

CETEA 469 / 13

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Gerência Geral de Alimentos
A/C: Gustavo Peres

Dificuldades e dúvidas encontradas com o método de migração específica de metais da Resolução RDC nº 20/07 - "Regulamento Técnico sobre Disposições para embalagens, Revestimentos, Utensílios, Tampas e Equipamentos Metálicos em Contato com Alimentos".

Os itens 4.1 e 4.4 da resolução RDC nº 20/07 fazem as seguintes citações:

4.1. As tampas, embalagens, utensílios e equipamentos metálicos, cujas superfícies estejam em contato com o alimento, revestida total ou parcialmente com vernizes ou esmaltes poliméricos, vitrificadas ou em louça, devem ser submetidos aos ensaios de migração global, migração específica e limite de composição descritos nas Resoluções correspondentes.

4.4. Determinação da migração específica de metais em embalagens de folhas de flandres

4.4.1. Simulantes e preparação de amostra.

Para a realização dos ensaios de migração específica de metais são classificados os alimentos e fixados os respectivos simulantes da seguinte forma:

Tipo A: Alimentos aquosos ácidos e não ácidos, esterilizados na embalagem por ação do calor, que podem conter sal e/ou açúcar e incluir emulsões óleo/água, ou baixo teor de gorduras: Estes produtos devem ser ensaiados com uma solução aquosa contendo 3% de cloreto de sódio, 10% de sacarose e 1% de ácido tartárico, com a que se encherá a embalagem. Deve-se manter a embalagem fechada hermeticamente, contendo a solução em banho de água por 2 horas a 100°C ou em autoclave durante 30 minutos a 120°C.

Tipo B: Alimentos de composição similar aos do Tipo A, que não sofrem tratamento térmico. Estes alimentos devem ser ensaiados com o mesmo simulante aos do tipo A, mantendo as embalagens durante 24 horas a 80°C.

Tipo C: Alimentos (bebidas) com um conteúdo de álcool superior a 4%. Estes produtos devem ser ensaiados com uma solução aquosa de etanol a 8%, contendo 0,5% de ácido tartárico, mantendo a embalagem durante 48 horas a 40°C.

4.4.2 Em todos os casos o espaço livre bruto da embalagem no ensaio não deve ser superior a 6-7% de seu volume total. Deverá ser efetuado um fechamento hermético da embalagem, na ausência de ar, para o qual poderá ser utilizado o acondicionamento com a solução aquecida, a remoção do ar por meios mecânicos, a inertização ou outro método que produza o mesmo efeito.

4.4.3 No caso de ensaio de tampas para embalagens de vidro, deve-se adotar o mesmo procedimento, utilizando-se a embalagem correspondente em posição invertida de modo a permitir o contato do material em ensaio com o simulante. Neste caso, quando se tratar de alimentos tipo A, as condições de extração devem ser em banho de água por 2 horas a 100°C.

Comentários:

A citação do item 4.4 afirma que o método da migração específica de metais aplica-se às embalagens produzidas em folhas de flandres, porém de acordo com o item 4.1, o ensaio seria aplicável a todos os tipos de materiais metálicos de abrangência deste regulamento técnico. Na antiga Portaria nº 28/96, revogada com a publicação da Resolução RDC nº 20/07, a determinação da migração específica de metais aplicava-se a todos os tipos de embalagens metálicas, ou seja, latas produzidas em folha de flandres, folha cromada, alumínio, etc. Desta forma, o título do item 4.4 necessita ser revisado para "Determinação da migração específica de metais em embalagens de folhas metálicas".

O item 4.4.1. classifica os alimentos e estabelece os tipos de simulantes e as condições de contato para o ensaio de migração específica de metais das embalagens acabadas, sendo os simulantes indicados:

- 1) Solução aquosa contendo 3% de cloreto de sódio, 10% de sacarose e 1% de ácido tartárico;
- 2) Solução aquosa de etanol a 8%, contendo 0,5% de ácido tartárico.

