

CONTROLE DA ADEQUAÇÃO DE EMBALAGENS METÁLICAS REVESTIDAS PARA ALIMENTOS ÁCIDOS*

Neusa Santesso GARRIDO***
Neus Sadocco PASCUET**
Lúcia Tiego Fukushima MURATA**
Maria Rosa da Silva de ALCANTARA**
Maria Cecília Depieri NUNES**
Alice Momoyo SAKUMA**

RIALA 6/786

GARRIDO, N.S.; PASCUET, N.S.; MURATA, L.T.F.; ALCANTARA, M.R.S.; NUNES, M.C.D. & SAKUMA, A.M. - Controle da adequação de embalagens metálicas revestidas para alimentos ácidos. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 55(2):67-72, 1995.

RESUMO: Os cinco principais tipos de embalagens metálicas fabricados no Brasil para acondicionamento de alimentos ácidos foram analisados para verificar seu comportamento frente a legislação brasileira e testar como solventes alternativos: clorofórmio, metilacetona e N,N-dimetilformamida, para determinar a fração orgânica do resíduo obtido após prova de cessão. Das amostras analisadas, 40% apresentaram valores de resíduo total (fração orgânica e inorgânica) acima do permitido. O clorofórmio mostrou-se o melhor solvente para a extração. Foram determinados, também, os teores de chumbo, ferro e estanho migrados das embalagens metálicas.

DESCRITORES: embalagens metálicas, alimentos ácidos, determinações: chumbo, ferro e estanho, espectrofotometria de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio acoplado indutivamente.

INTRODUÇÃO

As embalagens metálicas, graças à sua resistência mecânica e impermeabilidade, são utilizadas na conservação e armazenamento de alimentos, permitindo o processamento e a esterilização dos mesmos na própria embalagem, sendo ainda ideais para alimentos fotossensíveis¹⁵. Sua grande aceitação no mercado deve-se, também, ao fato do aço ser o material mais reciclado no mundo. No Brasil, atualmente, 18% das latas são recicladas⁸.

Existem no mercado diferentes tipos de materiais metálicos, produzidos com aço de baixo teor de carbono, revestidos em sua grande maioria com estanho quimicamente puro (folha-de-flandres) ou com cromo (folhas cromadas)²¹. Estes possuem características mecânicas e químicas que influem definitivamente no desempenho da embalagem. Também interferem

no comportamento final da embalagem, os diferentes tipos de vernizes que são aplicados sobre os materiais metálicos e cuja escolha é feita em função das características do produto alimentício que entrará em contato com a embalagem.

Os revestimentos orgânicos utilizados na parte interna das embalagens metálicas auxiliam na proteção contra a corrosão, prevenindo a dissolução dos metais pela interposição de uma barreira física entre o substrato metálico e o alimento²⁰. Além disso, uma grande importância tem sido dada ao uso desses produtos por razões puramente estéticas. O valor de uma aparência limpa na lata vazia combinada com a boa preservação do alimento, tanto no odor quanto na sua cor não podem ser desprezadas¹⁹.

O bom desempenho do verniz aplicado vai depender da espessura da camada do revestimento, de sua

* Realizado na Seção de Plásticos, Vernizes e Outros Materiais de Embalagem e na Seção de Equipamentos Especializados do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

**Do Instituto Adolfo Lutz - Laboratório Central.

***Do Instituto Adolfo Lutz - Laboratório I de Ribeirão Preto.

aderência sobre a folha, e do seu grau de cozimento e porosidade²⁰.

Existem, entretanto, situações em que danos mecânicos removem o filme de verniz e expõem a camada metálica prejudicando assim a finalidade deste. Por mais bem aplicado que seja um verniz, uma certa porosidade não pode ser evitada, devido à aspereza da folha metálica e a não perfeita homogeneidade do verniz. Os microfuros formados na aplicação dão fragilidade à película¹⁰.

Em termos de proteção à corrosão da lata, o fator mais importante a ser considerado é a agressividade do alimento¹⁹.

Produtos alimentícios são sistemas complexos com diferentes propriedades físico-químicas e valores de pH, constituídos de uma gama de compostos que podem acelerar ou inibir o mecanismo da corrosão.

