada en vigor; se espera que los fabricantes, los distribuidores, los importadores y otros, cumplan las directrices, siendo responsables si no lo hacen; y el proceso regulador es transparente y accesible al público.

Según Sendón (2005), la *Food and Drug Administration (FDA)* es el organismo responsable de legislar en Estados Unidos, entre otros aspectos, sobre las normas de etiquetado y envasado, así como también sobre los estándares de calidad de alimentos, que se comercializan en ese país. Dentro de esta legislación se encuentra una sección específica para ingredientes alimentarios y envasado alimentario. En esta sección no solo se incluye cualquier sustancia usada en la producción, tratamiento, envasado, transporte o almacenamiento de alimentos, sino que también, se establece la necesidad de que cualquiera de estas sustancias pase por un proceso de acreditación

de inocuidad previo a su comercialización

Según la legislación norteamericana, los componentes que pueden migrar del envase, equipamiento o utensilio, para un producto alimenticio son considerados aditivos indirectos de alimentos.

Según Correa (1996), la reglamentación para aditivos de alimentos es publicada en el Título 21 del *Code of Federal Regulations*, en la forma de listas positivas con definiciones, restricciones de uso y límites de extraíbles en solventes específicos y de migración total en simulantes de alimentos. Los aditivos indirectos son tratados conforme a la siguiente clasificación:

- Parte 174:** Aditivos indirectos de alimentos: general.
- Parte 175:** Aditivos indirectos de alimentos: adhesivos y componentes de revestimientos.
- Parte 176:** Aditivos indirectos de alimentos: componentes del papel y cartón.
- Parte 177:** Aditivos indirectos de alimentos: polímeros.
- Parte 178:** Aditivos indirectos de alimentos: aditivos, auxiliares de producción y sanitizantes.
- Parte 180:** Aditivos directos e indirectos de alimentos permitidos en forma provisional en espera de estudio adicional.
- Parte 181:** Ingredientes de alimentos previamente aprobados.
- Parte 182:** Sustancias generalmente reconocidas como seguras (GRAS).
- Parte 184:** Sustancias que se dicen ser generalmente reconocidas como seguras.

Según Correa (1996), la estructura de la legislación americana es compleja, presentan especificaciones para los materiales por separado y, todavía, restricciones para aplicaciones específicas como para uso como recubrimiento o sellador. Muchas veces los límites de composición y/o de migración específica, para un mismo componente, son diferentes, conforme a la aplicación del material. Los límites de extracción y de migración total, al contrario de otras legislaciones presentadas, no

son fijas y dependen del tipo de resina, de la aplicación y de las condiciones de uso final (tipo de producto alimenticio y temperatura/tiempo de contacto).

2.3. MARCO TEÓRICO SOBRE EL PLOMO

2.3.1. EL PLOMO ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El plomo fue uno de los primeros metales que utilizó el hombre para trabajar. Existe evidencias de su uso en el este de Asia menor desde el año 4 mil A.C. Lo emplearon tanto los egipcios como los babilónicos y los fenicios explotaron minas de plomo en España desde el año 2 mil A.C. Los romanos usaron el plomo para la fabricación de ductos y utensilios diversos y, especialmente, para el almacenamiento del vino. Durante la edad media fue muy utilizado para el techado de edificios públicos y catedrales.

Nicandro (200 A.C.) asoció el cólico, la constipación, la palidez y algunas alteraciones oculares con la exposición del plomo y Plinio, en el primer siglo de nuestra era, aseveró que la intoxicación por plomo se relacionaba con la construcción de embarcaciones.

En el siglo XVI, Paracelso describió el cuadro clínico que denominó “enfermedad del minero”. Ramazzini detectó temblor y parálisis de los miembros superiores en los alfareros que manejaban plomo. Fue hasta el siglo XIX cuando Andral y Gavarret, así como Malasey describieron signos y síntomas importantes de la intoxicación por plomo.

La intoxicación de niños con pintura a base de plomo fue descrita, por primera vez, en Brisbane, Australia 1897. Se creía que, después de una intoxicación aguda por plomo, la recuperación era completa; sin embargo, Byers y Lord refutaron esto en 1943, cuando encontraron problema de retraso mental después de una intoxicación aguda.

A raíz de la segunda guerra mundial, el uso de sales orgánicas de plomo aumento de manera considerable en el mundo, en particular, por su uso como antidetonantes en las gasolinas. No fue sino hasta 1970 que en algunos países se empezaron a fabricar automóviles con

convertidores catalíticos para usar gasolinas sin plomo.

Como consecuencia del número creciente de estudios más sofisticados, han demostrado que hay daño a niveles sanguíneos de concentración de plomo cada vez más bajos, día a día se restringe más, el uso del plomo en la mayoría de los países. (Albert, 1997)

2.3.2. TOXICOLOGÍA DEL PLOMO Y SUS EFECTOS EN LA SALUD

Para poder comprender el problema que implica la intoxicación por plomo en adultos, es necesario tomar en cuenta los factores específicos que predisponen o que agravan los efectos del plomo, a continuación, se enumeran algunos:

- La concentración y el tipo de plomo (plomo inorgánico vs. alquilados de plomo) de la fuente de exposición.
- El tiempo de exposición.
- La vía de entrada al organismo del adulto.
- La condición nutricional y el estado de salud previo del sujeto.
- La edad del sujeto expuesto.
- Los hábitos y comportamiento del sujeto con respecto a su salud.
- La raza y el sexo.

La combinación de los anteriores factores incidirá en la susceptibilidad del individuo expuesto; así como en la naturaleza y el alcance de su padecimiento (Gisbert, 1998).

La plumbemia es un cuadro muy proteiforme que puede pasar desapercibido durante años. Se distingue un cuadro agudo, muy raro, y un cuadro crónico, con una fase subclínica y una fase clínica. A su vez la presentación difiere algo entre el adulto y el niño (ver Figura 4).

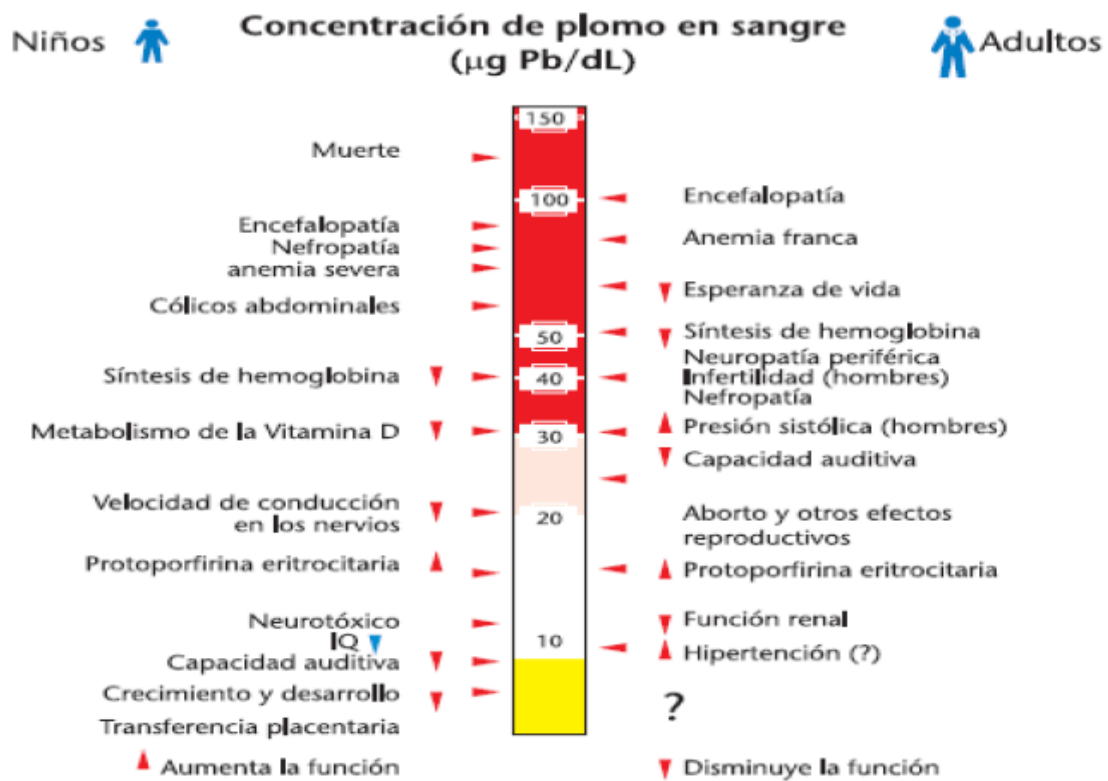


Figura 4: Plombemia y manifestaciones clínicas.

FUENTE: Ramírez (2016)

La ingesta aguda es excepcional pero posible; produce vómitos, dolores abdominales y diarrea, pudiendo objetivarse hemólisis, citólisis hepática y afectación tubular renal. En casos graves puede producirse depresión del sistema nervioso central y el paciente puede fallecer en pocos días.

En la intoxicación crónica hay una fase subclínica o de impregnación, en la cual el paciente se encuentra asintomático, pero puede tener alteraciones biológicas si los niveles de plomo en sangre están entre 35 µg/dl y 60 µg/dl. Esta forma es especialmente importante en niños, ya que sus tejidos, en fase de crecimiento se van impregnando de plomo y a nivel del sistema nervioso central se va produciendo déficit (retraso mental, alteraciones del lenguaje, del comportamiento, etc.). Además, en esta fase se puede observar el depósito gris azulado de sulfuro de plomo en el borde libre de las encías, que se conoce como ribete de Burton.

La fase clínica se caracteriza inicialmente por astenia, debilidad, mialgias e irritabilidad. En sangre hay niveles de plomo de 70-90 µg/dl y suele aparecer anemia normocítica y

ligeramente hipocroma, acompañada de sideroblastos, reticulocitosis e hipersideremia. Como signos digestivos el paciente tiene anorexia, estreñimiento y en casos graves, dolores abdominales y vómitos alimentarios. Es relativamente frecuente el hallazgo de alteraciones biológicas hepáticas. Desde el punto de vista neurológico hay alteraciones del sistema nervioso central, en forma de irritabilidad, alteraciones de la memoria, dificultades de la concentración y cefaleas, que puede evolucionar con signos de hipertensión endocraneal, convulsiones, coma y eventualmente la muerte. También hay alteraciones de los nervios periféricos, en forma polineuropatías de predominio motor y en extremidades superiores de las cuales la más significativa es la parálisis radial. Las lesiones renales no son específicas, hay atrofia y pérdida de túbulos que se asocia a fibrosis intersticial. Los glomérulos pueden mostrar esclerosis focal o global; cuando las lesiones renales se hallan muy evolucionadas puede aparecer insuficiencia renal, hipertensión arterial, hiperuricemia y gota.

Los derivados orgánicos tienen afinidad prioritaria por el sistema nervioso central y causan cefalea, insomnio, síndrome maniaco, agitación y en casos graves comas, convulsiones y hasta la muerte. Producen además una dermatitis irritativa y si la exposición ha sido intensa y prolongada, afectación hepática, renal y muscular. No suele haber anemia ni alteraciones en las porfirinas, y los niveles de plomo en sangre y orina son relativamente bajos (Mezzaroba, 1983).

El mecanismo de intoxicación del plomo está dado por tres modalidades:

- Compite con los metales esenciales, especialmente con el calcio y con el zinc.
- Mediante su afinidad por los grupos sulfhidrilos de las personas, afectando sistemas enzimáticos.
- Altera el transporte de iones esenciales.

El plomo se combina con grupos sulfhidrilo de las proteínas, interfiere también con el transporte de iones de calcio, con la síntesis y liberación de algunos neurotransmisores y con la activación de la proteincinasa C (ver Figura 5).

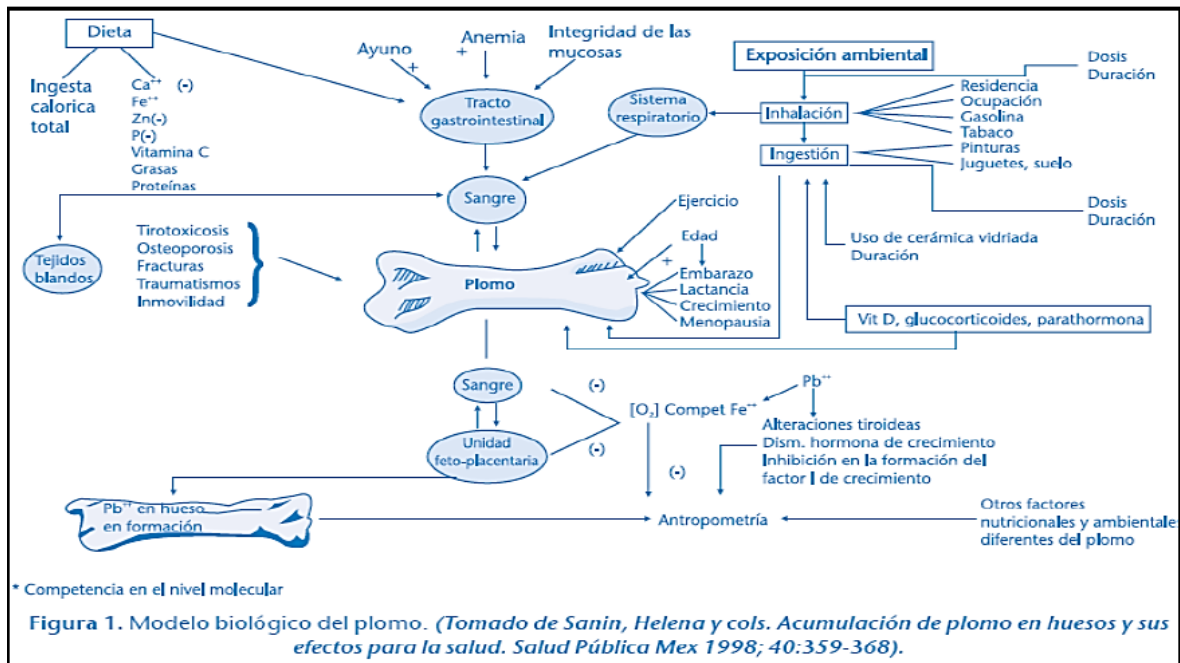


Figura 5: Modelo biológico del plomo.

FUENTE: Ramírez (2016)

En concentración alta el plomo altera la estructura terciaria de las proteínas celulares, las desnaturaliza y produce inflamación y muerte celular. Una de las acciones tóxicas más importantes del plomo es la inhibición de la síntesis del grupo hem de la hemoglobina y de los citocromos. El plomo inhibe la enzima ácido deltaminolevulínico deshidrasa (ALAD), que debe convertir el ácido deltaminolevulínico (ALA) en porfobilinógeno; también inhibe la ferroquelatasa, que cataliza la inserción del hierro de la ferritina en el anillo de la protoporfirina para formar el Hem. Consecuencia de todo ello se produce una disminución de la producción de hematíes y un acortamiento de su vida media. El nivel de impregnación medular del plomo puede medirse a través de la excreción urinaria de ALA y coproporfirina III, según Veliz, citado por Raraz (2015).

2.3.3. ESTUDIOS DE MIGRACIÓN EN ENVASES CELULÓSICOS Y OTROS

Castle *et al.* (1996) realizó un estudio en 32 muestras de papel y cartón (codificados de A hasta H), las cuales fueron propuestas por los fabricantes y usuarios, teniendo en cuenta un amplio rango de aplicaciones. En el siguiente cuadro se puede visualizar el detalle del tipo de material y su aplicación en la industria:

Cuadro 1: Detalles de muestras de papel y cartón

Sample number	Supplier code	Manufacturer's description
1	A	Plain white kitchen roll wet strengthened with polyamide epichlorohydrin
2	A	Kitchen roll with higher recycled content than sample 1 Polyamide epichlorohydrin wet-strengthened
3	B	Liquid packaging paperboard
4	C	Teabag tissue (non-heat sealed) bonded with polyamide epichlorohydrin wet-strength resin
5	C	Teabag tissue (non-heat sealed) bonded with polyamide epichlorohydrin wet-strength resin
6	C	Teabag tissue—heat sealed type bonded with PVC/PVA co-polymers
7	C	Teabag tissue—supersealed type bonded with melamine formaldehyde thermosetting resin
8	D	Pandow gloss paper—glassine type used for wrapping white fats
9	D	Billerud bleached opaque used for wrapping yellow fats
10-23	E	Unlaminated liquid cartonboard (14 examples)
24	F	Bleached greaseproof paper
25	F	Cartonboard
26	F	Lined cartonboard
27	G	Kitchen towel
28	F	Machine-glazed Kraft paper used for paper bags
29	F	Machine-glazed bleached Kraft used for flour and sugar
30	F	Absorbent paper used for meat tray pads
31	H	Liquid packaging board finally bleached
32	H	Bleached liquid packaging board

FUENTE: Castle *et al.* (1996)

Para la extracción del solvente, las muestras fueron submuestreadas por triplicado (10 g) y cortadas en pequeñas piezas, para luego ponerlas en contacto con: agua, cloroformo y etanol, por un tiempo de 24 horas y a temperaturas de: 95, 40 y 60 °C respectivamente. Los extractos fueron decantados y conservados para los ensayos gravimétricos y de composición.

Para la determinación gravimétrica de la migración total, una porción del extracto (1 ml) fue evaporado hasta peso constante utilizando nitrógeno, a las temperaturas de 35 °C para los extractos de cloroformo y etanol, y 60 °C para el extracto de agua. El siguiente cuadro muestra los resultados de la migración total para los extractos evaluados y sus respectivos gramajes expresados en mg/dm².

Cuadro 2: Migración Total de las muestras de papel y cartón

Sample number	Grammage (mg/dm ²)	Weight of extractable material (mg/dm ²)		
		Water	Ethanol	Chloroform
1	480	4	1	0·6
2	490	5	1	0·7
3	2790	70	11	7
4	150	3	0·4	0·2
5	150	4	1	0·1
6	180	2	0·6	—
7	180	2	0·4	1
8	680	7	3	1
9	630	8	3	2
10-23	1910-3060	20-59	8-22	6-18
24	570	4	0·8	0·3
25	2570	115	20	13
26	3450	80	32	29
27	530	8	2	2
28	510	9	4	3
29	770	4	3	2
30	1100	8	2	0·7
31	2340	65	21	12
32	3270	76	27	16

FUENTE: Castle *et al.* (1996)

De los resultados del Cuadro 2 se puede apreciar que los valores para la migración total obtenidos con agua caliente fueron superiores a los de cloroformo y etanol, por factores de 6 y 3 respectivamente. Esta relación nos da una impresión general de la cantidad de material total disponible para la migración sin embargo no se puede tomar los resultados como exactos porque las condiciones de extracción fueron extremas. Además, no todas las muestras son utilizadas para aplicación en contacto directo con alimentos siendo algunos casos multilaminados que presentan barreras para la migración.

Resultados de los análisis de composición de las muestras son presentados en el Cuadro 3 para 16 elementos de interés.

Cuadro 3: Elementos inorgánicos en muestras de papel y cartón por ICP-MS

Element	Concentration (mg/kg) of elements in paper and board samples										
	LD ^a	2	3	4 ^b	8 ^b	10	24 ^b	25	27	28	31
Al ^c	205	507	514	nd	nd	nd	nd	nd	698	745	12
As ^d	1.8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ba ^d	0.4	nd	2.5	8.4	1.6	14.4	6.5	16.5	18.3	34.0	0.6
Cd ^e	0.1	nd	nd	0.3	nd	nd	nd	nd	nd	0.3	nd
Cr ^d	1.0	2.7	3.0	nd	1.1	7.8	6.3	nd	1.7	4.1	nd
Cu ^d	1.5	4.2	nd	nd	11.3	1.6	40.9	3.9	7.2	19.5	nd
Fe ^c	85	7650	2080	1650	805	11750	590	8330	7615	6170	nd
Hg ^e	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I ^d	1.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Mn ^d	0.9	9.6	1.3	29.8	nd	118.4	2.4	32.4	12.4	37.7	nd
Mo ^e	0.1	0.1	nd	nd	nd	nd	nd	0.1	0.3	0.6	nd
Pb ^d	0.1	2.2	0.7	0.3	0.4	2.5	6.6	1.6	1.4	5.9	nd
Sb ^e	0.1	nd	nd	nd	6.1	0.1	nd	nd	nd	0.3	nd
Sn ^e	0.2	0.5	0.4	nd	nd	nd	2.9	1.1	0.9	0.9	nd
Ti ^c	1.9	222	182	20	29950	477	12	129	376	361	7
Zn ^d	1.2	10.7	2.9	1.6	46.9	8.6	24.5	5.9	57.5	33.4	nd

nd, not detected (<LD).

^aLD, limit of determination based on 5 × standard deviation of noise level.

^bNot digested completely. See text.

^cRelative response factor outside 50–100% (figures to be regarded with caution).

^dMeasured value within a factor of 2 of true value (on the basis of CRM analysis).

FUENTE: Castle *et al.* (1996)

La calidad de los resultados de composición fue evaluada según el grado de cumplimiento logrado por los elementos según el material de referencia certificado o llamado en inglés CRM (*Certified Reference Material*). De los resultados del Cuadro anterior se puede apreciar que Arsénico y Mercurio no fueron detectados en ninguna de las muestras para un límite de detección de 1.8 y 0.4 mg/kg respectivamente. Para los otros elementos: Cadmio fue detectado en bolsas de *tissue* para té (muestra 4) y papel kraft sin blanquear (muestra 28) con 0.3 mg/kg; Cromo estuvo presente en siete de las diez muestras evaluadas en niveles entre 1.1 a 7.8 mg/kg; Plomo estuvo presente en nueve muestras por encima del límite de detección de 0.1 mg/kg y dos muestras (24 y 28) sobrepasaron el límite de composición de 3 mg/kg establecido en Finlandia. Para los otros elementos analizados, los valores elevados para Titanio y Hierro son probablemente el reflejo de los aditivos utilizados en la producción de las muestras de material celulósico.