A técnica de espectrometria de emissão atômica induzida por plasma – ICP OES é amplamente utilizada para a quantificação de elementos metálicos e possui sensibilidade adequada para ser utilizada na determinação da migração específica de metais de materiais de embalagem. O CETEA/ITAL dispõe de um equipamento marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2000DV, com vistas axial e radial, com o qual implantamos o método de migração específica de metais recomendado pela Resolução nº 20/07, tendo sido levantadas as seguintes dificuldades:

Simulante 1): O teor total de sólidos nesta solução é de 14%, sendo que 3% é de cloreto de sódio. A presença de sódio causa um elevado sinal de fundo e potencializa as interferências espectrais em ICP OES, interferindo na determinação dos elementos migrados. Além disso, reduz drasticamente a vida útil da tocha de quartzo. A presença da sacarose na solução, mesmo utilizando-se um sistema de introdução de amostra para alto teor de sólidos, provoca o entupimento do sistema, inviabilizando a análise após a leitura de poucas replicas.

Simulante 2): O teor alcoólico da solução não possibilita a sua leitura direta, pois extingue a chama. Neste caso, há necessidade do tratamento da solução antes da leitura, diluindo a solução a ser analisada, diminuindo a sensibilidade para a detecção.

Outra dificuldade verificada neste ensaio é a ocorrência de corrosão do material em análise, principalmente nos ensaios conduzidos em altas temperaturas, a qual é muito mais intensa do que ocorreria no seu uso real. A formação dos óxidos também interfere na determinação dos metais nas soluções da migração específica.

O CETEA/ITAL está conduzindo alguns testes para encontrar uma alternativa de solução simulante para a avaliação de embalagens metálicas acabadas. Até o momento foram avaliadas duas soluções, sendo a primeira uma solução de ácido acético 3% (m/v), a qual foi escolhida com base na Resolução nº 52/10, que estabelece esta solução para a determinação de migração específica de metais de embalagens poliméricas coloridas. A segunda foi uma solução de ácido cítrico a 0,5% (m/v), a qual foi escolhida pelo fato do ácido cítrico ser componente de muitos alimentos.

Foram avaliados três tipos de latas, todas com envernizamento polimérico interno, sendo uma lata de duas peças produzida em folha cromada, a qual representa as latas mais utilizadas para acondicionamento de pescados; latas de três peças em folha de flandres com costura lateral em solda elétrica, a qual é utilizada para o acondicionamento de diferentes tipos de alimentos como conservas, derivados de leite (creme de

leite, leite condensado), produtos cárneos, derivados de tomate (extrato, molhos), etc, e latas de alumínio utilizadas para refrigerantes, sucos e outras bebidas alcoólicas e não alcoólicas.

A escolha das condições de tempo e temperatura para a realização dos testes foi baseada nas recomendações da Resolução nº 51/10, de forma a representar uma condição drástica de processamento térmico, aplicável tanto para alimentos como para bebidas, seguido de contato prolongado a temperaturas de até 40 °C. As latas de aço em folha cromada e folha de flandres foram avaliadas com os dois simulantes com contato a 100 °C por 8 horas, seguido de 40 °C por 10 dias. A lata de alumínio foi avaliada com os dois simulantes com contato a 70 °C por 2 horas, seguido de 40 °C por 10 dias. As Figuras 1 e 2 apresentam as características das latas de aço antes do ensaio e após os contatos com os simulantes estudados, com presença de corrosão e a Figura 3 apresenta a lata de alumínio antes do contato com os simulantes, que não sofreu corrosão após o contato com as soluções.