Do ponto de vista de Saúde Pública, dois fatores devem ser considerados na aprovação de uma embalagem metálica envernizada para alimentos: a migração de substâncias provenientes do revestimento orgânico e a de metais da lata.

Assim, após o tratamento térmico e durante o período de estocagem dos alimentos enlatados, as interações verniz-alimento praticamente não devem ocorrer¹.

O teor de estanho que se transfere da lata para o alimento tem um limite de migração estabelecido pelo CODEX ALIMENTARIUS⁷ e através da determinação da quantidade migrada pode-se determinar a vida-de-prateleira do alimento.

O ferro, que é um componente natural dos alimentos, pode ter sua concentração aumentada como consequência do enlatamento. Na maioria dos casos, os níveis presentes não ocasionam problemas, embora teores da ordem de 30 mg/kg de alimento ou menores confirmam odor e sabor ao produto, provocando uma perda de qualidade².

A dissolução do chumbo proveniente da embalagem onde se utilizou a solda convencional de chumbo/estanho para os alimentos é importante do ponto-de-vista de Saúde Pública, devido à sua toxicidade¹⁶. A eliminação de chumbo pelo organismo é lenta, fazendo com que seu consumo por períodos prolongados, mesmo a baixas concentrações, origine o acúmulo em quantidade suficiente para manifestação de seus efeitos tóxicos^{11, 18}. Entretanto, a maioria das latas comercializadas atualmente no Brasil são eletrossoldadas e não utilizam mais a solda convencional⁹.

Na legislação brasileira as embalagens metálicas revestidas são objeto de duas Resoluções: a Resolução 8/75⁴, referente às folhas metálicas e a Resolução

45/77⁵, que dispõe sobre seus revestimentos orgânicos, ambas da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - C.N.N.P.A.

Na Resolução 45/77, quando se analisa uma embalagem metálica, deve-se fazer o teste da migração global. Frequentemente, para alimentos aquosos ácidos, onde se utiliza o solvente simulante ácido acético a 3% v/v, o resíduo se apresenta acima do limite estabelecido. Em 1990, análises realizadas pelo Instituto Adolfo Lutz condenaram inúmeras amostras de embalagens metálicas revestidas com verniz, colhidas pela fiscalização.

Considerando que a legislação brasileira se refere ao revestimento orgânico, e não ao conjunto folha metálica/revestimento, os setores envolvidos (fabricantes de vernizes, de embalagens metálicas e de alimentos), alegaram que a análise da migração levava em conta o resíduo orgânico, referente ao revestimento e o inorgânico, referente à parte metálica. Foi então formada uma comissão para discutir e estudar este assunto, objetivando avaliar metodologias analíticas alternativas e propor normas mais adequadas para o controle deste tipo de embalagem.

A legislação italiana referente a embalagens metálicas¹³ foi revista e atualizada¹⁴, baseada no trabalho desenvolvido por Barbieri², que sugeria, após a prova de cessão com solvente simulante para alimentos ácidos, uma extração com clorofórmio e somente este segundo resíduo seria considerado, além de dosagens específicas para alguns metais.

Em 1992, a Subcomissão de Embalagens do MERCOSUL passou a estudar propostas de normas específicas para o controle de embalagens metálicas. Nessa ocasião foram enviados os primeiros dados sobre estes estudos.

Assim sendo, os objetivos deste trabalho são: verificar o comportamento das embalagens metálicas frente à legislação brasileira, testar solventes alternativos para determinar a fração orgânica do resíduo obtido após prova de cessão e fornecer subsídios à Comissão do Mercosul para a elaboração de um regulamento técnico específico.

MATERIAL E MÉTODOS

Cinco dos principais fabricantes de embalagens metálicas forneceram amostras de seus produtos mais comumente usados no acondicionamento de alimentos ácidos. As características dessas embalagens estão descritas na Tabela I.