De Souza Medeiros (2009) analizó ocho muestras de envases celulósicos comerciales del Brasil, encontrando concentraciones de hasta 0.099 µg/g y 6.70 µg/g para Cadmio y Plomo respectivamente, considerando la curva de calibración 2 (ver Cuadro 4) por SS-GF AAS.

A pesar que la legislación específica para envases celulósicos del Brasil (Portaria N°177, del 04 de marzo de 1999, SVS/MS) no establece los límites de composición para esos elementos químicos, es importante mencionar que el Cadmio y el Plomo encontrados en las muestras analizadas pueden migrar para el alimento pudiendo ser un riesgo para la salud de los consumidores. Por lo mencionado anteriormente el autor recomienda desarrollar métodos analíticos para la determinación de elementos potencialmente tóxicos en envases celulósicos en contacto directo con alimentos.

Cuadro 4: Concentraciones de Cadmio y Plomo en muestras de envases celulósicos obtenidos por SS-GF AAS

Amostras	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Curva de calibração 1	Curva de calibração 2	Curva de calibração 1	Curva de calibração 2
Bandeja de polpa moldada	0,029 \pm 0,002	0,030 \pm 0,002	3,5 \pm 0,1	3,6 \pm 0,1
Caixa de pizza	0,11 \pm 0,01	0,099 \pm 0,006	6,54 \pm 0,04	6,70 \pm 0,03
Papelcartão	0,016 \pm 0,001	0,017 \pm 0,001	2,1 \pm 0,1	2,2 \pm 0,1
Toalha de papel	< LD	< LD	0,13 \pm 0,01	0,14 \pm 0,01
Papel para embalagens de produtos em pó	0,014 \pm 0,001	0,015 \pm 0,001	6,5 \pm 0,2	6,5 \pm 0,2
Papel para embalagens de confeitos	< LD	< LD	0,13 \pm 0,01	0,14 \pm 0,01
Papel para embalagens de <i>fast food</i>	< LD	< LD	0,05 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01
Embalagem de farinha de trigo	< LD	< LD	0,07 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01

Nota: Cd - LD (curva de calibração 1) = 1,4 ng g⁻¹; LD (curva de calibração 2) = 4,0 ng g⁻¹.

Pb - LD (curva de calibração 1) = 0,028 $\mu\text{g g}^{-1}$; LD (curva de calibração 2) = 0,036 $\mu\text{g g}^{-1}$.

FUENTE: De Souza Medeiros (2009)

Las concentraciones de Arsénico, Cadmio, Mercurio y Plomo también fueron determinadas en las mismas muestras, pero molidas y digeridas. Las mediciones para Arsénico, Cadmio, y Plomo fueron realizadas por GF AAS y del Mercurio por CV AAS. Los resultados para Cadmio y Plomo se muestran en el Cuadro 5, mientras que los resultados obtenidos para Mercurio y Arsénico estuvieron por debajo del límite de detección, lo que concuerda con los resultados obtenidos por SS-GF AAS.

Cuadro 5: Concentraciones de Cadmio y Plomo en muestras de envases celulósicos obtenidos por GF AAS

Amostras	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Bandeja de polpa moldada	0,030 \pm 0,001	3,64 \pm 0,04
Caixa de pizza	0,102 \pm 0,009	6,60 \pm 0,02
Papelcartão	0,015 \pm 0,003	2,15 \pm 0,05
Toalha de papel	< LD	0,14 \pm 0,01
Papel para embalagens de produtos em pó	0,012 \pm 0,003	6,6 \pm 0,1
Papel para embalagens de confeitos	< LD	0,16 \pm 0,01
Papel para embalagens de <i>fast food</i>	< LD	< LD
Embalagem de farinha de trigo	< LD	< LD

Nota: Cd - LD = 1,6 ng g⁻¹; Pb - LD = 0,08 $\mu\text{g g}^{-1}$.

FUENTE: De Souza Medeiros (2009)

En las ocho muestras de envases celulósicos analizados, los resultados obtenidos para Cadmio y Plomo por los métodos propuestos de SS-GF AAS concuerdan en 95 por ciento del nivel de confianza (test de *t* de *Student*) con los valores obtenidos por GF AAS, indicando que la matriz de la muestra no representa interferencia para la determinación directa de los analitos por SS-GF AAS.

Crosby (1981) comentó la importancia de la determinación del MCV (Monómero Cloruro de Vinilo) en polímeros y en alimentos, tan relevante como las mediciones en los ambientes de trabajo y efluentes. La mayor diferencia en la determinación del MCV en las muestras son las técnicas utilizadas para separar el monómero. La dificultad en la medición se debe a las bajas concentraciones del MCV, menores a 1 ppm y 10 ppb, en polímeros y alimentos respectivamente. Los polímeros tienen que ser disueltos para liberar los monómeros para su posterior análisis, sin embargo, los alimentos son más complejos en su composición química, por esta razón los experimentos de migración de monómeros se realizan en simulantes.

La gran volatilidad del MCV es un factor importante para su determinación en polímeros y alimentos por cromatografía de gases. La técnica del espacio de cabeza por cromatografía de gases para la determinación de volátiles en muestras líquidas y sólidas ha contribuido en

solucionar la dificultad en la determinación de ciertos monómeros como: Cloruro de Vinilideno, Acrylonitrilo y Estireno. La toma de muestras en envases resulta no tan simple como parece, esto pudo confirmar Crosby (1981), según el Cuadro 6 se puede apreciar los resultados de la concentración del MCV en diferentes partes de un envase de PVC.

Cuadro 6: Variación en la concentración del MCV en diferentes partes de una botella de PVC

BOTELLA	LUGAR	ESPESOR DEL POLÍMERO (mm)	CONCENTRACIÓN DE MVC
1	A	18	1.3
	B	16	1.1
	C	11	0.5
	D	18	1.3
	E	19	3.8
2	A	99	1.1
	B	88	0.5
	C	88	0.4
	D	106	1.3
	E	107	4.0

FUENTE: Crosby (1981)

En la Figura 6 se puede apreciar las partes del envase de PVC analizadas. Existe una correlación entre el espesor del polímero y la concentración del MCV.

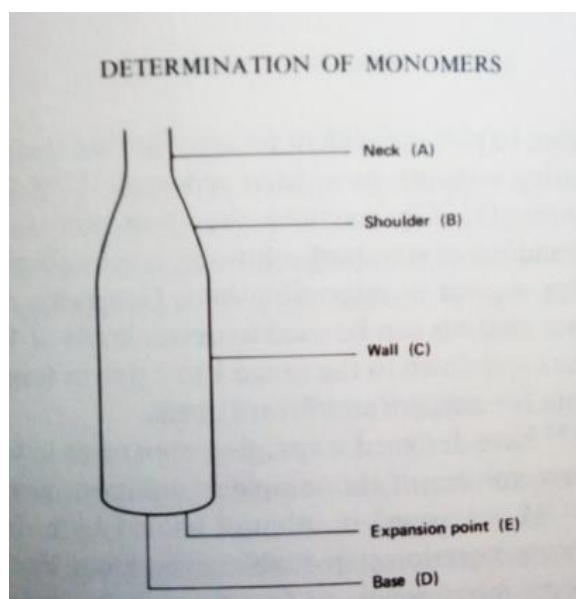


Figura 6: Partes de la botella de PVC.

FUENTE: Crosby (1981)

Frawley, citado por Crosby (1981), realizó un estudio para determinar científicamente el nivel máximo permisible de agentes químicos, para ello recopiló las publicaciones de intoxicaciones crónicas de un periodo de dos años. Sus resultados se presentan en el Cuadro 7 basados en las concentraciones donde no existe efecto adverso a la salud, siendo el total de agentes químicos evaluados 220. Además, realizó una división de los agentes en dos categorías: (a) metales pesados y pesticidas, y (b) otros compuestos; de los resultados se determinó que 19 compuestos son tóxicos a concentraciones menores de 10 ppm y clasificados en la categoría (a). De los 40 compuestos tóxicos a concentraciones menores de 100 ppm, 39 se clasificaron en el grupo (a) con la excepción de la Acrylamida. De los resultados Frawley, estimó que, considerando un factor de seguridad de 100, la concentración máxima en la dieta para los compuestos del grupo (b) es 0.1 ppm.

Cuadro 7: Concentraciones límite según resultados de publicaciones sobre intoxicaciones crónicas

NIVEL SIN EFECTO (ppm)	TODOS LOS COMPUESTOS (220)	METALES PESADOS Y PESTICIDAS (88)	OTROS (132)
< 1	5	5	0
< 10	19	19	0
< 100	40	39	1
< 1000	101	72	29
< 10 000	151	86	65

FUENTE: Crosby (1981)

Un segundo estudio realizó Frawley (1967) para estimar la concentración máxima de un agente químico en el material de los envases considerando su migración en valores menores de 0.1 ppm luego del contacto con alimentos. Si bien estos resultados pueden variar por tipo de material y tipo de alimento, para fines de estudio realizó ensayos en papel. Utilizó marcadores radioactivos “rosin size” en tres concentraciones diferentes incorporados en muestras de papel comercial. Luego fueron envasados con el papel contaminado 24 tipos de alimentos, los cuales fueron acondicionados a diferentes tiempos y temperaturas, los parámetros escogidos simulaban condiciones extremas de migración.

Los resultados promedio de migración específica se presentan en el Cuadro 8:

Cuadro 8: Promedio de resultados de migración específica de *rosin size* en diferentes alimentos, a diferentes condiciones de contacto

GRUPO DE PRODUCTOS	PORCENTAJE DE DIETA	MIGRACIÓN MEDIA	CONTRIBUCIÓN A LA DIETA TOTAL
Productos lácteos	31	3.1	1.0
Vegetales	20	2.0	0.4
Carnes	18	38.2	6.9
Frutas	13	0.5	0.1
Productos de granos	10	3.5	0.4
Azúcar	5	0.2	0.0
Mantequilla, aceites	3	32.8	0.9
Total			9.7

FUENTE: Crosby (1981)

De los resultados Frawley (1967) estimó que existe una buena correlación entre la concentración del *rosin size* (1 a 4%) inicial y la concentración por migración del compuesto. Aproximadamente 2 ppm de la concentración inicial del *rosin size* en el papel migra hacia los alimentos, asumiendo que no más del 25 por ciento de la dieta de una persona está en contacto con envases o aditivos, se puede estimar que el 0.2 por ciento de un agente químico en el material del envase podría resultar en 0.1 ppm de este agente en la dieta por migración.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales, equipos, reactivos y métodos utilizados fueron los siguientes:

3.1. MATERIALES

- Dos muestras de envases celulósicos de estructuras en gramaje: 2 pliegos de 90 y 80 g/m², y 3 pliegos de 70 g/m² (la primera fabricada con celulosa de procedencia del Chile y la segunda de Brasil).
- Simulante A: Agua tipo II.
- Cinta teflón.
- Papel *tissue*.

3.2. EQUIPOS

- Dispositivo que permita la fijación de la muestra de forma que el contacto con el simulante sea solo del lado de interés como por ejemplo el de la Figura 7, o la celda descrita en "Official Methods of Analysis of Official Analytical Chemists" 13th Ed. (1980) Secc. 21.010-21.015.
- Vasos de vidrio.
- Abrazaderas de 5 pulgadas de diámetro.
- Estufa.
- Balanza analítica con precisión de 0.1 mg.
- Desecador.
- Placa de vidrio.
- Espectrómetro de absorción atómica marca Analytik Jena, modelo novAA 300 (Figura 8).
- Lámpara de cátodo hueco de Plomo.

- Aire (oxígeno < 20%, libre de partículas, libre de aceite y agua).
- Acetileno (99.6% grado de absorción atómica).
- Software WinAAS 3.22.0 para registrar los resultados de los espectros.
- Software SPSS versión 23 y Minitab versión 17 para el análisis estadístico.
- Matraces de 50 ml, 250ml y de 1 l.
- Bureta.
- Guantes de látex.
- Campana extractora.

3.3. REACTIVOS

- Estándar comercial de Plomo de 1000 mg/l.
- HNO₃ concentrado.
- HCl concentrado.

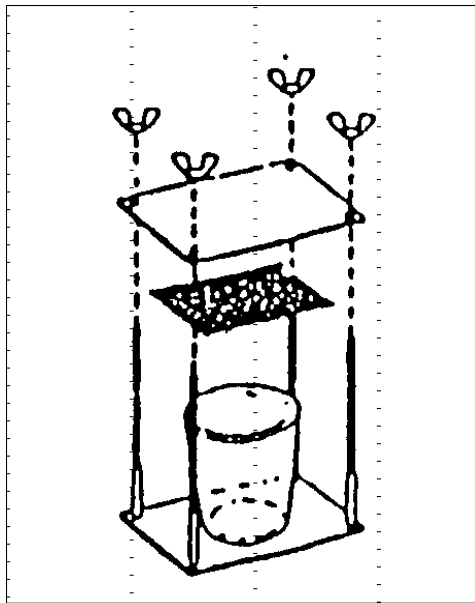


Figura 7: Dispositivo de fijación.



Figura 8: Espectrómetro de Absorción Atómica marca Analytik Jena, modelo novAA 300.

3.4. METODOLOGÍA DE LOS ANÁLISIS REALIZADOS

3.4.1. MIGRACIÓN TOTAL

El método de análisis realizado fue el propuesto por la Resolución N°12/95 del Ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos del MERCOSUR.

a. PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN EN EL SIMULANTE

- Se acondicionó tres muestras de cada envase celulósico (Chile y Brasil), separando aquellos que presentaron rotura y/o contaminación en sus pliegos internos (ver Figura 9).
- Se cortaron las muestras de dimensiones compatibles con los dispositivos empleados, siendo el número de repeticiones para cada determinación de tres, para un área total de contacto de por lo menos 600 cm² (ver Figura 10 y Cuadro 10).
- Se vertió el solvente simulante A en 22 vasos de vidrio de un área de contacto de 44.18 cm², haciendo un total de 9.72 dm² por batch de extracción. Se sobredimensionó el ensayo porque la celulosa no es impermeable al simulante A y los resultados se verían afectados por el gramaje y cantidad de pliegos del envase. Los bordes de los vasos se recubrieron con una cinta teflón, de modo que en total se

utilice un volumen de 600 ml, y se mantenga la relación área/volumen en cada uno de los vasos (ver Figura 11).

- Se colocó la muestra sobre los vasos y se adaptó el conjunto al dispositivo de fijación (ver Figura 12).
- Se voltearon los dispositivos para que haya contacto del simulante con la muestra, verificando que no exista fuga del simulante por los bordes de los vasos.
- Se dejaron en contacto las muestras y simulante a 50 °C/24 h, según la condición establecida en el Cuadro 9 para contacto prolongado y agua destilada (ver Figura 13).
- Luego de transcurrir el tiempo de acondicionamiento, se retiraron los dispositivos de la estufa y se invirtieron a la posición normal para luego dejarlos escurrir el tiempo necesario hasta recuperar lo máximo de simulante (ver Figura 14).
- Se retiraron las muestras y se juntaron las alícuotas del simulante en un vaso de vidrio tarado (ver Figura 15).
- Se obtuvo un blanco sustituyendo la muestra por una placa de vidrio para verificar que no haya migración de los elementos de la cinta de teflón para el solvente. Sólo se consideró uno por el tiempo que requiere el procedimiento y por el sobredimensionamiento del área de contacto.



Figura 9: Muestra de envase celulósico.



Figura 10: Muestras cortadas.



Figura 11: Vasos con cinta teflón.



Figura 12: Dispositivo de fijación, simulante A y muestra de envase celulósico.



Figura 13: Dispositivos de fijación en estufa.



Figura 14: Dispositivos de fijación en posición normal.

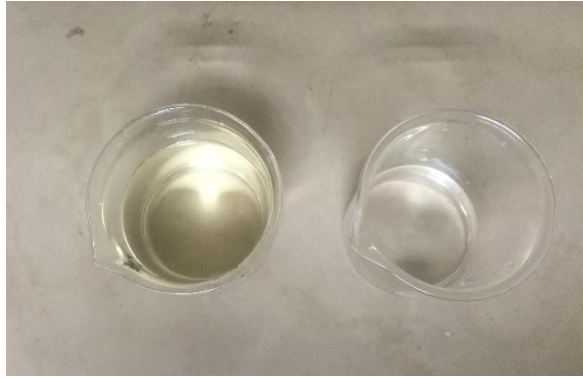


Figura 15: Alícuotas del extracto.

b. DETERMINACIÓN DEL RESÍDUO TOTAL NO VOLÁTIL

- Las alícuotas se evaporaron en una plancha de calentamiento hasta aproximadamente 5 ml que luego fueron evaporados totalmente en una estufa a aproximadamente 105 °C (ver Figuras 16 y 17).
- Se dejaron enfriar los vasos de vidrio en un desecador por 18 horas y luego se pesaron los residuos en una balanza analítica con precisión de 0.1 mg (ver Figuras 18 y 19).
- Para calcular la migración total primero se restó el peso obtenido del residuo y el peso del blanco, obteniendo un residuo total (R), teniendo en cuenta que el peso del blanco debe ser < 1.0 mg/100 ml y < 30 por ciento del peso del residuo total.
- Se calculó la migración total en mg/dm² de muestra, de acuerdo con lo descrito en cálculos. La fórmula que se utilizó fue la siguiente:

$$Q = (R/S) \times 100$$

Donde:

Q = Migración total en mg/dm²

R = Masa del residuo total en mg

S = Superficie de la muestra ensayada en cm²



Figura 16: Alícuota en plancha de calentamiento.



Figura 17: Alícuota en estufa a 105 °C.



Figura 18: Residuo total en desecador.



Figura 19: Residuo total.

Cuadro 9: Condiciones para los ensayos de migración – condiciones de ensayo

CONDICIONES DE CONTACTO EN USO REAL	SIMULANTE A AGUA DESTILADA	SIMULANTE B ÁCIDO ACÉTICO AL 3% (p/v)	SIMULANTE C ETANOL AL 15% (v/v)	SIMULANTE D n-Heptano (I)
Contacto prolongado (t > 24 h)				
T° < 5 °C	20 °C/48 h	20 °C/48 h	20 °C/48 h	20 °C/30 m
5 °C < T° < 40 °C)	50 °C/24 h	50 °C/24 h	50 °C/24 h	C/30 m
Contacto breve (2 h < t < 24 h)				
T° amb.	40 °C/24 h	40 °C/24 h	40 °C/24 h	20 °C/15 m
Contacto momentáneo (t < 2 h)				
T° amb.	40 °C/2 h	40 °C/2 h	40 °C/2 h	20 °C/15 m
Elaboración				
40 °C < T° < 80 °C	65 °C/2 h	65 °C/2 h	65 °C/2 h	40 °C/30 m
80 °C < T° < 100 °C	100 °C/30 m	100 °C/30 m		50 °C/30 m
T° > 100 °C	120 °C/2 h	120 °C/2 h		65 °C/2 h
Llenado en caliente T° > 70 °C	Llenar a T° ebullición y enfriar a 38 °C.	Llenar a T° ebullición y enfriar a 38 °C.	_____	50 °C/15 m

FUENTE: MERCOSUR (1995)

3.4.2. MIGRACIÓN DEL PLOMO

El método de análisis realizado fue el propuesto por APHA. AWWA. WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Direct Air-Acetylene Flame Method-3111 B.*

a. PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN ESPECTROMÉTRICA

DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS

- Se transfirieron 250 ml de cada muestra por triplicado a un vaso precipitado de tamaño adecuado, según Cuadro 11 (ver Figuras 20 y 21).

- Se adicionaron 5 ml de HNO₃ y se calentaron en plancha hasta desprendimiento de vapores rojizos. Luego se continuó el calentamiento a temperatura controlada hasta asegurarse el desprendimiento del exceso de HNO₃ (estado pastoso).
- Se enfriaron las muestras a temperatura ambiente y se disgregaron las sales con 2.5 ml de HCl.
- Se transfirieron cuantitativamente las muestras digeridas a un matraz de 25 ml y se aforaron con agua destilada.
- Se digesto junto a las muestras un blanco con la cantidad de ácidos y agua destilada utilizados en el análisis de las muestras.

AJUSTE Y CALIBRACIÓN DEL ESPECTRÓMETRO

- Se encendió el espectrómetro y se verificó las presiones de aire y acetileno, ajustando si procede.
- Se verificó que el extractor de gases se encontrara en correcto funcionamiento.
- Se posicionó y encendió la fuente de emisión de líneas atómicas de plomo, esperando que la fuente se estabilice, ver Figura 22.
- Se ajustó la energía de la fuente respecto del detector de acuerdo a las instrucciones descritas en el manual del equipo, ver Anexo 1.
- Se ajustó la longitud de onda principal 283.3 nm y abertura del monocromador de acuerdo a las especificaciones establecidas en el manual del equipo, ver Anexo 1.
- Una vez ajustadas las condiciones del equipo, se calibró el instrumento procediendo como sigue:
 - Se realizó el auto cero aspirando el blanco termino cero de la curva de calibración, (ver Figura 23).
 - Se calibró el espectrómetro empleando los estándares que fueron diluidos (1, 3 y 5 mg/l) a concentraciones próximas al resultado esperado en las muestras (ver Figura 24).
 - Se obtuvieron curvas de calibración con el software WinAAS 3.22.0 con coeficientes de correlación r igual a 0.999, y en Minitab 17 un r de 1.000, siendo el valor exigido por la metodología $r \geq 0.995$ (ver Figura 25 y 26).
 - Se verificó la calibración después de la lectura de cada 6 muestras.

LECTURA DE MUESTRAS

- Se aspiró el blanco y se registró la concentración de plomo en mg/l.
- Se aspiraron las muestras digestadas en estudio (ver Figura 27, 28 y 29), verificando la calibración y la estabilidad del cero, entre lotes de muestra.
- Se aspiró agua destilada entre muestra y muestra para evitar la contaminación cruzada.
- Se registraron las concentraciones de plomo en mg/l con el software WinAAS 3.22.0, restando el valor obtenido del blanco, y luego los resultados fueron corregidos según la dilución realizada en laboratorio. Se utilizó la siguiente ecuación para los cálculos:

$$C = (X - Bco) \times D$$

Donde:

C = Concentración de plomo expresada en mg/l.