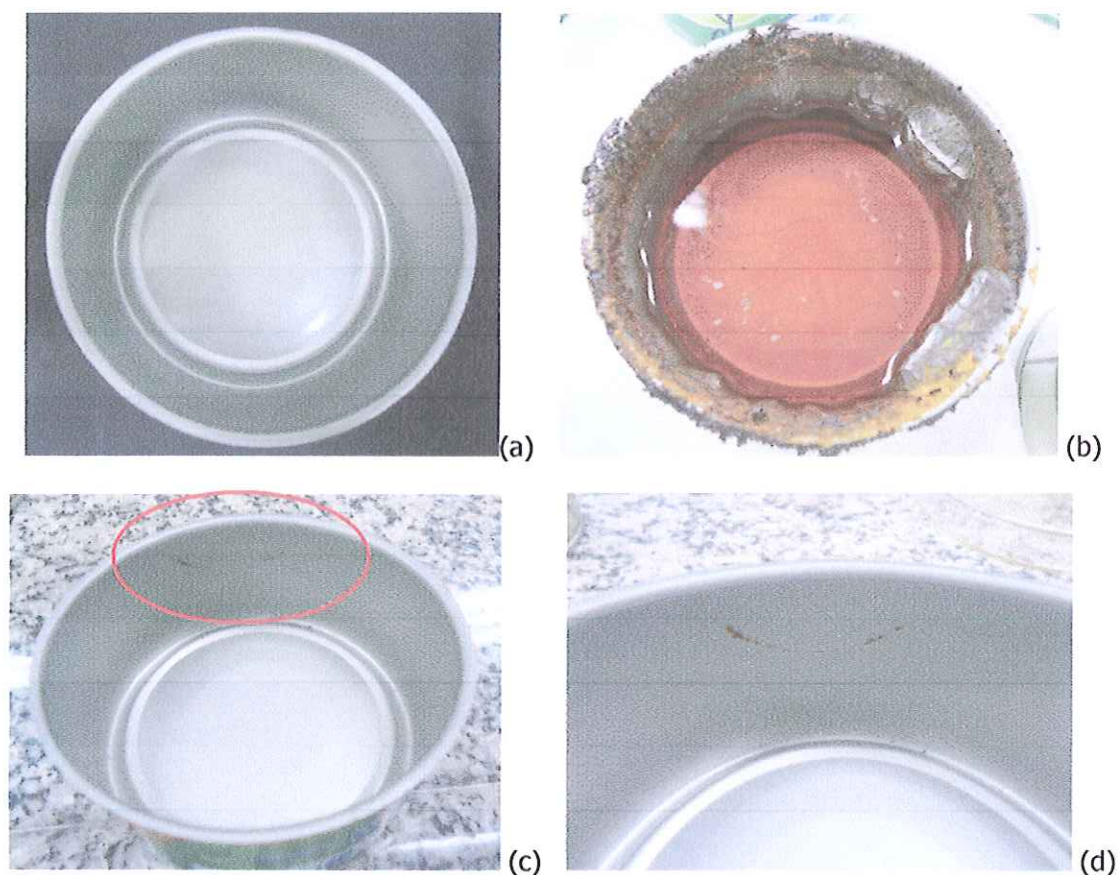


FIGURA 1. Lata de duas peças em folha cromada: (a) sem uso; (b) após contato com solução de ácido acético a 3% (m/v), (c) e (d) após contato com solução de ácido cítrico 0,5% (m/v), ambas a 100 °C por 8 horas, seguido de 40 °C por 10 dias. A fotografia (d) apresenta detalhe da corrosão da lata apresentada na fotografia (c).



(a)



(b)



(c)

FIGURA 2. Lata de folha de flandres: (a) sem uso; (b) após contato com solução de ácido acético a 3% (m/v) e (c) após contato com solução de ácido cítrico 0,5% (m/v), ambas a 100 °C por 8 horas, seguido de 40 °C por 10 dias. A lata (c) apresenta resíduo de cloreto no topo da lata.



FIGURA 3. Lata de alumínio sem uso. Não houve alteração da lata após contato com a solução de ácido acético a 3% (m/v) e solução de ácido cítrico 0,5% (m/v), ambas a 70 °C por 2 horas, seguido de 40 °C por 10 dias.