X = Lectura de la muestra en mg/l.

Bco = Lectura del blanco.

D = Factor de dilución.



Figura 20: Muestras de celulosa de Chile y Blanco.



Figura 21: Muestras de celulosa de Brasil y Blanco.



Figura 22: Fuente de emisión de líneas atómicas de plomo.

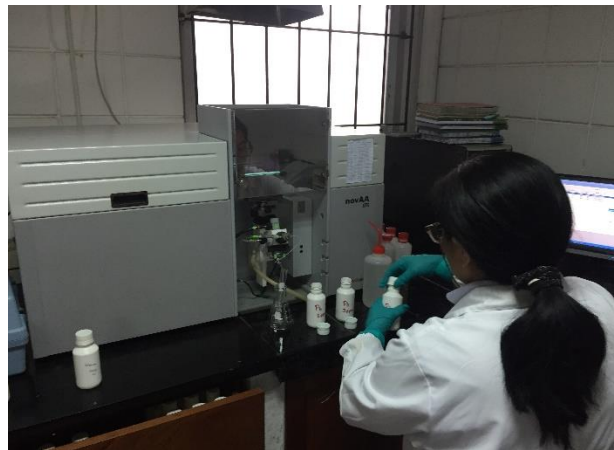


Figura 23: Auto cero de la curva de calibración.



Figura 24: Estándares de calibración.

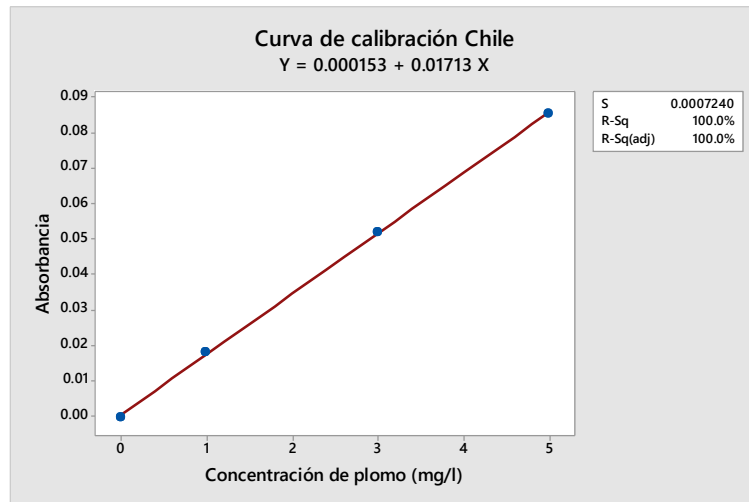


Figura 25: Curva de calibración para muestras de Chile.

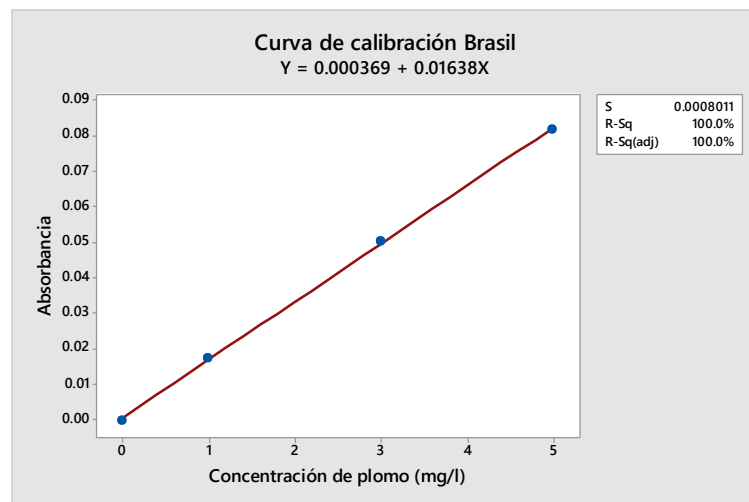


Figura 26: Curva de calibración para muestras de Brasil.

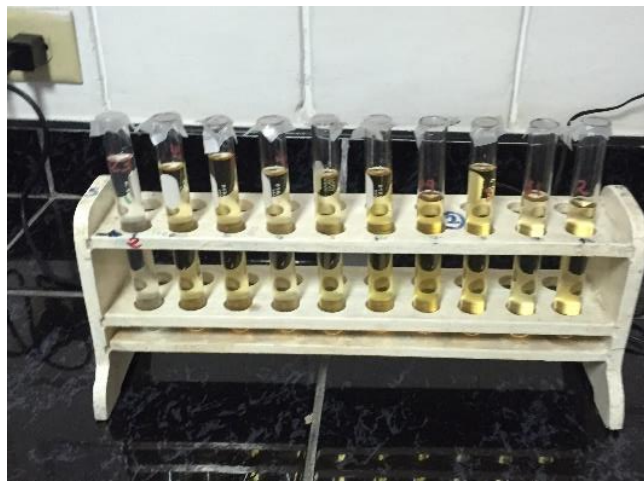


Figura 27: Muestras digeridas de papel de Chile.

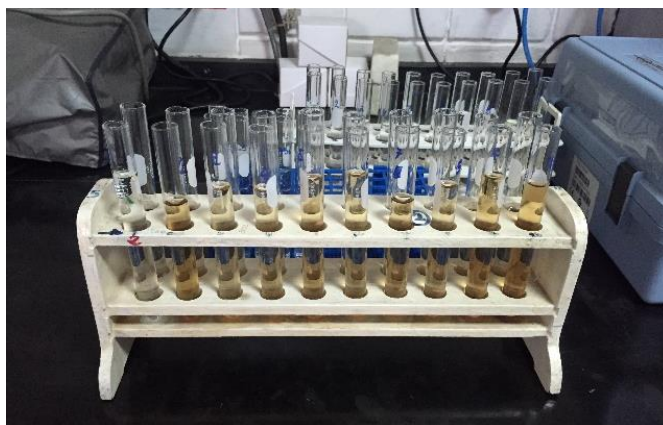


Figura 28: Muestras digeridas de papel de Brasil.

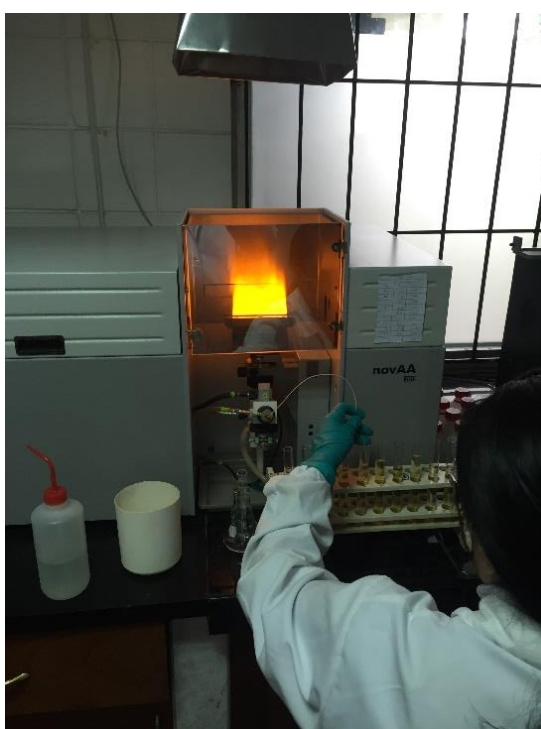


Figura 29: Aspiración de muestras digeridas.

3.5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La investigación realizada esta clasificada como cuantitativa y descriptiva, tanto para los ensayos de migración como para los modelos matemáticos. A continuación, se detalla las características de cada método experimental:

a. MIGRACIÓN TOTAL Y ESPECÍFICA

Objeto de la investigación:

Determinar la migración total y específica del plomo en el simulante A por contacto prolongado con dos envases celulósicos para alimentos.

Hipótesis:

La media de la migración total del contacto entre el envase celulósico con papel de Chile/Brasil y el simulante A es mayor o igual que 8 mg/dm^2 .

La media de la migración específica del plomo por contacto entre el envase celulósico con papel de Chile/Brasil y el simulante A es mayor o igual que 2 mg/l .

Diseño experimental:

Factores de 3×3 (tres muestras con tres repeticiones) y un blanco, se puede ver en los Cuadros 10 y 11, se basó en lo establecido por la Resolución N° 12 sobre ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos del MERCOSUR (1995), sin embargo, se redujo el número de repeticiones por incrementarse el área de contacto (mayor de 600 cm^2).

b. MODELO MATEMÁTICO

Objeto de la investigación:

Estimar un modelo cinético del plomo ($\mu\text{g/l}$) siendo las variables independientes: la migración total (mg/dm^2) y área de contacto (dm^2), para las muestras de envases celulósicos de Chile y Brasil.

Hipótesis:

El modelo matemático es adecuado para realizar pronósticos.

Diseño experimental:

Se realizaron los modelos según los resultados para cada muestra de envase celulósico.

Cuadro 10: Diseño experimental para el análisis de migración total

MATERIA PRIMA	VARIETADES	SELECCIÓN DE MUESTRAS	REPETICIONES	ACONDICIONAMIENTO	DETERMINACION GRAVIMETRICA
Envases celulósicos	Envase de papel de procedencia de Chile	CH1	CH1.1		CH1.1
			CH1.2		CH1.2
			CH1.3		CH1.3
		CH2	CH2.1		CH2.1
			CH2.2		CH2.2
			CH2.3		CH2.3
		CH3	CH3.1		CH3.1
			CH3.2		CH3.2
			CH3.3		CH3.3
	Envase de papel de procedencia de Brasil	BR1	BR1.1		BR1.1
			BR1.2		BR1.2
			BR1.3		BR1.3
		BR2	BR2.1		BR2.1
			BR2.2		BR2.2
			BR2.3		BR2.3
		BR3	BR3.1		BR3.1
			BR3.2		BR3.2
			BR3.3		BR3.3
Controles y parámetros	Recepción de 3 muestras por cada envase	Selección de envases (no contaminadas)	Cada repetición representa 600 cm ² de área	50 ° C 24 horas	Secado y pesado de los residuos

Cuadro 11: Diseño experimental para el análisis de migración del plomo

MATERIA PRIMA	VARIETADES	SELECCIÓN DE MUESTRAS	EXTRACCIÓN	DIGESTIÓN DE MUESTRAS	DETERMINACION ESPECTROMETRICA
Envases celulósicos	Envase de papel de procedencia de Chile	CH1	CH1.1		CH1.1
			CH1.2		CH1.2
			CH1.3		CH1.3
		CH2	CH2.1		CH2.1
			CH2.2		CH2.2
			CH2.3		CH2.3
		CH3	CH3.1		CH3.1
			CH3.2		CH3.2
			CH3.3		CH3.3
	Envase de papel de procedencia de Brasil	BR1	BR1.1		BR1.1
			BR1.2		BR1.2
			BR1.3		BR1.3
		BR2	BR2.1		BR2.1
			BR2.2		BR2.2
			BR2.3		BR2.3
	BR3	BR3.1		BR3.1	
		BR3.2		BR3.2	
		BR3.3		BR3.3	
Controles y parámetros	Recepción de 3 muestras por cada envase	Selección de envases (no contaminadas)	Cada repetición representa 600 cm ² de área/ 50 ° C 24 horas	HCL y HNO ₃ concentrado	Lectura en WinAAS 3.22.0

3.6. DISEÑO ESTADÍSTICO DE LOS EXPERIMENTOS

Si bien esta investigación tuvo como objetivo evaluar la conformidad de los resultados de migración total y específica del plomo con respecto a la legislación de MERCOSUR y ANVISA; y la propuesta de un modelo de cinética del plomo para realizar pronósticos, el análisis estadístico de los datos se realizó con el software SPSS Versión 23, para los siguientes estadísticos:

- Para determinar si se cumplieron los límites de migración total y específica según las especificaciones del MERCOSUR y ANVISA, las pruebas de hipótesis para las medias de las migraciones de la población se estimaron con el estadístico de *t* de *Student* para un tamaño de muestra menor a 30 y con un nivel de significancia de 1 por ciento ($\alpha = 0.01$).
- Para el modelo matemático se utilizó la técnica de regresión lineal múltiple, se consideró las variables independientes: migración total (mg/dm^2) y área de contacto (dm^2); y la variable dependiente migración específica ($\mu\text{g}/\text{l}$) del plomo. Se realizó primero el análisis estadístico descriptivo de las variables mediante: diagrama de cajas, matriz de dispersión e histogramas de frecuencia; segundo, se calculó los coeficientes de *Pearson* y *Spearman*, para determinar la correlación y asociación lineal entre las variables; luego se estimó los coeficientes de los modelos y la bondad de ajuste; y finalmente se analizó la significancia de los coeficientes y se calculó el R^2 para determinar si el modelo es adecuado para realizar pronósticos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. MIGRACIÓN TOTAL

Cuadro 12: Resultados de Migración Total de las muestras de Chile

MUESTRA	REPETICIÓN	R1 (mg)	R2 (mg)	R3 (mg)	S (dm ²)	Q (mg/dm ²)
Chile	CH1.1	38.20	0.40	37.80	7.95	4.75
Chile	CH1.2	4.50	0.40	4.10	4.86	0.84
Chile	CH1.3	9.60	0.40	9.20	5.74	1.60
Chile	CH2.1	46.10	0.40	45.70	6.63	6.89
Chile	CH2.2	40.30	0.40	39.90	6.63	6.02
Chile	CH2.3	26.40	0.40	26.00	5.74	4.53
Chile	CH3.1	38.22	0.40	37.82	6.18	6.12
Chile	CH3.2	48.60	0.40	48.20	7.51	6.42
Chile	CH3.3	50.40	0.40	50.00	7.51	6.66

R1: Peso luego del secado.

R2: Peso del blanco.

R3: Peso neto sin blanco.

S: Área de contacto.

Q: Migración Total.

Del Cuadro 12 se pueden apreciar que los resultados obtenidos para la migración total de las muestras de envases celulósicos con papel de procedencia de Chile fueron entre 0.84-6.89 mg/dm², dando una media de 4.87 mg/dm². Si bien estos resultados presentan un valor (la repetición CH1.2) que su área de contacto fue muy menor a los 6 dm² establecido por MERCOSUR (4.86 dm²), se consideró incluirlo en los resultados porque la media de las áreas fue superior a lo establecido (6.53 dm²). Según Castle *et al.* (1996) obtuvo resultados de migración total para sus muestras 28 y 29, similares a las nuestras por tipo de material y uso previsto (ver Cuadros 1 y 2), valores de 9 y 4 mg/dm² respectivamente. Comparando resultados con los nuestros, el primer valor es superior al nuestro porque las condiciones de

extracción (95 °C por 24 horas) fueron de mayor temperatura, mientras que el segundo valor se aproxima al nuestro. Otros factores se consideraron despreciables por su proximidad, por ejemplo, sus valores de gramaje (510,770 mg/dm²) y los nuestros (800 mg/dm²). Los resultados de INTI 2015 y 2016 (ver Anexos 2 y 4), presentaron resultados de migración total de 1.1 y 1.8 mg/dm² respectivamente, para muestras de gramaje de 800 mg/dm² y bajo las mismas condiciones de extracción que nuestra investigación (50 °C por 24 horas). Esta diferencia puede deberse a la menor cantidad de simulante utilizado para la extracción por repetición, que según el código alimentario argentino establece 100 ml al igual que MERCOSUR.

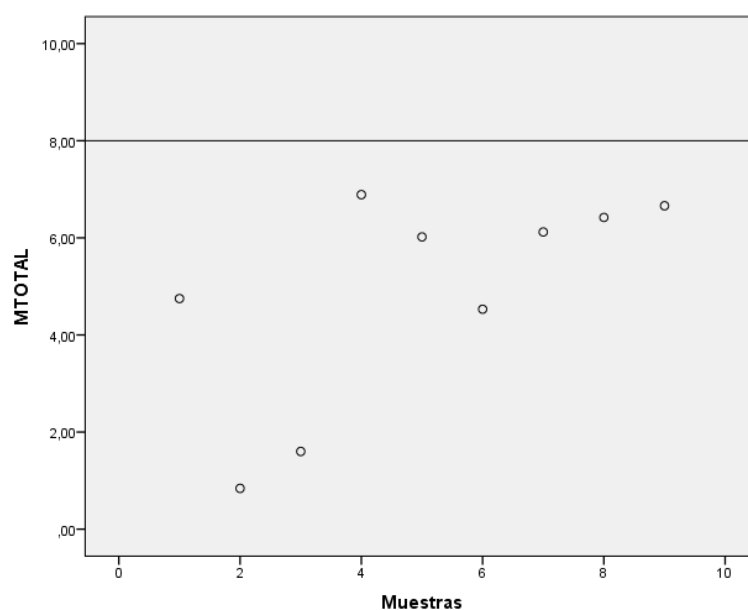


Figura 30: Resultados de Migración Total (mg/dm²) de las muestras de Chile vs. el límite establecido por MERCOSUR (8 mg/dm²).

Los resultados de migración total de las muestras de envase celulósico con papel de procedencia de Chile no sobrepasaron lo establecido como límite por MERCOSUR (8 mg/dm²), lo cual se puede apreciar en la Figura 30. Del análisis estadístico en SPSS V.23 para una distribución de *t* de *Student* y tamaño de muestra menor a 30, se concluye que para un nivel de significancia de 1 por ciento (α : 0.01) existe evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula sobre una media de la migración total del contacto entre el envase celulósico con papel de Chile y el simulante A mayor o igual a 8 mg/dm², ver detalle en Anexo 6.

Cuadro 13: Resultados de Migración Total de las muestras de Brasil

MUESTRA	REPETICIÓN	R1 (mg)	R2 (mg)	R3 (mg)	S (dm²)	Q (mg/dm²)
Brasil	BR1.1	89.60	0.40	89.20	7.07	12.62
Brasil	BR1.2	111.90	0.40	111.50	7.51	14.85
Brasil	BR1.3	148.90	0.40	148.50	7.95	18.68
Brasil	BR2.1	77.80	0.40	77.40	7.07	10.95
Brasil	BR2.2	132.80	0.40	132.40	7.51	17.63
Brasil	BR2.3	178.20	0.40	177.80	8.39	21.19
Brasil	BR3.1	109.90	0.40	109.50	7.51	14.58
Brasil	BR3.2	205.90	0.40	205.50	8.84	23.25
Brasil	BR3.3	134.50	0.40	134.10	7.51	17.86

R1: Peso luego del secado.

R2: Peso del blanco.

R3: Peso neto sin blanco.

S: Área de contacto.

Q: Migración Total.

Del Cuadro 13 se pueden apreciar que los resultados obtenidos para la migración total de las muestras de envases celulósicos con papel de procedencia de Brasil fueron entre 10.95-23.35 mg/dm², dando una media de 16.85 mg/dm². Todas las repeticiones presentaron áreas de contacto mayor que lo establecido por MERCOSUR (6 dm²), siendo la media de 7.71 dm², se consideró mantener los resultados para discutirlos con respecto a la menor área de contacto obtenida por las muestras de Chile (6.53 dm²). Comparando con los resultados de Castle *et al.* (1996) para sus muestras 28 y 29 (9 y 4 mg/dm² respectivamente), nuestros resultados de migración total fueron superiores debido a la mayor estructura de nuestras muestras (3 pliegos de 700 mg/dm²), que si bien el autor no lo especifica se estima por los valores de migración. Estos resultados superiores en área de contacto y migración total se deben a la mayor concentración de migrantes de todos los pliegos de la estructura, e inclusive, de la capa de adhesivo. Lawson, citado por Correa (1996), en su estudio reveló que el sistema adhesivo respondía por cerca del 60 por ciento del potencial de migración de la muestra del laminado. Por ello una estructura de 3 pliegos requiere de mayor aplicación de adhesivo que otra de menor estructura, además otro factor importante es el espesor del material en contacto con el alimento, según Crosby (1981) en el Cuadro 6 se muestran los resultados de concentración de VCM (monómero de cloruro de vinilo) en varias partes de

una botella de PVC (Figura 6), se observa una correlación entre el espesor del polímero y el contenido del monómero.

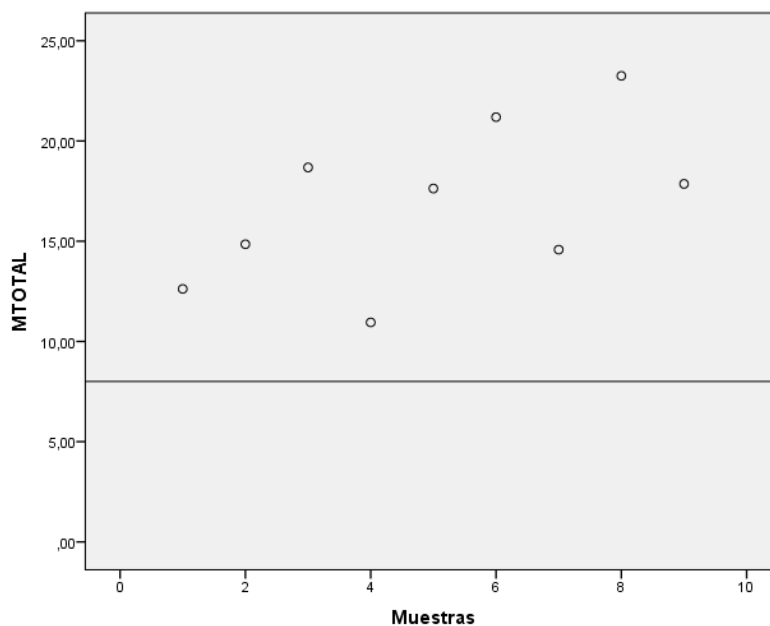


Figura 31: Resultados de Migración Total (mg/dm^2) de las muestras de Brasil vs. El límite establecido por MERCOSUR ($8 \text{ mg}/\text{dm}^2$)

Los resultados de migración total de las muestras de envase celulósico con papel de procedencia de Brasil sobrepasaron lo establecido como límite por MERCOSUR ($8 \text{ mg}/\text{dm}^2$), lo cual se puede apreciar en la Figura 31. Comparando con nuestros resultados de las muestras de Chile ($4.86 \text{ mg}/\text{dm}^2$) la migración total se incrementó en $11.99 \text{ mg}/\text{dm}^2$, lo cual representa casi 2.5 veces su valor, esto por la mayor estructura del envase. Entonces podemos recomendar que los límites de migración total no pueden ser fijos tal como lo establece MERCOSUR, se deberían establecer valores específicos por estructuras y según sus relaciones con agentes químicos peligrosos como los metales pesados. Según Correa (1996) la FDA de los Estados Unidos establece límites de migración total variables y dependen del tipo de material, de la aplicación y de las condiciones de uso final, lo cual confirma nuestra apreciación. Según el análisis estadístico en SPSS V.23 para una distribución de *t* de Student y tamaño de muestra menor a 30, se concluye que para un nivel de significancia de 1 por ciento ($\alpha: 0.01$) existe evidencia estadística para aceptar la hipótesis

nula sobre una media de la migración total del contacto entre el envase celulósico con papel de Brasil y el simulante A mayor o igual a 8 mg/dm^2 , ver detalle en Anexo 7.

4.2. OBSERVACIONES A LA METODOLOGÍA DE LA MIGRACIÓN TOTAL

En la elección de las características del simulante A, se utilizó agua grado reactivo para análisis clase II que lo establece APHA (2005), por ser la más apropiada para realizar análisis por presentar menos interferencias durante el análisis espectrométrico de absorción atómica. Castle *et al.* (1996) para su estudio en la determinación de metales pesados por ICP-MS la utilizó. Cabe mencionar que lo establecido por la Resolución N°12/95 del Ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos del MERCOSUR (Anexo 12), es utilizar como simulante el agua destilada y desmineralizada. Es discutible la elección de este tipo de agua desde el enfoque del poder extractivo que éste simula de los alimentos, pudiendo ser diferente que el logrado con el agua destilada y desmineralizada, sin embargo, para fines del presente estudio se decidió utilizar el agua clase II por buscar resultados más confiables desde el punto de vista del método.

En el diseño experimental se consideró por triplicado los análisis para cada muestra de envase celulósico, siendo lo establecido por la Resolución N°12/95 del Ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos del MERCOSUR (Anexo 12) hacerlo por cuadruplicado, este cambio se decidió porque Castle *et al.* (1996) lo realizó en esa cantidad a pesar que sólo tomó muestras de 10 g que para algunas muestras representaron áreas menores a 6 dm^2 que es lo establecido por MERCOSUR, además de la justificación técnica se debió al limitado recurso económico de la presente investigación.

Se utilizó 22 dispositivos de fijación para los vasos de vidrio de un área de contacto de 44.18 cm^2 cada uno, haciendo un total de 9.72 dm^2 por repetición de extracción. Se sobredimensionó el ensayo porque la celulosa no es impermeable al simulante A y los resultados se verían afectados por el gramaje y cantidad de pliegos del envase. La cantidad de simulante utilizado por repetición fue de 600 ml, valor superior al establecido por la Resolución N°12/95 del Ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos

del MERCOSUR (Anexo 12) que es de 100 ml, esto debido a que el simulante distribuido en los 22 vasos era absorbido por las muestras y en su mayoría evaporado.

Para evitar la pérdida de simulante se utilizó abrazaderas en todos los dispositivos de fijación como se muestra en la Figura 12, no siendo considerados éstos en la Resolución N° 12/95 del Ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos del MERCOSUR (Anexo 12), esto puede variar según el diseño del equipo de fijación. Según Crosby (1981) otra propiedad particular importante de los materiales en contacto con alimentos para la industria alimentaria incluye la transparencia y permeabilidad (o sin permeabilidad dependiendo del producto) del vapor de agua y otros gases como el dióxido de carbono, oxígeno o nitrógeno; para nuestra investigación la permeabilidad de los pliegos de celulosa de los envases fue un factor negativo para los ensayos de migración por la pérdida del simulante. Ésta última depende de la cantidad de pliegos y su respectivo gramaje, siendo la muestra de Chile de una estructura (2 pliegos de 80 y 90 g/m²) menor que la de Brasil (3 pliegos de 70 g/m²), obtuvo un área de contacto menor (4.86-7.95 dm²) para las repeticiones (7.07-8.84 dm²) respectivamente (ver Cuadros 12 y 13). Según Crosby (1981), generalmente no solo un material posee todas las propiedades deseadas para el envasado de un alimento, por ello se utilizan otros materiales como copolímeros, laminados constituidos por dos o más pliegos de diferentes polímeros (de diferentes propiedades), todos unidos en un solo envase.

Luego de transcurrir el tiempo de acondicionamiento de las muestras, se retiraron los dispositivos de la estufa y se invirtieron a la posición normal para luego dejarlos escurrir el tiempo necesario hasta recuperar lo máximo de simulante, ver Figura 14. El volumen recuperado del extracto obtenido para todas las muestras varió de 200-250 ml, valor óptimo para los ensayos de migración específica por espectrometría de absorción atómica establecido por la APHA (2005), lo cual reconfirma nuestra propuesta de volumen de simulante A para los ensayos de migración total de 600 ml por repetición. Las alícuotas se evaporaron en una plancha de calentamiento hasta aproximadamente 5 ml que luego fueron evaporados totalmente en una estufa a aproximadamente 105 °C (ver Figuras 16 y 17). Se dejaron enfriar los vasos de vidrio en un desecador por 18 horas y luego se pesaron los residuos en una balanza analítica con precisión de 0.1 mg, Figuras 18 y 19. Esta práctica fue propuesta a pesar de no ser establecida por MERCOSUR debido a que los residuos son muy higroscópicos, por ello se acondicionaron éstos en un desecador, el cual presenta sílica gel

como controlador de humedad. Luego de cada cambio de muestra se secó la silica en estufa para liberar la humedad absorbida. Según Crosby (1981) como la determinación de la migración total requiere de mediciones pequeñas del peso, es importante controlar las variaciones de humedad del entorno, por ello recomienda utilizar un desecador a 50 por ciento de HR midiendo el peso a intervalos de 24 horas hasta que la variación no sea mayor de 1 mg.

4.3. MIGRACIÓN ESPECÍFICA DEL PLOMO

Cuadro 14: Resultados de Migración Específica del plomo en las muestras de Chile

MUESTRA	REPETICIÓN	X1 (mg/l)	Blanco (mg/l)	X2 (mg/l)	D	C (mg/l)
Chile	CH1.1	0.1352	0.1021	0.0331	0.1	0.0033
Chile	CH1.2	0.1225	0.1021	0.0204	0.1	0.0020
Chile	CH1.3	0.1338	0.1021	0.0317	0.1	0.0032
Chile	CH2.1	0.2027	0.1021	0.1006	0.1	0.0101
Chile	CH2.2	0.1552	0.1021	0.0531	0.1	0.0053
Chile	CH2.3	0.1298	0.1021	0.0277	0.1	0.0028
Chile	CH3.1	0.1847	0.1021	0.0826	0.1	0.0083
Chile	CH3.2	0.1906	0.1021	0.0885	0.1	0.0089
Chile	CH3.3	0.2311	0.1021	0.1290	0.1	0.0129

X1: Lectura espectrométrica de la muestra.

X2: Lectura espectrométrica de la muestra sin blanco.

D: Factor de dilución de la muestra.

C: Migración específica.

Del Cuadro 14 se pueden apreciar que los resultados obtenidos de migración específica del plomo para las muestras de Chile se encontraron entre 0.0020-0.0129 mg/l, siendo la media (0.0063 mg/l) muy por debajo del límite establecido por ANVISA Brasil (2 mg/l), lo cual se puede visualizar en la Figura 32.

Todos los resultados del contenido de plomo en las muestras (X1) y blanco fueron superiores al límite de detección establecido por el método de espectrometría de absorción atómica en flama para plomo (0.01 mg/l), siendo en condiciones normales el error relativo del análisis

de absorción en flama entre 1 y 2 por ciento. Según Skoog *et al.* (2000), el método de espectrometría de absorción atómica en flama es más sensible para plomo que el de emisión, esto debido a que la cantidad de átomos no excitados en una flama típica supera a los excitados por un factor de 10^3 a 10^{10} , siendo ésta la base para su estimación.

Cuadro 15: Resultados de Migración Específica del plomo en las muestras de Brasil

MUESTRA	REPETICIÓN	X1 (mg/l)	Blanco (mg/l)	X2 (mg/l)	D	C (mg/l)
Brasil	BR1.1	0.0365	0.0272	0.0093	0.40	0.0037
Brasil	BR1.2	0.0505	0.0272	0.0233	0.40	0.0093
Brasil	BR1.3	0.0602	0.0272	0.0330	0.40	0.0132
Brasil	BR2.1	0.0423	0.0272	0.0151	0.40	0.0060
Brasil	BR2.2	0.0404	0.0272	0.0132	0.40	0.0053
Brasil	BR2.3	0.0643	0.0272	0.0371	0.40	0.0148
Brasil	BR3.1	0.0485	0.0272	0.0213	0.40	0.0085
Brasil	BR3.2	0.0700	0.0272	0.0428	0.40	0.0171
Brasil	BR3.3	0.0509	0.0272	0.0237	0.40	0.0095

X1: Lectura espectrométrica de la muestra.

X2: Lectura espectrométrica de la muestra sin blanco.

D: Factor de dilución de la muestra.

C: Migración específica.

Del Cuadro 15 se pueden apreciar que los resultados obtenidos de migración específica del plomo para las muestras de Brasil se encontraron entre 0.0037-0.0171 mg/l, siendo la media (0.0097 mg/l) muy por debajo del límite establecido por ANVISA Brasil (2 mg/l), lo cual se puede visualizar en la Figura 33.

Comparando nuestros resultados con los de INTI 2015 y 2016 (Anexos 3 y 5), los cuales fueron menores a 0.0030 mg/l, presentaron valores superiores posiblemente por el mayor volumen de simulante utilizado en nuestros ensayos (600 ml/repetición) versus lo establecido por MERCOSUR (100 ml/repetición), sin embargo ambos estuvieron muy por debajo del límite establecido por ANVISA Brasil lo cual genera confianza al utilizar la celulosa como material en contacto con alimentos de pH neutro con respecto a la migración del plomo.

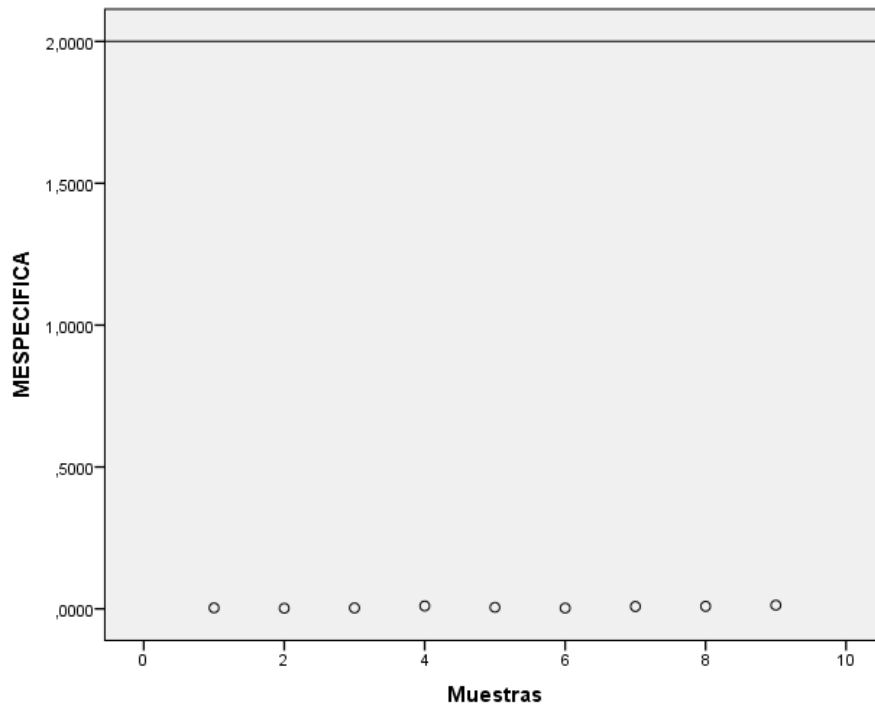


Figura 32: Resultados de Migración Específica de plomo (mg/l) de las muestras de Chile vs. El límite establecido por ANVISA Brasil (2 mg/l).

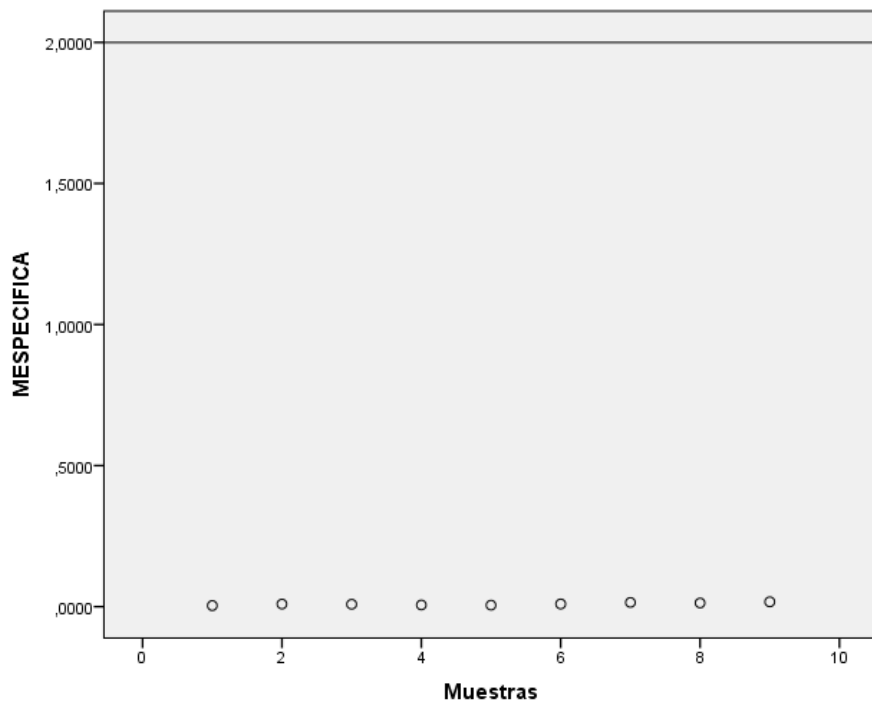


Figura 33: Resultados de Migración Específica de plomo (mg/l) de las muestras de Brasil vs. El límite establecido por ANVISA Brasil (2 mg/l).

Según el análisis estadístico en SPSS V.23 para una distribución de *t* de *Student* y tamaño de muestra menor a 30, se concluye que para un nivel de significancia de 1 por ciento (α : 0.01) existe evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula sobre una media de la migración específica del plomo por contacto entre los envases celulósicos con papel de Chile-Brasil y el simulante A mayor o igual a 2 mg/l, ver detalle en Anexos 8 y 9.

De nuestros resultados de migración específica del plomo podemos comentar que, si bien fueron valores muy por debajo del límite establecido por ANVISA, no dejan de ser de interés para los investigadores por la acumulación del plomo en el cuerpo humano y sus efectos tóxicos a bajas concentraciones (ver Figura 5 sobre el modelo biológico del plomo). Existen muchos estudios sobre los efectos del plomo en adultos y niños (ver Figura 4 sobre Plombemia), los cuales coinciden que se debe eliminar en lugar de pensar reducir el riesgo a la exposición de este agente químico, porque se presentan efectos a la salud con tan sólo 10 μg de plomo/dl de sangre. Siendo la celulosa un polímero natural de amplio uso en la industria, la transformación en envases para contacto directo con alimentos no está libre de la exposición al plomo, por ello es necesario un control durante la producción y distribución.

Con el creciente uso de fibras celulósicas provenientes del material reciclado en la fabricación de envases comerciales, inclusive de aquellas destinadas a entrar en contacto directo con alimentos, existe la preocupación por el riesgo de migración de componentes tóxicos para los alimentos (Binderup *et al.*, 2002; García-Gómez *et al.*, 2004; Triantafyllou *et al.*, 2002, 2007). El material recuperado varía en el origen y puede incluir papeles y cartones conteniendo tintas de impresión, adhesivos, ceras, blanqueadores fluorescentes, colorantes, entre otros aditivos (Binderup *et al.*, 2002; Triantafyllou *et al.*, 2007). Los contaminantes que han sido encontrados frecuentemente en materiales celulósicos reciclados incluyen dioxinas y furanos, ftalatos, hidrocarburos policíclicos aromáticos y elementos potencialmente tóxicos (Triantafyllou *et al.*, 2002). También como consecuencia de las precarias condiciones de almacenamiento del envase postconsumo y del uso inadecuado de envases por el consumidor, antes de su aprovechamiento para el reciclado, es posible que estos envases contengan sustancias potencialmente tóxicas.

La determinación de elementos potencialmente tóxicos en envases celulósicos destinados a entrar en contacto con alimentos es poco explorada en la literatura, comparada con los

análisis de envases plásticos, tales como, polietileno, polipropileno y poliestireno, los cuales son ampliamente empleados en el envasado de alimentos (Skrzydłowska *et al.*, 2002).

Según Crosby (1981) uno de los principales requerimientos intrínsecos de los materiales en contacto con alimentos es estar libre de tóxicos en su composición. Frawley, citado por Crosby (1981) realizó un estudio para estimar las concentraciones límite de ciertos químicos que presentaron efectos tóxicos crónicos, para ello tabulo los resultados de publicaciones de 2 años, logrando identificar 220 químicos los cuales los clasificó en (a) metales pesados y pesticidas, y (b) otros compuestos, los resultados se presentan en el Cuadro 7. Si bien el autor no especifica los químicos, ésta nos permite visualizar la proporción de intoxicaciones crónicas ocasionadas por exposición a metales pesados (plomo) a concentraciones menores de 100 ppm. Frawley en su estudio también estimó que generalmente un químico utilizado en los materiales en contacto con alimentos es inocuo en cantidades menores a 0.1 ppm (como migración) en la dieta y 0.2 por ciento con respecto al material del envase. Su estudio lo realizó en muestras de papel comercial a las cuales les adicionó concentraciones conocidas de una resina, las cuales fueron luego utilizadas para envasar 24 diferentes tipos de alimentos, para luego acondicionarlas a varias temperaturas y tiempos para finalmente medir la migración específica, los resultados promedio se muestran en el Cuadro 8.

Castle *et al.* (1996) realizó un estudio de la composición de 32 muestras de envases con material celulósico, la técnica que utilizó para la determinación de elementos inorgánicos fue por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). De los resultados obtenidos (ver Cuadro 3) se tiene la presencia de plomo en nueve muestras con valores por encima del límite de determinación de 0.1 mg/kg y dos muestras (24 y 28) que exceden el límite de composición (6.6 y 5.9 mg/kg respectivamente) establecido en Finlandia (3 mg/kg).

De Souza Medeiros (2009) en su estudio sobre el desarrollo de métodos analíticos para la determinación de As, Cd, Cr, Hg y Pb, en envases celulósicos para alimentos por espectrometría de absorción atómica con atomización en horno de grafito y muestra directa de sólidos (SS-GF-AAS), analizó 8 muestras de envases celulósicos comerciales del Brasil obteniendo concentraciones de plomo entre 0.14-6.60 mg/kg según Cuadro 5.

Cioban (2015) realizó un estudio sobre la distribución de metales pesados en papeles para envases en contacto con alimentos en siete muestras, mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica por flama (FAAS). Los resultados de plomo estuvieron entre 0.75-9.84 mg/kg donde esta variación se debió a la presencia de aditivos utilizados en la fabricación de papel, siendo los papeles impresos y/o con barnices los que presentaron mayor concentración de metales pesados.

De los estudios realizados por los autores mencionados anteriormente se llega a la conclusión que la celulosa utilizada como material en contacto con alimentos presenta cantidades relevantes de metales pesados, siendo el plomo uno de los elementos que se encuentra en mayor concentración, por ello Castle *et al.* (1996) recomienda realizar monitoreos del plomo como control de la inocuidad de los envases celulósicos en contacto con alimentos. García-Gómez *et al.* (2002,2004) afirma en sus estudios que los aditivos incorporados durante la fabricación de envase, y el creciente uso de fibras recicladas constituyen las principales fuentes de posibles contaminaciones de los alimentos provenientes del material de los envases. De esta forma, envases celulósicos en contacto directo con alimentos deben de cumplir los criterios de control de calidad establecidos en legislaciones específicas.

La presencia de trazas de elementos potencialmente tóxicos en envases celulósicos para alimentos es un problema que está relacionado con la calidad final de los alimentos comercializados, pues estos elementos pueden migrar para el alimento en cantidades superiores a los límites de migración total o específica, representando un riesgo para la salud. Las principales fuentes de elementos tóxicos en los envases son los aditivos utilizados en la fabricación, el tipo de pulpa, el agua del proceso, los equipos del proceso productivo y el uso de fibras recicladas en la fabricación de los envases (Simon *et al.*, 1977; Skrzydlewska *et al.*, 2002; Triantafyllou *et al.*, 2002).

4.4. MODELO DE CINÉTICA DE MIGRACIÓN DEL PLOMO

Cuadro 16: Resultados del ajuste de regresión lineal múltiple de las muestras de Chile

MUESTRA	REPETICIÓN	X2 (dm ²)	X1 (mg/dm ²)	Y (µg/l)	MODELO DE CHILE
Chile	CH1.1	7.95	4.75	3.30	$Y = 0.113 + 1.386X1 - 0.085X2$ <p>De los datos se obtuvo que R² es 0.6154, por ello se determina que el modelo NO es adecuado para realizar pronósticos.</p>
Chile	CH1.2	4.86	0.84	2.00	
Chile	CH1.3	5.74	1.60	3.20	
Chile	CH2.1	6.63	6.89	10.10	
Chile	CH2.2	6.63	6.02	5.30	
Chile	CH2.3	5.74	4.53	2.80	
Chile	CH3.1	6.18	6.12	8.30	
Chile	CH3.2	7.51	6.42	8.90	
Chile	CH3.3	7.51	6.66	12.90	

Y: Variable dependiente, migración específica.