As latas de folha cromada e as latas de folha de flandres apresentaram corrosão leve logo após o contato breve a temperatura elevada (100 °C por 8 horas) e corrosão intensa no final do contato com a solução de ácido acético a 3% (m/v), principalmente a lata de folha cromada (Figura 1b). Para a solução de ácido cítrico 0,5% (m/v) houve uma pequena corrosão em ambas as latas e alteração da cor do simulante para a cor amarelo claro, típico da presença de ferro. Para as latas de alumínio, ambas as soluções avaliadas ficaram inalteradas e também não foi observada corrosão interna nas latas após o contato com ambos os simulantes na condição de tempo e temperatura mencionada.

A opção de uso de solução de ácido acético das latas de aço foi descartada. O simulante solução de ácido cítrico ainda será analisado em relação à migração específica de metais.

A ocorrência de corrosão na avaliação de latas acabadas interfere não apenas nos ensaios de migração específica de metais, mas também nos ensaios de migração total. Para os ensaios de migração total o CETEA tem conduzido os ensaios com os vernizes internos aplicados em placas de vidro ou de aço inox. Apesar do ensaio de migração total ser viável quando o revestimento é o aplicado em outros corpos-de-prova, como sugerido pela Resolução nº 20/07, esta preparação é difícil, pois devem simular as condições de aplicação do revestimento polimérico (camada seca e cura) similares as condições de aplicação real na lata acabada.

A determinação da migração específica de metais nos alimentos acondicionados na embalagem em estudos de vida de prateleira seria a alternativa mais próxima da real, porém aplica-se apenas ao conjunto lata/alimento avaliados, são estudos muitos longos, onerosos e necessitam de validação da metodologia analítica para cada alimento a ser estudado.

Em relação ao controle de metais em embalagens metálicas, os itens da Resolução RDC nº 20/07 apresentam as seguintes redações:

3.1.12 Os materiais metálicos não devem conter mais de 1% de impurezas constituídas por chumbo, arsênio, cádmio, mercúrio, antimônio e cobre, considerados em conjunto. O limite individual de arsênio, mercúrio e chumbo não deve ser maior do que 0,01%.

3.2. Revestimentos poliméricos podem ser elaborados com as substâncias incluídas nas listas positivas de polímeros e aditivos para materiais plásticos em contato com alimentos com as restrições de uso e limites de composição e migrações específicas, estabelecidos nas Resoluções correspondentes.

3.3. Corantes e pigmentos: É permitido o uso de corantes e pigmentos para o pintado, decorado, revestimento e esmaltado.

3.3.1 Os corantes e pigmentos utilizados para colorir revestimentos poliméricos devem cumprir com os requisitos de pureza da Resolução "Critérios Gerais para Embalagens e Equipamentos Alimentícios em Contato com Alimentos".

3.3.2 Os objetos com corantes e pigmentos utilizados para colorir esmaltados e vitrificados devem cumprir com a migração específica de cádmio e chumbo descrita na Resolução "Embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica destinados a entrar em contato com alimentos".

Comentários:

Em função das dificuldades analíticas levantadas, é importante reavaliar a questão da realização dos ensaios de migração específica de metais na lata acabada.

Os metais de maior importância toxicológica são controlados nas ligas metálicas, nos pigmentos em pó, no verniz acabado e vedantes (Resolução RDC nº 52/10), quando se trata do uso de materiais internos pigmentados, e nos materiais vitrificados (Portaria nº 27/99). Uma alternativa seria substituir a realização do ensaio de migração específica de metais na lata acabada pelos ensaios de determinação de metais nos materiais poliméricos e elastoméricos aplicados a elas, uma vez que os elementos de importância toxicológica proveniente do material metálico são controlados na lista positiva e nos requisitos de composição dos materiais metálicos base das latas.

Campinas, 07 de fevereiro de 2013.



Elisabete Segantini Saron
Pesquisadora
CETEA/ITAL



Sílvia Tondella Dantas
Gerente - Embalagens Metálicas e de Vidro
CETEA/ITAL