X1: Variable independiente, migración total.

X2: Variable independiente, área de contacto.

R²: Estadístico de regresión.

En el Cuadro 16 se pueden apreciar los resultados obtenidos de migración total y migración específica del plomo en nuestras muestras de Chile, se realizó un análisis de regresión lineal múltiple, siendo las variables independientes migración total y área de contacto, y la variable dependiente la migración específica del plomo. Se utilizó este método estadístico porque existe relación lineal entre las variables en estudio, siendo la transferencia de masa de la migración específica considerada parte de la migración total, además el área de contacto contribuye a un mejor ajuste del modelo. Según Briston y Katan, citado por Crosby (1981), la naturaleza de la fase de contacto polímero/alimento o simulante influencia tanto al coeficiente de difusión como al coeficiente de partición. En este aspecto, el autor clasificó el potencial de migración en tres tipos básicos (ver Figura 3), siendo nuestro caso de clase III o controlada por el alimento o simulante.

De la Figura 3 se puede observar una aproximada relación lineal entre la migración y el tiempo al final de la curva, lo cual refuerza nuestra propuesta del modelo lineal para tiempo prolongado. García-Gómez (2003) realizó ensayos sobre la transferencia del cadmio desde

pulpa virgen de papel hacia un simulante acuoso neutro, sus resultados demostraron que para periodos de tiempo prolongado la temperatura no es un factor importante después de tres horas de contacto, obteniendo menos del 20 por ciento de migración del analito. Entonces podemos asegurar que la temperatura en nuestro modelo no interfiere en los resultados, a pesar que se mantuvo constante durante los ensayos (50 °C). Otro factor que soporta nuestro modelo lineal es el tiempo prolongado (24 horas), siendo que García-Gómez (2002) demostró que el mayor porcentaje de migración ocurre en las primeras tres horas de contacto, por ello pasado este tiempo la transferencia de masa pasa de un modelo exponencial a uno lineal.

Cuadro 17: Estadísticos descriptivos de los datos de las variables para el modelo de Chile

Estadísticos descriptivos					
	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación estándar
MECHILE	9	2,00	12,90	6,3111	3,85858
MTCHILE	9	,84	6,89	4,8700	2,22587
AREA	9	4,86	7,95	6,5278	1,00727
N válido (por lista)	9				

En el Cuadro 17 se presentan los principales estadísticos de los datos del modelo cinético de la muestra de Chile. Del análisis estadístico de regresión lineal múltiple (ver Anexo 10) la variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Chile) con respecto a la variable independiente (Migración total en la muestra de Chile) presenta relación lineal moderada, y con respecto a la variable independiente (Área) no presenta relación lineal. Esto se refuerza con los estadísticos de *Pearson* (0.784/0.538) y *Spearman* (0.967/0.675), ver Cuadros estadísticos en Anexo 10, donde no se presenta relación ni asociación lineal entre la variable dependiente y el área de contacto, esto también se puede observar en la Figura 34.

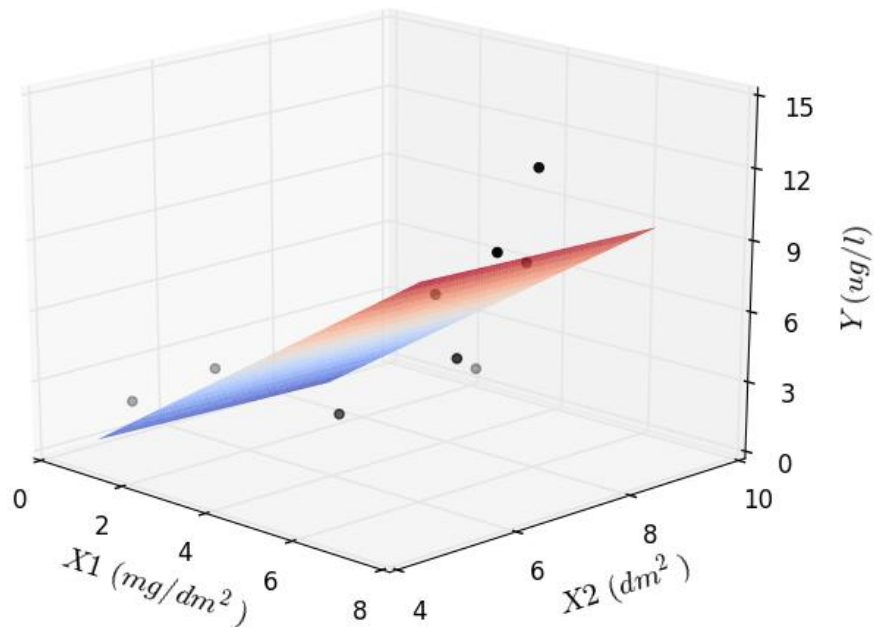


Figura 34: Modelo de la cinética de migración del plomo ($\mu\text{g/l}$) con respecto al área (dm^2) y migración total (mg/dm^2) de las muestras de Chile.

Del modelo cinético propuesto ($Y = 0.113 + 1.386X_1 - 0.085X_2$) para Chile se obtuvo que los residuos presentan distribución normal y se encuentran incorrelacionados, además existe un valor influyente (por un *Cook's Distance* de 1.46) y existe moderada correlación de multicolinealidad ($1 < \text{VIF} < 5$), para mayor detalle ver Anexo 10. Para la prueba de significancia de los coeficientes del modelo se obtuvieron p valores de 0.065 y 0.952, para X_1 y X_2 , no rechazándose la hipótesis nula para un alfa de 0.05 lo cual implica que el modelo no es significativo. Por último, para determinar si el modelo es adecuado estadísticamente para realizar pronósticos se calculó el coeficiente de correlación R^2 , se obtuvo el SCT (119.109) y se calculó la sumatoria de los residuos eliminados al cuadrado (45.809) dando un R^2 de 0.6154, por ello se determina que el modelo no es adecuado para realizar pronósticos.

Cuadro 18: Resultados del ajuste de regresión lineal múltiple de las muestras de Brasil

MUESTRA	REPETICIÓN	X2 (dm ²)	X1 (mg/dm ²)	Y (µg/l)	MODELO DE BRASIL
Brasil	BR1.1	7.07	12.62	3.70	$Y = -55.864 - 0.304X1 + 9.173X2$ De los datos se obtuvo que R ² es 0.8991, por ello se determina que el modelo es adecuado para realizar pronósticos.
Brasil	BR1.2	7.51	14.85	9.30	
Brasil	BR1.3	7.95	18.68	13.20	
Brasil	BR2.1	7.07	10.95	6.00	
Brasil	BR2.2	7.51	17.63	5.30	
Brasil	BR2.3	8.39	21.19	14.80	
Brasil	BR3.1	7.51	14.58	8.50	
Brasil	BR3.2	8.84	23.25	17.10	
Brasil	BR3.3	7.51	17.86	9.50	

Y: Variable dependiente, migración específica.

X1: Variable independiente, migración total.

X2: Variable independiente, área de contacto.

R²: Estadístico de regresión.

En el Cuadro 18 se pueden apreciar los resultados obtenidos de migración total y migración específica del plomo en nuestras muestras de Brasil, se realizó un análisis de regresión lineal múltiple, siendo las variables independientes migración total y área de contacto, y la variable dependiente la migración específica del plomo.

Cuadro 19: Estadísticos descriptivos de los datos de las variables para el modelo de Brasil

Estadísticos descriptivos

	N	Mínimo	Máximo	Media	Desviación estándar
MEBRASIL	9	3,70	17,10	9,7111	4,52367
MTBRASIL	9	10,95	23,25	16,8456	3,97851
AREA	9	7,07	8,84	7,7067	,58907
N válido (por lista)	9				

En el Cuadro 19 se presentan los principales estadísticos de los datos del modelo cinético de la muestra de Brasil. Del análisis estadístico de regresión lineal múltiple (ver Anexo 11) la variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Brasil) con respecto a las variables independientes (Migración total en la muestra de Brasil y Área) presentan

relación lineal. Esto se refuerza con los estadísticos de *Pearson* (0.854 /0.944) y *Spearman* (0.867 /0.901), ver Cuadros estadísticos en Anexo 11, donde se presenta relación y asociación lineal entre las variables, esto también se puede observar en la Figura 35.

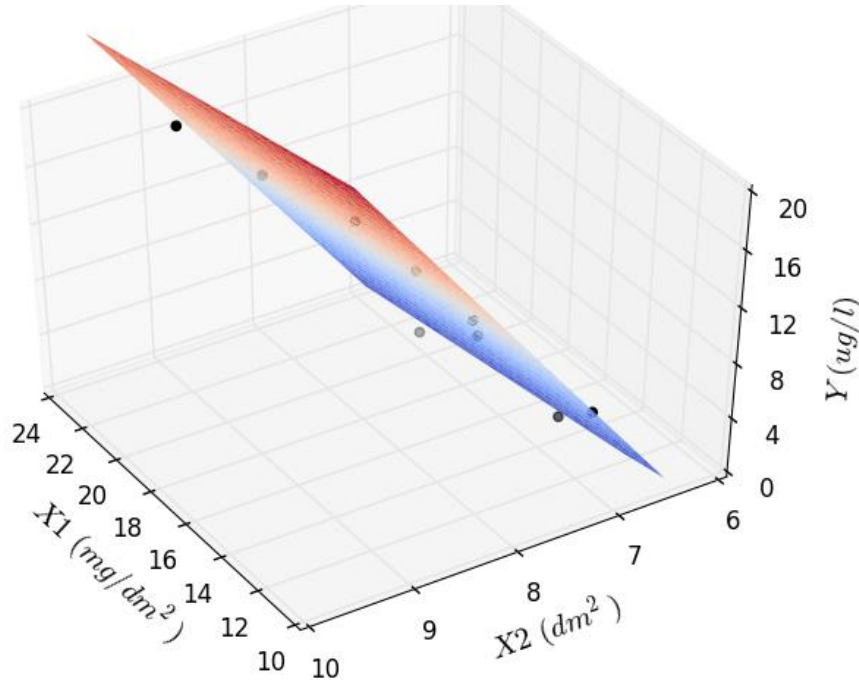


Figura 35: Modelo de la cinética de migración del plomo ($\mu\text{g/l}$) con respecto al área (dm^2) y migración total (mg/dm^2) de las muestras de Brasil

Del modelo cinético propuesto ($Y = -55.864 - 0.304X_1 + 9.173X_2$) para Brasil se obtuvo que los residuos presentan distribución normal y se encuentran incorrelacionados, además no existen valores influyentes y existe alta correlación de multicolinealidad ($5 < \text{VIF}$), para mayor detalle ver Anexo 11. Para la prueba de significancia de los coeficientes del modelo se obtuvieron p valores de 0.505 y 0.019, para X_1 y X_2 , sólo rechazándose la hipótesis nula para el coeficiente X_2 con un alfa de 0.05 lo cual implica que el modelo es significativo. Por último, para determinar si el modelo es adecuado estadísticamente para realizar pronósticos se calculó el coeficiente de correlación R^2 , se obtuvo el SCT (163,709) y se calculó la sumatoria de los residuos eliminados al cuadrado (16.514) dando un R^2 de 0.8991.

García-Gómez (2003) estimó un modelo cinético del cadmio en celulosa virgen a través de agua de pH neutro, obtuvo un R^2 de 0.89, concluyendo que su modelo permite realizar pronósticos. Entonces también podemos concluir que nuestro modelo cinético es adecuado para realizar pronósticos, el cual permite a los consumidores estimar las concentraciones de plomo bajo las mismas condiciones de ensayo, evitando realizar los ensayos de extracción y migración específica. Otros autores han buscado expresar el transporte de migrantes considerando que la difusión también depende de la interacción entre el migrante y los sitios activos del polímero. Gilbert *et al.* (1980) propuso un modelo cinético a través de un proceso de sorción/desorción para migrantes de bajo peso molecular capaces de difundirse a través del polímero, pero considerando la posibilidad de que los migrantes se junten a los sitios activos y queden presos en la matriz polimérica. Modelos posteriores comparan la forma y el tamaño de la sustancia que se difunde y el espacio libre en la matriz polimérica. Mauritz *et al.* y Coughlin *et al.*; ambos citados por Correa (1996), desarrollaron la teoría del volumen libre, incluyendo hasta las moléculas grandes como los plastificantes.

V. CONCLUSIONES

- La migración total de la muestra de Chile para el simulante A no sobrepasa el límite máximo establecido en la Resolución N°12/95, se obtuvieron resultados entre 0.84-6.89 mg/dm², rechazándose la hipótesis nula para una media mayor o igual que 8 mg/dm².
- La migración total de la muestra de Brasil para el simulante A sobrepasa el límite máximo establecido en la Resolución N°12/95, se obtuvieron resultados entre 10.95-23.25 mg/dm², no rechazándose la hipótesis nula para una media mayor o igual que 8 mg/dm².
- La migración específica del plomo de la muestra de Chile para el simulante A no sobrepasa el límite máximo establecido por el Decreto N° 55871, se obtuvieron resultados entre 0.0020-0.0129 mg/l, rechazándose la hipótesis nula para una media mayor o igual que 2 mg/l.
- La migración específica del plomo de la muestra de Brasil para el simulante A no sobrepasa el límite máximo establecido por el Decreto N° 55871, se obtuvieron resultados entre 0.0037-0.0171 mg/l, rechazándose la hipótesis nula para una media mayor o igual que 2 mg/l.
- Los modelos de cinética de migración del plomo obtenidos fueron para Chile ($Y = 0.113 + 1.386X_1 - 0.085X_2$) y Brasil ($Y = -55.864 - 0.304X_1 + 9.173X_2$), siendo los R² de 0.6154 y 0.8991 respectivamente, por ello sólo el modelo de Brasil será útil para realizar pronósticos.

VI. RECOMENDACIONES

- Incrementar el volumen del simulante A hasta 600 ml para los ensayos de migración total en envases celulósicos para alimentos, siendo lo establecido por MERCOSUR sólo de 100 ml, esto por la pérdida del simulante A.
- Realizar estudios de migración específica del plomo con el simulante TENAX GC (un polímero poroso de 2,6-difenil-p-oxido de fenilo) para alimentos secos y establecer factores de corrección para la migración específica en el simulante A.
- Comparar el método espectrométrico propuesto de APHA (2005) con el UNE-ENV 12498/2009. *“Paper and board intended to come into contact with foodstuff. Determination of cadmium, lead and chromium in an aqueous extract”*; siendo no necesaria la preconcentración de la muestra.
- Realizar estudios de migración total y específica con un mayor rango de áreas de contacto y menores tiempos de aplicación.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Resolucao RDC N° 91, 2001. Aprova o regulamento técnico: criterios gerais e classificacao de materials para embalagens e equipamentos em contato con alimentos constante do Anexo desta Resolucao. Diario Oficial da Uniao. Brasil. 15 maio.

Albert, L. 1997. Introduccion a la toxicología ambiental. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Metepec, México, Editorial México. 471 p.

APHA (American Public Health Association). 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Direct Air-Acetylene Flame Method-3111 B. Washington, United States of America.

Binderup, ML; Pedersen, GA; Vinggaard, AM; Rasmussen, ES; Rosenquist, H; Cederberg, T. 2002. Toxicity testing and chemical analyses of recycled fibre-based paper for food contact. Food Additives and Contaminants 19:13-28.

Galotto, MJ; Valenzuela, X; Guarda, A. 2000. Inocuidad de los envases plásticos destinados al envasado de alimentos (en línea). Boletín Scribd. Consultado el 27 mar. 2019. Disponible en <https://es.scribd.com/document/274401310/4-MONOGRAFIA-Envases-Galotto-Chile>

Castle, L; Offen, CP; Baxter, MJ; Gilbert, J. 1997. Migration studies from paper and board food packaging materials, 1. Compositional analysis. Food Additives and Contaminants 14(1):35-44.

Cioban, CG. 2015. Heavy metal distribution in different type of paper packaging. Annals of the University of Craiova 20(56):97-100.

- Correa, GE. 1996. Estudo do potencial de migracao de componentes de embalagens plasticas para produtos gordurosos a altas temperaturas. Tesis Mestre. Sao Paulo, Brasil, Universidade Estadual de Campinas. 86 p.
- Crosby, NT. 1981. Food packaging materials: aspects of analysis and migration of contaminants. London, England, Applied Science. 190 p.
- Decreto N° 55871, 1965. Modifica o Decreto N° 50040 referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos. Diario Oficial da Uniao. Brasil. 9 abr.
- Decreto Supremo N° 007-98-SA, 1998. Reglamento sobre Vigilancia y Control Sanitario de Alimentos y Bebidas. Diario el Peruano. Perú. 25 set.
- De Sousa Medeiros, B. 2009. Desenvolvimentos de métodos analíticos para determinacao de As, Cd, Hg, Cr e Pb em embalagens celulósicas para alimentos por espectrometria de absorcao atômica e amostragem direta de solidos. Tesis Mestre. Sao Paulo, Brasil, Universidade de Sao Paulo. 93 p.
- Galet, A. 2010. Envases activos que permiten alargar la vida útil de los alimentos (en línea). In Congreso del Instituto Tecnológico del Embalaje, Transporte y Logística. Murcia, España. Consultado el 27 mar. 2019. Disponible en https://www.ctnc.es/recursos/publico/Ponencias%20CEIDEA/100210Murcia_ITENE.pdf
- García-Gomez, C; Carbonell, G; Tarazona, JV. 2003. Modelling the absorption and desorption of cadmium on paper pulp using kinetic approaches. *Chemosphere* 55:869-878.
- García-Gomez, C; Carbonell, G; Tarazona, JV. 2002. Binding of cadmium on raw paper pulp: relationship between temperature and sorption kinetics. *Chemosphere* 49:533-538.

- Gilbert, SG; Miltz, J; Giancin, JR. 1980. Transport considerations of potential migrants from food packaging materials. *Journal of Food Processing and Preservation*, Westport 4:27-48.
- Gisbert, JA. 1998. *Medicina legal y toxicología*. Barcelona, España, Masson S.A. 1214 p.
- Instituto Nacional de Tecnología Industrial - Celulosa y Papel. 2015. Ensayos de migración total y migración específica de metales pesados. Buenos Aires, Argentina, INTI. 4 p. Informe N° 18-12193.
- Instituto Nacional de Tecnología Industrial - Celulosa y Papel. 2016. Ensayos de migración total y migración específica de metales pesados. Buenos Aires, Argentina, INTI. 4 p. Informe N° 18-12559.
- Mezzaroba, L. 1983. Determinacao do chumbo no sangue for EAA em individuos que operan na distribucao do gasoína em Santa Maria. *Revista Brasileira de Saude Ocupacional* 7.
- Povea, I. 2008. Interacción entre los envases poliméricos y el alimento. Facultad de Ingeniería de Alimentos (en línea). *Boletín Scribd*. Consultado el 27 mar. 2019. Disponible en <https://es.scribd.com/document/127888226/NTC-5022>
- Querol, E; Ardanuy, M; Rodriguez, L. 2015. Protocolo de validación de materiales con base de papel y cartón de uso alimentario. Tesis de Ingeniero. Catalunya, España, Universidad Politécnica de Catalunya. 86 p.
- Ramírez, O. 2016. Fundamentos en toxicología y medicina ambiental. *In Clase de maestría en salud ocupacional con mención en medicina ocupacional y del medio ambiente* (1, 2016, Lima, Perú). Sanín, L. Acumulación de plomo en hueso y sus efectos en la salud. Morelos, Mexico. 10 p.

- Raraz, E. 2015. Determinación química toxicológica de plomo y cadmio en agua para consumo humano proveniente de los reservorios de la zona de San Juan Pampa – distrito de Yanacancha – Pasco. Tesis Licenciatura. Lima, Perú, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 75 p.
- Resolución N° 12, 1995. Ensayo de migración total de envases y equipamientos celulósicos. Aprobado por el Grupo Mercado Común del Sur. Paraguay. 3 ago.
- Sendón, R. 2005. Estudio de la migración de distintos componentes de los materiales plásticos a los alimentos. Tesis de Doctor. Santiago de Compostela, España, Universidad de Santiago de Compostela. 197 p.
- Simon, PJ; Giessen, BC; Copeland, TR. 1977. Categorization of papers by trace metal content using atomic absorption spectrometric and pattern recognition techniques. *Analytical Chemistry* 49(14):2285-2288.
- Skoog, DA; West, DM; Holler, FJ. 2000. Química Analítica. Naucalpan de Juárez, México, McGraw Hill-Interamericana de México. 612 p.
- Skrzydowska, E; Balcerzak, M; Vanhaecke, F. 2002. Determination of chromium, cadmium and lead in food-packaging materials by axial inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 479:191-202.
- Triantafyllou, VI; Akrida-Demertzis, PG. 2007. A study on the migration of organic pollutants from recycled paperboard packaging materials to solid food matrices. *Food Chemistry* 101:1759-1768.
- Triantafyllou, VI; Akrida-Demertzis, PG. 2002. Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing. *Analytica Chimica Acta* 467:253-260.

VIII. ANEXOS

ANEXO 1: CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ANALYTIK JENA, MODELO NOVAA 300

Cookbook page WinAAS 3.22.0

Pb Flame (Absorption) AAS novAA 300

Performance: Lead

Charact. concentration	[mg/L/1%Abs]	:	0.3
Check concentration ("0.1 Abs.")	[mg/L]	:	7.0

Typical value (±30%) for 100mm-burner and C2H2/air flame

Spectrometer		Atomizer: Flame	
Main line	[nm] : 283.3	Flame	: C2H2/Air
Alternat. line	[nm] : 217.0 -0.5x	C/O-Stoichiometric	: 0.13
Slit width	[nm] : 1.2	Fuel flow	[NL/h] : 65
HCL current	[mA] : 3.0	Usable burner height	[mm] : 5 - 10
		Alternative flame	: ---

Notes

Diluent for stock solution	: HNO3/1%
Ionisation buffer	: KCl/0.1% or CsCl/0.1%
Interferences	: Cu 216.5 nm / Fe 216.7 nm / Ni 216.6 nm Sb 217.6 nm / Pt 216.5 nm
Further alternative lines	: 261.4 nm - 17x / 368.3 nm - 30x
Background correction	: ---
Super-HCL	: ---
Contaminations	: ---

Element is toxic - careful handling !

ANEXO 2: INTI 2015 MIGRACIÓN TOTAL

INTI Celulosa y Papel

Presidencia de la Nación | Ministerio de Industria

OT Nº 18-12193 Único
Página 2 de 4

Metodología empleada

Extracción en agua caliente para determinación de Formaldehído.	Norma Tappi 258-cm-07
Ensayo de "Migración total" sobre papel y cartón.	Código Alimentario Argentino - Anexo Mercosur.
Migración específica de Cadmio, Arsénico, Cromo, Mercurio y Plomo.	Código Alimentario Argentino - Anexo Mercosur.

Resultados

Ensayo de Migración total

Los ensayos de migración total se realizaron de acuerdo con el Código Alimentario Argentino - Anexo Mercosur para papel y cartón en contacto directo con alimentos.

Las condiciones de ensayo fueron definidas según el siguiente detalle:

Temperatura de exposición del envase = entre 5 y 40 °C
 Tiempo de exposición del envase = prolongado.
 Características del alimento:
 Acuoso

SIMULANTE A: Agua destilada, Tiempo de ensayo = 24 h, Temperatura = 50°C

MUESTRA	MIGRACION TOTAL (mg/dm ²)
Sacos de papel múltiple	1,1

NOTA:

El límite de migración total para envases y equipamientos celulósicos en contacto con alimentos es de 8 mg/dm², según el Código Alimentario Argentino - Anexo Mercosur.

Ing. FABIAN DELCENZI
U.T. PROCESOS Y TECNOLOGÍA

Ing. MARCELO P. NOWRESI
COORDINADOR
U.T. PROCESOS Y TECNOLOGÍA

ES COPIA FIEL DEL ORIGINAL

Ing. EDUARDO FONTANA
DIRECTOR TÉCNICO
CELULOSA

«La reproducción y difusión del presente informe se halla sujeta a las cláusulas de la primera hoja, anverso y reverso»

ANEXO 3: INTI 2015 MIGRACIÓN ESPECÍFICA DEL PLOMO

OT N° 18-12183 Único
Página 3 de 4

Migración específica de metales pesados

Se realizó un ensayo de migración de acuerdo con lo indicado para migración total. Sobre el simulante obtenido se determinó en el SEGEMAR (cuyo informe se adjunta) el contenido de As, Hg, Cd, Cr y Pb resultando en los siguientes valores:

MUESTRA	CONTENIDOS EN EL SIMULANTE (µg/l de simulante)				
	Arsénico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Mercurio (Hg)	Plomo (Pb)
Sacos de papel multipliego	< 6 (*)	< 2,4 (*)	< 1,8 (*)	< 0,5 (*)	< 5 (*)

(*) Límite de detección del método analítico

Las migraciones específicas fueron obtenidas por medio del siguiente cálculo:

Migración Específica = $R/A \times S/V$

$R = C \times V'$

Siendo:

V' = Volumen de simulante utilizado en el ensayo.

C = Contenido del metal en el extracto.

A = Área de la muestra en contacto con el simulante.

SV = Relación área de contacto /volumen entre el envase y el alimento (en este caso se utilizó el valor estándar de 6 dm²/l).

Los resultados se muestran a continuación:

MUESTRA	MIGRACIÓN ESPECÍFICA EN AGUA DESTILADA (mg/kg de alimento)				
	Arsénico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Mercurio (Hg)	Plomo (Pb)
Sacos de papel multipliego	< 0,0030 (*)	< 0,0015 (*)	< 0,0010 (*)	< 0,0003 (*)	< 0,0030 (*)

(*) Teniendo en cuenta que las concentraciones en el simulante resultaron inferiores a los límites de detección, se considera que las migraciones específicas resultaron inferiores a los valores indicados.

Ing. Ing. FAZILAN DE LORENZI
I.T. INVESTIGACIÓN Y TECNOLOGÍAS

Ing. MARCELO P. NOWARESI
COORDINADOR
I.T. PROCESOS Y TECNOLOGÍA

Ing. EDUARDO FONTANA
DIRECTOR TÉCNICO
INTI-CELULOSA Y PAPEL

«La reproducción y difusión del presente informe se halla sujeta a las cláusulas obrantes en la primer foja, anverso y reverso»

ANEXO 4: INTI 2016 MIGRACIÓN TOTAL

OT N° 18-12559 Parcial N° 1
Página 2 de 4

Metodología empleada

Extracción en agua caliente para
determinación de Formaldehído.

Norma UNE EN 647:1993

Ensayo de "Migración total" sobre papel y
cartón.

Código Alimentario Argentino - Anexo Mercosur.

Migración específica de Cadmio, Arsénico,
Cromo, Mercurio y Plomo.

Código Alimentario Argentino - Anexo Mercosur.

Resultados

Ensayo de Migración total

Los ensayos de migración total se realizaron de acuerdo con el Código Alimentario Argentino - Anexo Mercosur para papel y cartón en contacto directo con alimentos.

Las condiciones de ensayo fueron definidas según el siguiente detalle:

Temperatura de exposición del envase = entre 5 y 40 °C

Tiempo de exposición del envase = prolongado.

Características del alimento:

Acuosos

SIMULANTE A: Agua destilada, Tiempo de ensayo = 24 h, Temperatura = 50°C

MUESTRA	MIGRACION TOTAL (mg/dm ²)
Sacos de papel multipliego	1,8

NOTA:

El límite de migración total para envases y equipamientos celulósicos en contacto con alimentos es de 8 mg/dm², según el Código Alimentario Argentino - Anexo Mercosur.


Ing. FABIAN DELORENZI
I.T. PROCESOS Y TECNOLOGIAS


JUAN PABLO MORELLI
I.T. PROCESOS Y TECNOLOGIAS


Ing. EDGARDO FONTANA
DIRECTOR TÉCNICO
INTI-CELULOSA Y PAPEL

ANEXO 5: INTI 2016 MIGRACIÓN ESPECÍFICA DEL PLOMO

OT N° 18-12559 Parcial N° 1
Página 3 de 4

Migración específica de metales pesados

Se realizó un ensayo de migración de acuerdo con lo indicado para migración total. Sobre el simulante obtenido se determinó en el SEGEMAR (cuyo informe se adjunta) el contenido de As, Hg, Cd, Cr y Pb resultando en los siguientes valores:

MUESTRA	CONTENIDOS EN EL SIMULANTE (µg/l de simulante)				
	Arsénico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Mercurio (Hg)	Plomo (Pb)
Sacos de papel multiplego	< 6 (*)	< 2,4 (*)	< 1,5 (*)	< 0,5 (*)	< 5 (*)

(*) Límite de detección del método analítico

Las migraciones específicas fueron obtenidas por medio del siguiente cálculo:

$$\text{Migración Específica} = R/A \times S/V$$

$$R = C \times V'$$

Siendo:

V' = Volumen de simulante utilizado en el ensayo.

C = Contenido del metal en el extracto.

A = Área de la muestra en contacto con el simulante.

S/V = Relación área de contacto / volumen entre el envase y el alimento (en este caso se utilizó el valor estándar de 6 dm²/l).


Los resultados se muestran a continuación:

MUESTRA	MIGRACIÓN ESPECÍFICA EN AGUA DESTILADA (mg/kg de alimento)				
	Arsénico (As)	Cadmio (Cd)	Cromo (Cr)	Mercurio (Hg)	Plomo (Pb)
Sacos de papel multiplego	< 0,0038 (*)	< 0,0015 (*)	< 0,0010 (*)	< 0,0003 (*)	< 0,0030 (*)

(*) Teniendo en cuenta que las concentraciones en el simulante resultaron inferiores a los límites de detección, se considera que las migraciones específicas resultaron inferiores a los valores indicados.


Ing. FABIAN DELORENZI
D.T. PROCESOS Y TECNOLOGÍAS


JUAN PABLO MORELLI
D.T. PROCESOS Y TECNOLOGÍAS


Ing. EDGARDO FONTANA
DIRECTOR TÉCNICO
INTI CELULOSA Y PAPEL

ANEXO 6: MIGRACIÓN TOTAL DE CHILE

PRUEBAS DE HIPOTESIS

Siendo la variable X_1 la migración total obtenida por la extracción a condiciones controladas del material celulósico en contacto con el simulante A. Se plantean las siguientes hipótesis para la media poblacional, la cual será comparada con el límite de migración total establecido por el MERCOSUR (8 mg/dm^2).

Hipótesis

$H_0: \mu \geq 8$

H_0 : La media de la migración total del contacto entre el envase celulósico con papel de Chile y el simulante A es mayor o igual que 8 mg/dm^2 .

$H_1: \mu < 8$

H_1 : La media de la migración total del contacto entre el envase celulósico con papel de Chile y el simulante A es menor que 8 mg/dm^2 .

Análisis estadístico en SPSS V.23

Siendo el tamaño de muestra (n) de 9 y un nivel de significancia de 1 por ciento ($\alpha: 0.01$), se procedió a calcular los estadísticos con el sistema SPSS V.23, para una distribución de t de *Student*:

Estadísticos descriptivos de migración total de la muestra de Chile

Estadísticas de muestra única				
	N	Media	Desviación estándar	Media de error estándar
MTCHILE	9	4,8700	2,22587	,74196

Valor del estadístico t calculado en SPSS para la muestra de Chile

Prueba de muestra única

	Valor de prueba = 8					
	t	Gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	99% de intervalo de confianza de la diferencia	
					Inferior	Superior
MTCHILE	-4,219	8	,003	-3,13000	-5,6195	-,6405

Tabla de *t* de Student

Siendo el valor de t_{α} en tabla para un α (0.01) y 8 grados de libertad: -2.8965.

Conclusión

Como el t calculado del SPSS (-4.219) es menor que el t_{α} de tabla para un α (0.01) y 8 grados de libertad (-2.8965), se rechaza la H_0 .

ANEXO 7: MIGRACIÓN TOTAL DE BRASIL

PRUEBAS DE HIPÓTESIS

Hipótesis

$$H_0: \mu \geq 8$$

H_0 : La media de la migración total del contacto entre el envase celulósico con papel de Brasil y el simulante A es mayor o igual que 8 mg/dm².

$$H_1: \mu < 8$$

H_1 : La media de la migración total del contacto entre el envase celulósico con papel de Brasil y el simulante A es menor que 8 mg/dm².

Análisis estadístico en SPSS V.23

Siendo el tamaño de muestra (n) de 9 y un nivel de significancia de 1 por ciento (α : 0.01), se procedió a calcular los estadísticos con el sistema SPSS V.23, para una distribución de *t* de Student:

Estadísticos descriptivos de migración total de la muestra de Brasil

Estadísticas de muestra única				
	N	Media	Desviación estándar	Media de error estándar
MTBRASIL	9	16,8456	3,97851	1,32617

Valor del estadístico t calculado en SPSS para la muestra de Brasil en migración total

Prueba de muestra única						
	Valor de prueba = 8					
	t	Gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	99% de intervalo de confianza de la diferencia	
					Inferior	Superior
MTBRASIL	6,670	8	,000	8,84556	4,3957	13,2954

Tabla de *t* de Student

Siendo el valor de t_α en tabla para un α (0.01) y 8 grados de libertad: -2.8965.

Conclusión

Como el t calculado del SPSS (6.670) es mayor que el t_α de tabla para un α (0.01) y 8 grados de libertad (-2.8965), se acepta la H_0 .

ANEXO 8: MIGRACIÓN ESPECÍFICA DE CHILE

PRUEBAS DE HIPÓTESIS

Hipótesis

$H_0: \mu \geq 2$

H_0 : La media de la migración específica del plomo por contacto entre el envase celulósico con papel de Chile y el simulante A es mayor o igual que 2 mg/kg.

$H_1: \mu < 2$

H_1 : La media de la migración específica del plomo por contacto entre el envase celulósico con papel de Chile y el simulante A es menor que 2 mg/kg.

Análisis estadístico en SPSS V.22

Siendo el tamaño de muestra (n) de 9 y un nivel de significancia de 1 por ciento (α : 0.01), se procedió a calcular los estadísticos con el sistema SPSS V.22, para una distribución de *t* de Student:

Estadísticos descriptivos de migración específica de la muestra de Chile

Estadísticas de muestra única

	N	Media	Desviación estándar	Media de error estándar
MECHILE	9	,006311	,0038586	,0012862

Valor del estadístico t calculado en SPSS para la muestra de Chile

Prueba de muestra única

	Valor de prueba = 2					
	t	Gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	99% de intervalo de confianza de la diferencia	
					Inferior	Superior
MECHILE	-1550,071	8	,000	-1,9936889	-1,998005	-1,989373

Tabla de *t* de Student

Siendo el valor de t_α en tabla para un α (0.01) y 8 grados de libertad: -2.8965.

Conclusión

Como el t calculado del SPSS (-1550.071) es menor que el t_α de tabla para un α (0.01) y 8 grados de libertad (-2.8965), se rechaza la H_0 .

ANEXO 9: MIGRACIÓN ESPECÍFICA DE BRASIL

PRUEBAS DE HIPÓTESIS

Hipótesis

$H_0: \mu \geq 2$

H_0 : La media de la migración específica del plomo por contacto entre el envase celulósico con papel de Brasil y el simulante A es mayor o igual que 2 mg/kg.

$H_1: \mu < 2$

H_1 : La media de la migración específica del plomo por contacto entre el envase celulósico con papel de Brasil y el simulante A es menor que 2 mg/kg.

Análisis estadístico en SPSS V.22

Siendo el tamaño de muestra (n) de 9 y un nivel de significancia de 1 por ciento (α : 0.01), se procedió a calcular los estadísticos con el sistema SPSS V.22, para una distribución de *t* de Student:

Estadísticos descriptivos de migración específica de la muestra de Brasil

Estadísticas de muestra única				
	N	Media	Desviación estándar	Media de error estándar
MEBRASIL	9	,009711	,0045237	,0015079

Valor del estadístico t calculado en SPSS para la muestra de Brasil en migración específica

Prueba de muestra única						
	Valor de prueba = 2					
	t	Gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	99% de intervalo de confianza de la diferencia	
					Inferior	Superior
MEBRASIL	-1319,916	8	,000	-1,9902889	-1,995348	-1,985229

Tabla de *t* de Student

Siendo el valor de t_α en tabla para un α (0.01) y 8 grados de libertad: -2.8965.

Conclusión

Como el t calculado del SPSS (-1319.916) es menor que el t_α de tabla para un α (0.01) y 8 grados de libertad (-2.8965), se rechaza la H_0 .

ANEXO 10: AJUSTE DE MODELO DE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE CHILE

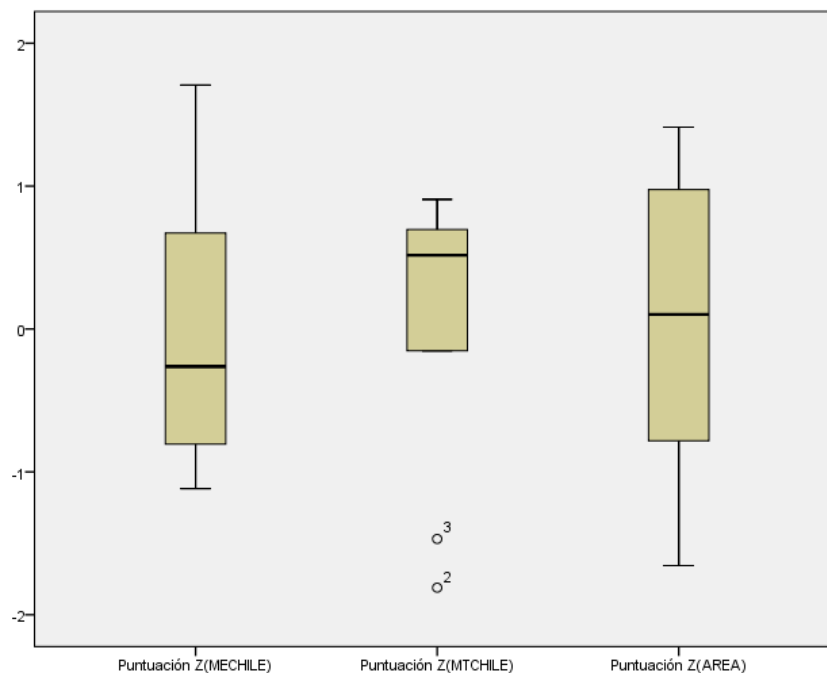
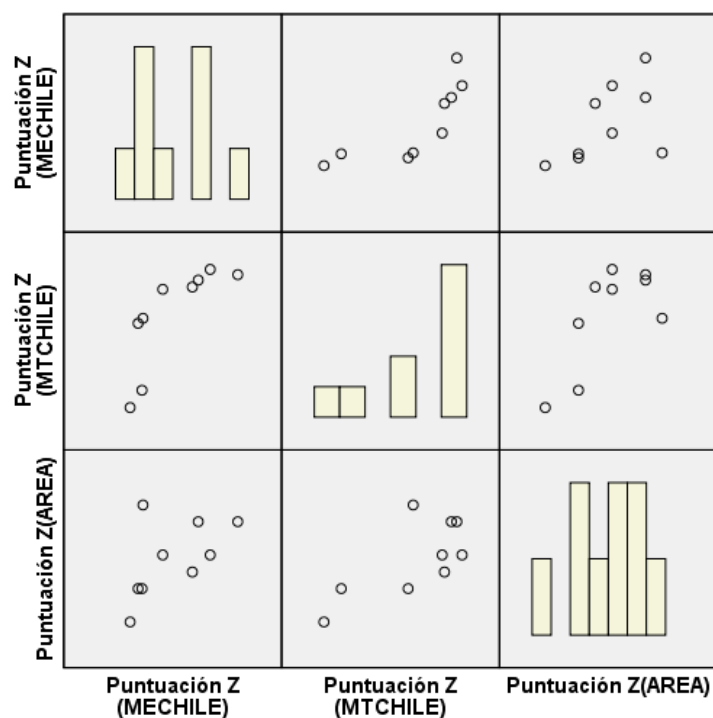


Gráfico de cajas de los valores Z para las variables en estudio en la muestra de Chile

Interpretación:

- **Migración específica del plomo en muestra de Chile:**
Presenta asimetría a la derecha y ningún punto atípico, además una elevada variabilidad entre los límites.
- **Migración total en muestra de Chile:**
Presenta asimetría a la izquierda, con 2 valores atípicos, además de moderada variabilidad entre los límites sin considerar los valores atípicos.
- **Área de contacto en muestra de Chile:**
No presenta asimetría, sin valores atípicos, además una variabilidad elevada entre los límites.



Matriz de dispersión de puntos para los valores Z de las variables en estudio en la muestra de Chile

Interpretación:

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Chile) con respecto a la variable independiente (Migración total en la muestra de Chile) presenta relación lineal moderada.

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Chile) con respecto a la variable independiente (Área) no presenta relación lineal.

Correlación de *Pearson* entre las variables en estudio para la muestra de Chile

Correlaciones

		Puntuación Z (MECHILE)	Puntuación Z (MTCHILE)	Puntuación Z (AREA)
Puntuación Z(MECHILE)	Correlación de Pearson	1	,784*	,538
	Sig. (bilateral)		,012	,135
	N	9	9	9
Puntuación Z(MTCHILE)	Correlación de Pearson	,784*	1	,700*
	Sig. (bilateral)	,012		,036
	N	9	9	9
Puntuación Z(AREA)	Correlación de Pearson	,538	,700*	1
	Sig. (bilateral)	,135	,036	
	N	9	9	9

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (bilateral).

Interpretación:

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Chile) con respecto a la variable independiente (Migración total en la muestra de Chile) presentan un coeficiente de *Pearson* de 0.784 y asociación lineal positiva, entonces existe relación lineal directa (r se acerca a 1).

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Chile) con respecto a la variable independiente (Área) presentan un coeficiente de *Pearson* de 0.538 y asociación lineal positiva, entonces existe mediana relación lineal directa.

Correlación de *Spearman* entre las variables en estudio para la muestra de Chile

Correlaciones

			Puntuación Z (MECHILE)	Puntuación Z (MTCHILE)	Puntuación Z (AREA)
Rho de Spearman	Puntuación Z(MECHILE)	Coefficiente de correlación	1,000	,967**	,675*
		Sig. (bilateral)	.	,000	,046
		N	9	9	9
	Puntuación Z(MTCHILE)	Coefficiente de correlación	,967**	1,000	,641
		Sig. (bilateral)	,000	.	,063
		N	9	9	9
	Puntuación Z(AREA)	Coefficiente de correlación	,675*	,641	1,000
		Sig. (bilateral)	,046	,063	.
		N	9	9	9

**.. La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

*. La correlación es significativa en el nivel 0,05 (bilateral).

Interpretación:

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Chile) con respecto a la variable independiente (Migración total en la muestra de Chile) presentan un coeficiente de *Spearman* de 0.967 y asociación directa (r se acerca a 1).

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Chile) con respecto a la variable independiente (Área) presentan un coeficiente de *Spearman* de 0.675 y mediana asociación directa.

MODELO DE REGRESION

Coefficientes del modelo cinético del plomo para la muestra de Chile

Coefficientes^a

Modelo	Coefficients no estandarizados		Coefficients estandarizados	t	Sig.
	B	Error estándar	Beta		
1 (Constante)	,113	7,163		,016	,988
MTCHILE	1,386	,615	,800	2,254	,065
AREA	-,085	1,359	-,022	-,062	,952

a. Variable dependiente: MECHILE

Siendo el modelo estimado por SPSS el siguiente:

$$Y = 0.113 + 1.386X1 - 0.085X2$$

El intercepto en el eje Y (Migración específica del plomo en la muestra de Chile) es 0.113 cuando las variables independientes son igual a cero.

El coeficiente de la variable X1 es de pendiente positiva (relación directa con la variable dependiente); mientras el coeficiente de la variable X2 es de pendiente negativa (relación indirecta con la variable dependiente).

BONDAD DE AJUSTE

Coefficiente de correlación (R²) para el modelo cinético del plomo en la muestra de Chile

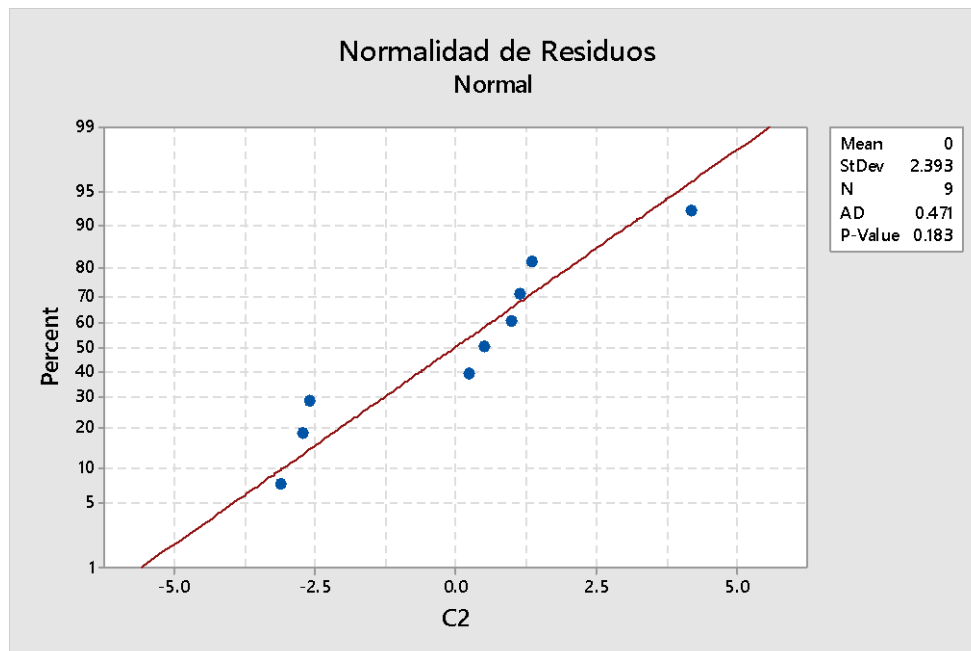
Resumen del modelo

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado ajustado	Error estándar de la estimación
1	,784 ^a	,615	,487	2,76344

a. Predictores: (Constante), AREA, MTCHILE

Se estima en el SPSS un coeficiente R² de 0.615, el modelo se considera regular por no encontrarse tan próximo a 1.

NORMALIDAD DE RESIDUOS



Prueba de Anderson Darling para la normalidad de los residuos del modelo de cinética del plomo en la muestra de Chile

Hipótesis:

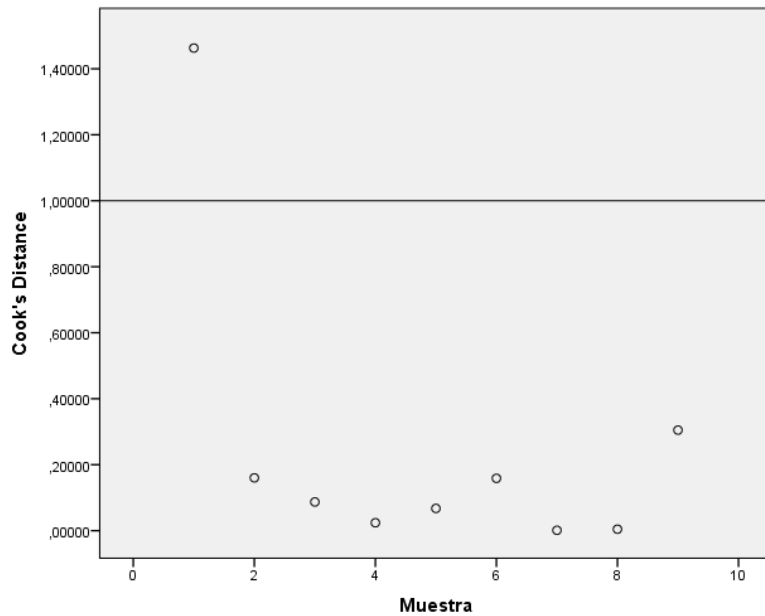
H₀: Los residuos (e) tienen distribución normal.

H₁: Los residuos (e) no tienen distribución normal.

Conclusión:

Como alfa (0.05) es menor que el p valor (0.183), no se rechaza la H_0 , por ello los residuos tienen distribución normal.

MEDIDAS DE INFLUENCIA



Medidas de influencia en el modelo de cinética del plomo en la muestra de Chile

Existe un dato influyente porque el Cook's Distance es mayor a 1, sin embargo se considera para la presente investigación.

RESIDUOS INCORRELACIONADOS

Correlación de los residuos del modelo de cinética del plomo en Chile

Resumen del modelo^b

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado ajustado	Error estándar de la estimación	Durbin-Watson
1	,784 ^a	,615	,487	2,76344	1,154

a. Predictores: (Constante), AREA, MTCHILE

b. Variable dependiente: MECHILE

Como el valor de Durbin-Watson es 1,154 (próximo a 2) los residuos se encuentran incorrelacionados.

MULTICOLINEALIDAD

Multicolinealidad de las variables del modelo de cinética del plomo en la muestra de Chile

Coefficientes^a

Modelo		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Estadísticas de colinealidad	
		B	Error estándar	Beta			Tolerancia	VIF
1	(Constante)	,113	7,163		,016	,988		
	MTCHILE	1,386	,615	,800	2,254	,065	,509	1,963
	AREA	-,085	1,359	-,022	-,062	,952	,509	1,963

a. Variable dependiente: MECHILE

Como: $1 < VIF < 5$; existe moderada correlación de multicolinealidad.

SIGNIFICANCIA DEL MODELO

Para cada variable:

Si el P valor es menor que alfa, se rechaza Ho.

1. Primera:

Ho: $\beta_1=0$

H1: $\beta_1 \neq 0$

P valor es 0.065, mayor que 0.05, no se rechaza la Ho.

Se debe evaluar si se retira X1.

2. Segunda:

Ho: $\beta_2=0$

H1: $\beta_2 \neq 0$

P valor es 0.952, mayor que 0.05, no se rechaza Ho.

Se debe evaluar si se retira X2.

Conclusión:

No se retira ninguna variable por ser de importancia para la investigación, por ello se considera que el modelo es SIGNIFICATIVO.

SIGNIFICANCIA DE LOS COEFICIENTES

Para esta investigación se considerara todos los coeficientes del modelo como significativos para un alfa de 0.05, a pesar de no haberse rechazado la Ho.

MODELO ADECUADO

Suma de cuadrados de los residuos del modelo de cinética del plomo para la muestra de Chile

ANOVA^a

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	73,289	2	36,645	4,799	,057 ^b
	Residuo	45,820	6	7,637		
	Total	119,109	8			

a. Variable dependiente: MECHILE

b. Predictores: (Constante), AREA, MTCHILE

Debemos calcular:

$$R^2 = 1 - \text{PRESS}/\text{SCT}; \text{ Donde: SCT} = 119.109 \text{ del ANOVA.}$$

Del SPSS se calcula la sumatoria de los residuos eliminados al cuadrado (PRESS) siendo: 45.809.

CONCLUSIÓN

De los datos se obtiene que R^2 es 0.6154, por ello se determina que el modelo NO es adecuado para realizar predicciones.

ANEXO 11: AJUSTE DE MODELO DE REGRESIÓN LINEAL MÚLTIPLE BRASIL

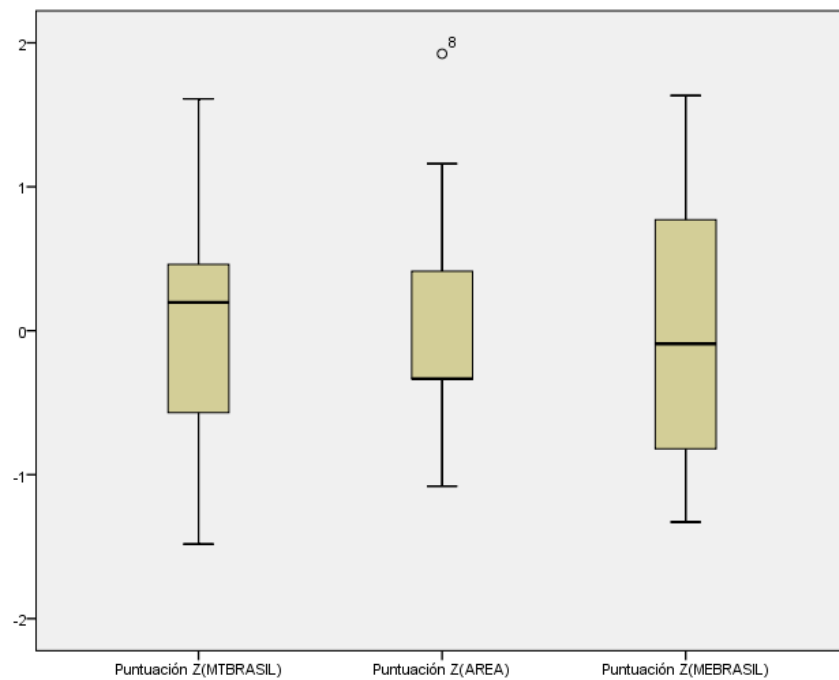
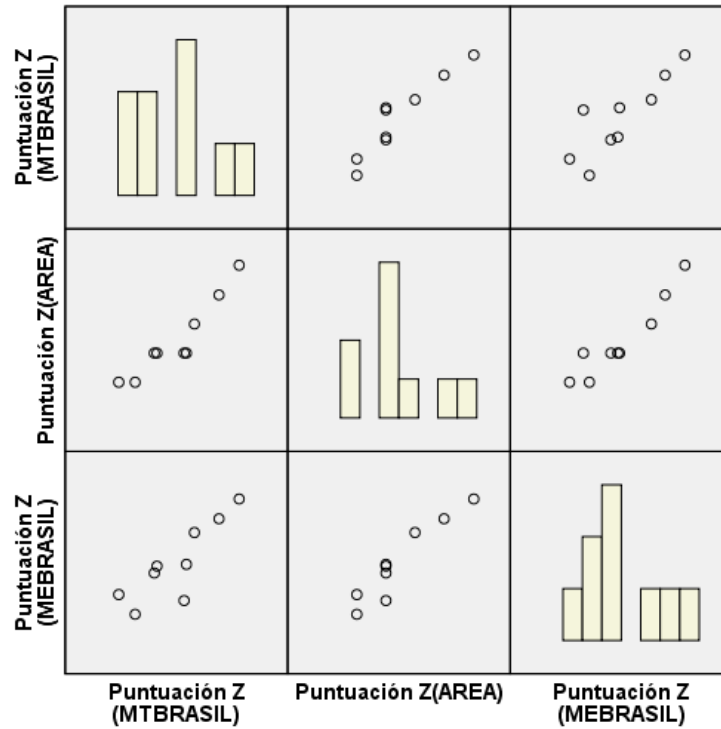


Gráfico de cajas de los valores Z para las variables en estudio en la muestra de Brasil

Interpretación:

- **Migración específica del plomo en muestra de Brasil:**
No presenta asimetría, sin valores atípicos, además una elevada variabilidad entre los límites.
- **Migración total en muestra de Brasil:**
Presenta asimetría a la izquierda, sin valores atípicos, además de moderada variabilidad entre los límites.
- **Área de contacto en muestra de Brasil:**
Presenta asimetría a la derecha, con un valor atípico, además una pequeña variabilidad entre los límites.



Matriz de dispersión de puntos para los valores Z de las variables en estudio en la muestra de Brasil

Interpretación:

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Brasil) con respecto a la variable independiente (Migración total en la muestra de Brasil) presenta relación lineal.

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Brasil) con respecto a la variable independiente (Área) presenta relación lineal.

Correlación de *Pearson* entre las variables en estudio para la muestra de Brasil

Correlaciones

		Puntuación Z (MTBRASIL)	Puntuación Z (AREA)	Puntuación Z (MEBRASIL)
Puntuación Z(MTBRASIL)	Correlación de Pearson	1	,939**	,854**
	Sig. (bilateral)		,000	,003
	N	9	9	9
Puntuación Z(AREA)	Correlación de Pearson	,939**	1	,944**
	Sig. (bilateral)	,000		,000
	N	9	9	9
Puntuación Z(MEBRASIL)	Correlación de Pearson	,854**	,944**	1
	Sig. (bilateral)	,003	,000	
	N	9	9	9

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

Interpretación:

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Brasil) con respecto a la variable independiente (Migración total en la muestra de Brasil) presentan un coeficiente de *Pearson* de 0.854 y asociación lineal positiva, entonces existe relación lineal directa (r se acerca a 1).

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Brasil) con respecto a la variable independiente (Área) presentan un coeficiente de *Pearson* de 0.944 y asociación lineal positiva, entonces existe relación lineal directa (r se acerca a 1).

Correlación de *Spearman* entre las variables en estudio para la muestra de Brasil

Correlaciones

			Puntuación Z (MEBRASIL)	Puntuación Z (MTBRASIL)	Puntuación Z (AREA)
Rho de Spearman	Puntuación Z(MEBRASIL)	Coefficiente de correlación	1,000	,867**	,901**
		Sig. (bilateral)	.	,002	,001
		N	9	9	9
	Puntuación Z(MTBRASIL)	Coefficiente de correlación	,867**	1,000	,953**
		Sig. (bilateral)	,002	.	,000
		N	9	9	9
	Puntuación Z(AREA)	Coefficiente de correlación	,901**	,953**	1,000
		Sig. (bilateral)	,001	,000	.
		N	9	9	9

** La correlación es significativa en el nivel 0,01 (bilateral).

Interpretación:

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Brasil) con respecto a la variable independiente (Migración total en la muestra de Brasil) presentan un coeficiente de *Spearman* de 0.867 y asociación directa (r se acerca a 1).

La variable dependiente (Migración específica del plomo en la muestra de Brasil) con respecto a la variable independiente (Área) presentan un coeficiente de *Spearman* de 0.901 y asociación directa.

MODELO DE REGRESION

Coefficientes del modelo cinético del plomo para la muestra de Brasil

Coefficientes^a

Modelo		Coefficients no estandarizados		Coefficients estandarizados	t	Sig.
		B	Error estándar	Beta		
1	(Constante)	-55,864	15,720		-3,554	,012
	MTBRASIL	-,304	,428	-,267	-,709	,505
	AREA	9,173	2,891	1,194	3,173	,019

a. Variable dependiente: MEBRASIL

Siendo el modelo estimado por SPSS el siguiente:

$$Y = -55.864 - 0.304X1 + 9.173X2$$

El intercepto en el eje Y (Migración específica del plomo en la muestra de Brasil) es -55.864 cuando las variables independientes son igual a cero.

El coeficiente de la variable X1 es de pendiente negativa (relación indirecta con la variable dependiente); mientras el coeficiente de la variable X2 es de pendiente positiva (relación directa con la variable dependiente).

BONDAD DE AJUSTE

Coefficiente de correlación (R^2) para el modelo cinético del plomo en la muestra de Brasil

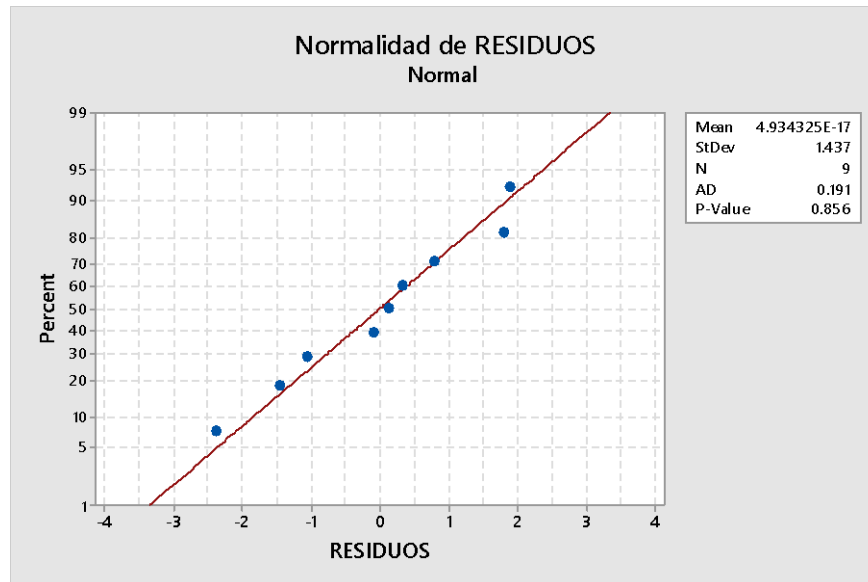
Resumen del modelo

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado ajustado	Error estándar de la estimación
1	,948 ^a	,899	,865	1,65937

a. Predictores: (Constante), AREA, MTBRASIL

Se estima en el SPSS un coeficiente R^2 de 0.899, el modelo se considera apropiado por encontrarse próximo a 1.

NORMALIDAD DE RESIDUOS



Prueba de Anderson Darling para la normalidad de los residuos del modelo de cinética del plomo en la muestra de Brasil

Hipótesis:

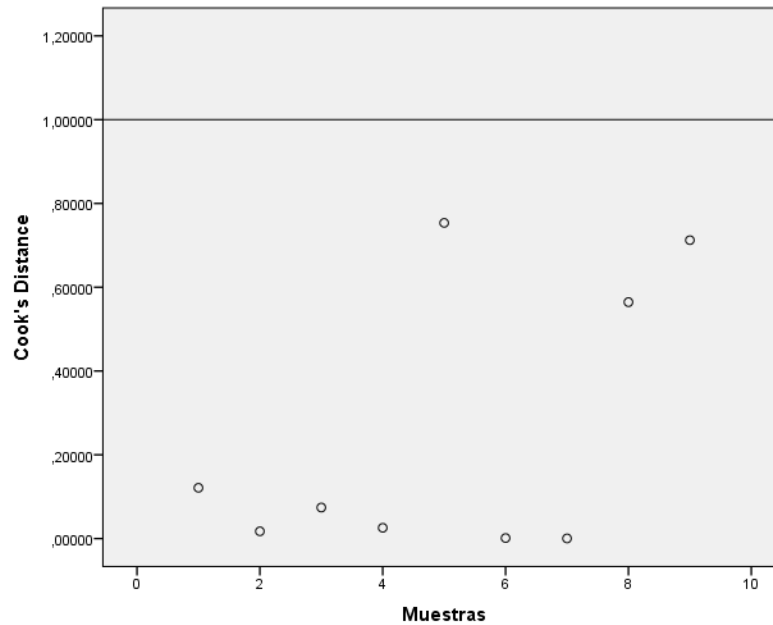
Ho: Los residuos (e) tienen distribución normal.

H1: Los residuos (e) no tienen distribución normal.

Conclusión:

Como alfa (0.05) es menor que el p valor (0.856), no se rechaza la Ho, por ello los residuos tienen distribución normal.

MEDIDAS DE INFLUENCIA



Medidas de influencia en el modelo de cinética del plomo en la muestra de Brasil

No existen datos influyentes porque ningun Cook's Distance es mayor a 1.

RESIDUOS INCORRELACIONADOS

Correlación de los residuos del modelo de cinética del plomo en Brasil

Resumen del modelo^b

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado ajustado	Error estándar de la estimación	Durbin-Watson
1	,948 ^a	,899	,865	1,65937	1,916

a. Predictores: (Constante), AREA, MTBRASIL

b. Variable dependiente: MEBRASIL

Como el valor de Durbin-Watson es 1,916 (próximo a 2) los residuos se encuentran incorrelacionados.

MULTICOLINEALIDAD

Multicolinealidad de las variables del modelo de cinética del plomo en la muestra de Brasil

		Coeficientes ^a					Estadísticas de colinealidad	
		Coeficientes no estandarizados		Coeficientes estandarizados	t	Sig.	Tolerancia	VIF
Modelo	B	Error estándar	Beta					
1	(Constante)	-55,864	15,720		-3,554	,012		
	MTBRASIL	-,304	,428	-,267	-,709	,505	8,428	
	AREA	9,173	2,891	1,194	3,173	,019	8,428	

a. Variable dependiente: MEBRASIL

Como: $5 < VIF$; existe alta correlación de multicolinealidad, sin embargo para la presente investigación se continuara con los analisis de regresión.

SIGNIFICANCIA DEL MODELO

Para cada variable:

Si el P valor es menor que alfa, se rechaza Ho.

1. Primera:

Ho: $\beta_1=0$

H1: $\beta_1 \neq 0$

P valor es 0.505, mayor que 0.05, no se rechaza la Ho.

Se debe evaluar si se retira x1:

2. Segunda:

Ho: $\beta_2=0$

H1: $\beta_2 \neq 0$

P valor es 0.019, menor que 0.05, se rechaza Ho.

No se retira la variable X1 por ser de importancia para la investigacion, por ello se considera que el modelo es SIGNIFICATIVO.

SIGNIFICANCIA DE LOS COEFICIENTES

Para esta investigación se considerara todos los coeficientes del modelo como significativos para un alfa de 0.05, a pesar de no haberse rechazado la Ho para X1.

MODELO ADECUADO

Suma de cuadrados de los residuos del modelo de cinética del plomo para la muestra de Brasil

ANOVA^a

Modelo	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1					
Regresión	147,188	2	73,594	26,727	,001 ^b
Residuo	16,521	6	2,754		
Total	163,709	8			

a. Variable dependiente: MEBRASIL

b. Predictores: (Constante), AREA, MTBRASIL

Debemos calcular:

$$R^2 = 1 - \text{PRESS}/\text{SCT}; \text{ Donde: SCT} = 163,709 \text{ del ANOVA.}$$

Del SPSS se calcula la sumatoria de los residuos eliminados al cuadrado (PRESS) siendo: 16.514

CONCLUSIÓN

De los datos se obtiene que R^2 es 0.8991, por ello se determina que el modelo es adecuado para realizar predicciones.

ANEXO 12: MERCOSUR\GMC\RES N° 12/95

ENSAYO DE MIGRACION TOTAL DE ENVASES Y EQUIPAMIENTOS CELULOSICOS

VISTO: El Tratado de Asunción, las Decisiones N° 4/91 y 9/94 del Consejo del Mercado Común, las Resoluciones N° 3/92 y 91/93 del Grupo Mercado Común, la Propuesta N° 7/95 de la Comisión de Comercio y la Recomendación N° 87/94 del SGT N° 3 "Normas Técnicas"

CONSIDERANDO:

Que habiéndose fijado criterios generales de envases y equipamientos en contacto con alimentos en la Resolución N° 3/92 del GMC, resulta necesario proceder a la armonización de las especificaciones técnicas para la clasificación de materiales acordada en la Resolución mencionada.

Que, de acuerdo con este criterio, se considera conveniente disponer de una normativa común sobre disposiciones generales para envases y equipamientos celulósicos en contacto con alimentos.

EL GRUPO MERCADO COMUN RESUELVE:

- Art. 1. Los envases y equipamientos celulósicos destinados a entrar en contacto con los alimentos que se comercialicen entre los Estados Partes del MERCOSUR deberán cumplir con las exigencias establecidas en el Reglamento Técnico adjunto a esta Resolución "Ensayos de Migración Total de Envases y Equipamientos Celulósicos en Contacto con Alimentos".
- Art. 2. Lo establecido en el Art. 1 no se aplicará obligatoriamente a los alimentos envasados destinados a la exportación a terceros países.
- Art. 3. Los Estados Partes del MERCOSUR pondrán en vigencia las disposiciones legislativas, reglamentarias y administrativas necesarias para dar cumplimiento a la presente Resolución, a través de los siguientes 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

Uruguay:

Ministerio de Salud Pública (M.S.P.)

Art. 4 - La presente Resolución entrará en vigor el 1 de enero de 1996.

XVIII GMC - Asunción, 03/VIII/95

ENSAYOS DE MIGRACION TOTAL DE ENVASES Y EQUIPAMIENTOS CELULOSICOS EN CONTACTO CON ALIMENTOS.

1. ALCANCE

Esta norma se aplica a envases y equipamientos celulósicos no revestidos o revestidos o tratados superficialmente con pigmentos minerales parafinas y/o resinas poliméricas; destinados a entrar en contacto con alimentos.

2. FUNDAMENTO

Este método se basa en la cuantificación gravimétrica del residuo total extraído del material celulósico luego del contacto con los simulantes de alimentos bajo las condiciones patronizadas que representan las condiciones reales de empleo del material.

3. CONDICIONES DE EXTRACCION

Para los ensayos de migración deberán ser utilizados los simulantes descritos en la Res GMC 30/92 excepto que el simulante D será n-heptano. El contacto de los materiales celulósicos con los simulantes en las condiciones de tiempo y temperatura seleccionados en la tabla 1, será realizado de manera que reproduzca las condiciones normales y previsibles de uso en la elaboración, fraccionamiento, almacenamiento, distribución, comercialización y consumo de los alimentos. El análisis debe ser efectuado por cuadruplicado, acompañado por el análisis de un blanco.

- a. elaboración- condiciones que se verifiquen en períodos relativamente cortos, tales como: pasteurización, esterilización, acondicionamiento en caliente, etc.
- b. almacenamiento- contacto prolongado durante el almacenamiento a temperatura ambiente o de refrigeración.
- c. consumo- calentamiento del alimento en el propio envase antes de la ingestión; utilización de utensilios domésticos de material celulósico en contacto con alimentos.

Si un envase o equipamiento de material celulósico es utilizado en varias condiciones de contacto de la tabla 1, los ensayos de migración serán realizados sometiendo las muestras sucesivamente a estas condiciones de test, usándose el mismo simulante.

Para un determinado tiempo de contacto, si el material celulósico pasa los ensayos de migración a una determinada temperatura, no es necesario efectuar el test a una temperatura menor.

Para una determinada temperatura de contacto, si el material celulósico pasa los ensayos de migración a un determinado tiempo de contacto, no es necesario efectuar el test a un tiempo menor.

Siempre que las condiciones de temperatura y tiempo no están especificadas en las condiciones impuestas en la tabla 1, deben ser seguidas las condiciones que más se aproximen a las condiciones reales de uso.

Para mantener las muestras a la temperatura seleccionada, pueden ser utilizados, dependiendo del caso, congelador, refrigerador, baño de agua, estufa, autoclave u horno microondas.

4. REACTIVOS

- Agua destilada y desmineralizada;
- n- heptano p.p.a.;
- Solución de ácido acético al 3 % (p/v)
- Solución alcohólica al 15 % (v/v) o la concentración más próxima a la del alimento, preparado a partir de alcohol etílico 95% diluido con agua destilada desmineralizada;
- Cloroformo p.p.a.

5. PROCEDIMIENTO

5.1 EXTRACCION

5.1.1. Siempre que el envase, equipamiento o material lo permita realizar la extracción directamente en él, según el método siguiente.

5.1.1.1. EQUIPOS

- a) vaso de bohemia
- b) cápsula de platino o de vidrio borosilicato
- c) estufa
- d) plancha de calentamiento
- e) balanza analítica con sensibilidad de 0,1 mg
- f) desecador

5.1.1.2. PROCEDIMIENTO

- a) Tomar un número de envases o equipamientos tal que la superficie ensayada sea de por lo menos 600 cm².
- b) Colocar el simulante elegido, en una relación de 0,3 ml/cm² de superficie ensayada, a la temperatura seleccionada según la tabla 1, cubrir o cerrar el recipiente y dejar a la temperatura de ensayo el tiempo indicado.
- c) Al final del período de exposición, dejar llegar a temperatura ambiente, juntar el solvente de cada uno de los envases o equipamientos utilizados en cada réplica en un matraz Erlenmeyer o vaso de bohemia limpio.
- d) Lavar los envases de ensayo con una pequeña cantidad de solvente limpio y adjuntar los líquidos de lavado al recipiente del ítem c).
- e) Evaporar el solvente hasta aproximadamente 100 ml y transferir a una cápsula tarada de platino o vidrio borosilicato.

f) Lavar el matraz o vaso de bohemia 3 veces con pequeñas porciones del solvente utilizado, adjuntando los líquidos de lavado en la cápsula.

g) Evaporar el contenido de la cápsula hasta pocos mililitros evitando proyecciones, en una plancha de calentamiento. Los últimos mililitros deben evaporarse en estufa a 105° C.

h) Enfriar la cápsula en un desecador por 30 minutos y pesar el residuo con precisión de 0,1 mg.

i) Calcular la migración total en mg/dm² de superficie de envase ensayada según el ítem 6.

Cuando la migración total exceda el límite establecido en el ítem 7, proseguir con la extracción del residuo soluble en cloroformo según el ítem 5.3.

5.1.2. Siempre que el envase, equipamiento o material no permita realizar la extracción según el ítem 5.1.1., en el caso de materiales sin impresión y sin revestimiento con pigmentos minerales (sin coating) realizar la extracción según el método siguiente.

5.1.2.1. EQUIPOS

a) baño de agua termostatzado, con temperatura variable (con capacidad para que un vaso de bohemia de 800 ml quede parcialmente sumergido)

b) balanza analítica con sensibilidad de 0.1 mg.

c) pinzas

d) planchas de calentamiento

e) estufa

f) mufla

g) clips de papel N° 2

h) vaso de bohemia de 800 ml con vidrio de reloj para tapar

i) vaso de bohemia de 250 ml

j) 5 telas cuadradas de mínimo 40 cm² cada una de acero inoxidable N° 316

k) soporte para contener varias muestras

l) alambre capaz de sostener el sistema de fijación de las probetas

5.1.2.2. PROCEDIMIENTO

a) Para cada una de las réplicas de extracción, cortar precisamente 8 probetas cuadradas, iguales a las telas de 40 cm² mínimo de la muestra celulósica a ser ensayada.

b) Montar cuidadosamente las 8 probetas y las telas metálicas en forma de sandwich, de modo que el lado de contacto con el alimento de cada probeta quede siempre en contacto con la tela como se describe: tela, probeta, probeta, tela, probeta, probeta, tela, etc.

c) Ensamblar el sandwich cuidadosamente con un clip de papel N° 2, dejando un espacio suficiente en el tope como para poder atravesar el alambre.

d) Colocar todo el conjunto en un vaso de bohemia de 800 ml conteniendo 100 ml del solvente simulante apropiado, en un baño con la temperatura deseada, cubrir con un vidrio de reloj y dejar el tiempo necesario.

- e) Después del acondicionamiento, usando las pinzas, cuidadosamente retirar el sandwich, prender en el soporte y dejar escurrir sobre el propio solvente simulante usado en este test.
- f) Cuando el solvente se ha escurrido, transferir el mismo a un vaso de bohemia tarado de 250 ml.
- g) Lavar el vaso de bohemia de 800 ml tres veces usando no más de 50 ml del solvente utilizado en el ensayo.
- h) Determinar el residuo total extraído no volátil como se describe en el ítem 5.2.

5.1.3. Siempre que el envase, equipamiento o material no permita realizar la extracción según el ítem 5.1.1. y en el caso de materiales con impresión externa y/o revestidos con pigmentos minerales y/o revestidos o tratados superficialmente con parafinas y/o resinas poliméricas y/o laminados cuya capa interna es de material celulósico, realizar la extracción según el método siguiente.

5.1.3.1. EQUIPOS

- a) dispositivo que permita la fijación de la probeta de forma que el contacto con el simulante sea sólo del lado de interés como por ejemplo el de la figura 1 , o la celda descrita en "Official Methods of Analysis of Official Analytical Chemists" 13th Ed. (1980) Secc. 21.010-21.015
- b) vasos de vidrio con borde recubierto por una cinta de teflón
- c) vaso de bohemia

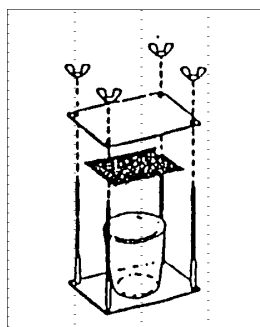


Figura 1

5.1.3.2. PROCEDIMIENTO

- a) Cortar las muestras de dimensiones compatibles con los dispositivos empleados. El número de probetas usados para cada determinación debe proveer un área total de contacto de por lo menos 600 cm².
- b) Colocar el solvente simulante en el número adecuado de vasos de vidrio con borde recubierto por una cinta de teflón, de modo que en total se utilice un volumen de 100 ml, y se mantenga la relación área/volumen en cada uno de los vasos.
- c) Colocar la probeta sobre el vaso y adaptar el conjunto al dispositivo de fijación. (Figura 1)

- d) Invertir el dispositivo para que haya contacto del solvente con la probeta
- e) Hacer un blanco sustituyendo la probeta por una placa de vidrio para verificar que no haya migración de los elementos de la cinta de sellado para el solvente
- f) Dejar en contacto el tiempo y a la temperatura estipulados en la tabla n° 1
- g) Invertir el dispositivo a la posición normal y dejarlo escurrir el tiempo necesario
- h) Retirar las probetas y juntar las alícuotas de solvente en un vaso de bohemia tarado.
- i) Lavar los vasos de vidrio con no más de 20 ml, por vaso, del solvente utilizado en el ensayo.
- j) Determinar el residuo total no volátil extraído como se describe en el ítem 5.2.

5.2. DETERMINACION DEL RESIDUO TOTAL

- A) Evaporar el solvente en una plancha de calentamiento hasta aproximadamente 5 ml que deberán ser totalmente evaporados en una estufa a aproximadamente 10° C.
- b) Enfriar el vaso de bohemia en un desecador por 30 minutos y pesar el residuo en una balanza analítica con precisión de 0.1 mg.
- c) Restar el peso obtenido en el análisis del blanco, obteniendo un residuo total (R).

El peso del blanco debe ser $< 1.0 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ y $< 30\%$ del peso del residuo total.

- d) Calcular la migración total en mg/dm^2 de muestra, de acuerdo con lo descrito en el ítem 6.

Cuando la migración total exceda el límite establecido en el ítem 7, proseguir con la extracción del residuo soluble en cloroformo.

5.3. DETERMINACION DEL RESIDUO SOLUBLE EN CLOROFORMO

- a) Adicionar 50 ml. de cloroformo p.p.a. al residuo total (R) obtenido en el ítem 5.2.
- b) Calentar cuidadosamente y filtrar a través de un papel de filtro Whatman N° 41 (o equivalente) utilizando un embudo de vidrio.
- c) recoger el filtrado en una cápsula de porcelana ó platino limpia y tarada.
- d) Lavar el vaso de bohemia y el papel de filtro con una segunda porción de cloroformo y juntarlo con el filtrado original
- e) Evaporar hasta unos pocos ml en la plancha de calentamiento. Los últimos ml deberán ser evaporados en una estufa a aproximadamente 105° C.

f) Enfriar la cápsula en un desecador por 30 minutos y pesar con precisión de 0.1 mg para obtener el residuo soluble en cloroformo (R'). Este residuo R' debe sustituir a R en las ecuaciones descritas en el ítem 6.

Cuando la migración total calculada con el residuo soluble en cloroformo (R') exceda el límite establecido en el ítem 7, se debe proceder a la corrección por zinc.

La corrección para ceras, vaselinas y aceite minerales es necesaria en el caso de que éstos formen parte de la composición de la muestra.

5.4. DETERMINACION DEL RESIDUO SOLUBLE EN CLOROFORMO CORREGIDO PARA ZINC.

a) Calcinar el residuo soluble en cloroformo obtenido en cápsula de platino por calentamiento sobre mechero tipo Meker o en mufla a temperatura equivalente, para destruir la materia orgánica y se deja a rojo vivo por aproximadamente un minuto.

b) Enfriar al aire durante 3 minutos y luego en desecador durante 30 minutos.

c) Pesar con precisión de 0,1 mg.

d) Esta ceniza se analiza para determinar zinc, de acuerdo con el método A.O.A.C. u otro equivalente. Se expresa el contenido de Zn en la ceniza como oleato de zinc y se resta esta cantidad del residuo soluble en cloroformo (R'), para obtener el valor del residuo soluble en cloroformo corregido por zinc (R'').

Este R''sustituye a R' en las ecuaciones presentadas en el ítem 6.

5.5. DETERMINACION DEL RESIDUO SOLUBLE EN CLOROFORMO CORREGIDO PARA CERAS, VASELINAS Y ACEITES MINERALES.

5.5.1 . EQUIPOS Y MATERIALES

a) Columna cromatográfica patrón de 10 mm de diámetro interno X 60 cm (o bureta patrón de 50 ml con diámetro interno de 10-11 mm) con una válvula reguladora de vidrio, resina de perfluorocarbono u otro material equivalente.

La columna (o bureta) puede ser opcionalmente equipada con un disco de vidrio sinterizado y el tope de la columna puede ser opcionalmente ajustado con reserva de 100 mm de solvente.

b) lana de vidrio fina

c) arena fina

d) óxido de aluminio grado cromatográfico (80-200 mesh)

e) cilindro graduado

f) sulfato de sodio anhidro

g) heptano

5.5.2. PREPARACION DE LA COLUMNA

- a) Colocar una pequeña porción de lana de vidrio fina en el fondo de la columna (o bureta) si ésta no estuviera equipada con disco de vidrio sintetizado.
- b) Colocar una capa de 15-20 mm de arena fina.
- c) Medir 15 mm de óxido de aluminio grado cromatográfico (80-200 mesh) en un cilindro graduado. Para medir bata cuidadosamente el cilindro para acomodar el óxido de aluminio.
- d) Transferir el óxido de aluminio a la columna cromatográfica batiendo levemente durante y después de la transferencia.
- e) Colocar sobre la capa de óxido de aluminio una capa de 1 a 1,5 cm de sulfato de sodio anhidro y en el tope colocar una porción de lana de vidrio de 6 a 10 mm.
- f) A continuación adicionar 25 ml de heptano a la columna con la válvula reguladora abierta para permitir que el heptano pase a través de la columna hasta que el nivel del líquido alcance el tope de la columna y entonces cerrar la válvula.

5.5.3. PROCEDIMIENTO PARA EL RESIDUO SOLUBLE EN CLOROFORMO QUE PESE 0.5 g y MENOS,

- a) Disolver el residuo soluble en cloroformo obtenido en el ítem 5.3. adicionado 20 ml de heptano y mezclando si es necesario.
- b) Calentar cuidadosamente hasta disolver el residuo. Se puede adicionar hasta 50 ml de n-heptano para auxiliar la disolución del residuo.
- c) Enfriar hasta temperatura ambiente (si la solución se torna turbia, usar el procedimiento descrito en el ítem 5.5.4. para obtener una alícuota de solución de heptano que contenga 0.1-0.5 g de residuo soluble en cloroformo).
- d) Transferir el heptano a la columna.
- e) Enjuagar el vaso de bohemia con 10 ml de heptano y adicionar a la columna.
- f) Dejar pasar el líquido a través de la columna, goteando aproximadamente a 2 ml/ minuto y recoger la muestra eluída en un vaso de bohemia limpio y tarado.
- g) Cuando el nivel del líquido alcanza el tope de la columna, cerrar la válvula reguladora temporalmente.
- h) Enjuagar el frasco que contenía la muestra con 10-15 ml de heptano y adicionarlos a la columna.
- i) Eluir la columna con más heptano, recolectando un total aproximado de 100 ml de solvente.

j) Evaporar sobre plancha de calentamiento el heptano eluido de la columna hasta aproximadamente 5 ml.

k) Secar lo restante en estufa a 105°C por 15 minutos. Enfriar el vaso en un desecador por 30 minutos y pesar el residuo con precisión de 0.1 mg. ·

l) Sustraer el peso obtenido al peso del residuo soluble en cloroformo (R') para obtener el residuo corregido para cera, vaselina y aceites minerales (RR'). Este RR' sustituye al R' en las ecuaciones presentadas en el ítem 6.

5.5.4. PROCEDIMIENTO PARA EL RESIDUO SOLUBLE EN CLOROFORMO QUE PESE MAS DE 0.5 g.

a) Disolver el residuo soluble en cloroformo siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ítem 5.5.3 usando una mayor cantidad de heptano.

b) Transferir la solución de heptano a un matraz aforado de tamaño apropiado y ajustar el volumen con adición de heptano (por ejemplo: matraz aforado de 250 ml para un residuo de 2.5 g)

c) Pipetear una alícuota (50 ml) calculada para contener 0.1.-0.5 g de residuo soluble en cloroformo y analizar cromatográficamente como está descrito en el ítem 5.5.3. En este caso el residuo seco pesado de heptano debe ser multiplicado por el factor de dilución para obtener el residuo de cera, vaselina y aceite mineral a ser sustraído del peso de residuo soluble en cloroformo (R') para obtener la corrección del residuo soluble en cloroformo para cera, vaselina y aceite mineral (RR'). Este RR' sustituye al R' en la ecuación presentada en el ítem 6 .

En el caso de que el extracto soluble en cloroformo contenga ceras de alto punto de fusión (punto de fusión mayor que 77° C) puede ser necesario una nueva dilución de la solución de heptano en la que una alícuota de 50 ml pueda contener solamente 0.1-0.2 g de residuo soluble en cloroformo.

6.CALCULOS

6.1. En el caso de que el solvente simulante utilizado sea agua, soluciones de ácido acético o soluciones alcohólicas la migración total se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

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

donde:

Q = migración total en mg/dm²

R = masa del residuo total en mg

S = superficie de la muestra ensayada en cm².

6.2. En el caso de que el solvente simulante utilizado sea el heptano, la migración total se calcula de la siguiente manera:

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

donde:

Q = migración total en mg/dm²

R = masa del residuo total en mg

S = superficie de la muestra ensayada en cm²

F = 5 , que corresponde al factor de corrección debido a la mayor extracción en n-heptano cuando es comparada con la extracción, en las mismas condiciones, por un alimento aceitoso ó graso.

R', R'' y RR' sustituyen a R en la ecuación cuando es necesario.

7. LIMITE

El límite de migración total para envases y equipamientos celulósicos en contacto con alimentos, con las correcciones indicadas en esta resolución, es de 8 mg/dm².

TABLA 1: CONDICIONES PARA LOS ENSAYOS DE MIGRACION

CONDICIONES DE ENSAYO

Condiciones de contacto en uso real	SIMULANTE A agua destilada	SIMULANTE B ácido acético al 3% (p/v)	SIMULANTE C Etanol al 15% (v/v)	SIMULANTE D n-Heptano (l)
A. Conservac. (contacto prolongado $t > 24$ hs $T < 5^{\circ} C$ $5^{\circ} C < T < 40^{\circ} C$	20°C/48hs 50°C/24hs	20°C/48hs 50°C/24hs	20°C/48hs 50°C/24hs	20°C/30m 20°C/30m
B. Contacto breve (2 hs<t<24hs) a T amb.	40°C/24hs	40°C/24hs	40°C/24hs	20°C/15m
C. Contacto momentáneo (t<2hs) a temperatura ambiente	40°C/2hs	40°C/2hs	40°C/2hs	20°C/15m
D. Elaboración $40^{\circ} C < T < 80^{\circ} C$ $80^{\circ} C < T < 100^{\circ} C$ $T > 100^{\circ} C$	65°C/2hs 100°C/30 min 120°C/2hs	65°C/2hs 100°C/30 min 120°C/2hs	65°C/2hs ---- ----	40°C/30 m 50°C/30 m 65°C/2 hs
E. Llenado en caliente $T > 70^{\circ} C$	llenar a T ebullic. y enfriar a 38° C	llenar a T ebullic. y enfriar a 38° C	----	50° C/15m

(l) En el caso del material celulósico revestido con parafina no es requerido el ensayo de migración total con el simulante n-heptano.