Para cada tipo de embalagem metálica enviada foram efetuadas cinco provas de cessão, em duplicata, utilizando-se como solvente simulante para alimentos ácidos uma solução de ácido acético a 3% v/v, de

TABELA I
Especificação das amostras enviadas

Caracterização da Folha		Tipo de solda	Tipo de lata	Revestimento Orgânico (Verniz)	Camada seca do Verniz* g/m ²	
Corpo	Tampa/fundo					
A	Estanhada	Cromada	Elétrica	Sem friso	Epoxi Óleo Resinoso	10,74
B	Estanhada	Cromada	Elétrica	Frisada	Epoxi / Fenólico Óleo Resinoso Do Corpo: Epóxi/Fenólico	14,80
C	Estanhada	Cromada	Elétrica	Frisada	Da Tampa/Fundo: Óleo Resinoso com deslizante	12,23
D	Estanhada	Estanhada	Convencional	Sem friso	Epoxi/Fenólico Óleo Resinoso	10,74
E	Estanhada	Cromada	Elétrica	Frisada	Epoxi/Fenólico Óleo Resinoso	14,56

* Determinação efetuada de acordo com a metodologia do Livro de Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.

TABELA II
Resíduos obtidos após prova de cessão com ácido acético a 3% v/v e após extração com clorofórmio e metiletilcetona.

Amostra	Resíduo Total		Fração Orgânica	
	Resíduo após prova de cessão (mg/l)	Resíduo após extração com clorofórmio ** (mg/l)	Resíduo após extração com MEC ** (mg/l)	
A	18,7	2,7	2,7	
B	224,6	4,5	3,6	
C	27,2	2,7	0,9	
D	257,9	1,8	1,8	
E	26,3	3,6	5,3	

* Média de 10 (dez) determinações

** Média de 5 (cinco) determinações

TABELA III
Níveis de chumbo, ferro e estanho contidos na fração inorgânica obtida pela extração do resíduo total com clorofórmio e MEC.

Amostra	Fração inorgânica obtida após extração do resíduo com:					
	Clorofórmio*			Metiletilcetona*		
	Chumbo (mg/kg)	Ferro (mg/kg)	Estanho (mg/kg)	Chumbo (mg/kg)	Ferro (mg/kg)	Estanho (mg/kg)
A	<0,05	5,80	<0,04	<0,05	6,42	<0,04
B	<0,05	72,12	<0,04	<0,05	72,69	<0,04
C	<0,05	10,83	<0,04	<0,05	10,39	<0,04
D	2,14	97,12	0,17	7,53	91,67	0,37
E	<0,05	9,94	<0,04	<0,05	10,38	<0,04

* Média de 5 (cinco) determinações.

acordo com a Resolução 45/77. O mesmo procedimento foi realizado substituindo-se o solvente simulante por salmoura cítrica (0,3g de ácido cítrico e 2,0g de cloreto de sódio em 100 ml de água).

Para a determinação do resíduo foi usada a metodologia descrita no Livro de Normas do Instituto Adolfo Lutz¹², estabelecendo-se como tempo de contato 10 dias a temperatura de 40°C.

As frações orgânica e inorgânica do resíduo foram determinadas através da técnica descrita abaixo.

Após a determinação do resíduo com solução de ácido acético efetuou-se a extração da fração orgânica utilizando-se o clorofórmio como solvente, seguindo a técnica:

Em capela, dissolver o resíduo contido na cápsula com 25 ml de clorofórmio, a quente. Filtrar em papel Whatman nº 40. Repetir esta operação por duas vezes com novas porções de clorofórmio. Lavar o papel de filtro com mais 25 ml de clorofórmio. Recoher os filtrados em cápsula tarada. Evaporar e pesar até peso constante (fração orgânica).

Queimar o papel de filtro contendo a fração inorgânica em cápsula a 400° C até obtenção de cinzas brancas. Dissolver em aproximadamente 1 ml de ácido clorídrico concentrado e aquecer em chapa elétrica para eliminar o excesso. Caso as amostras não se solubilizem, colocar 1 ml de ácido nítrico concentrado e aquecer. Transferir para balão volumétrico de 25 ml e completar o volume com água destilada. Determinar neste extrato os teores de chumbo, ferro e estanho.

Paralelamente, fazer o branco correspondente, seguindo o mesmo procedimento.

Neste trabalho, o teor de chumbo foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, mod. 460, com corretor de deutério e lâmpada EDL de chumbo nas condições instrumentais indicadas pelo fabricante para o elemento em estudo.

Os teores de estanho e ferro foram determinados utilizando-se um espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio acoplado indutivamente marca Perkin-Elmer, mod. P40 com comprimentos de onda de 224,605 nm para o estanho e de 238,204 nm para o ferro.

O mesmo procedimento foi seguido substituindo-se o clorofórmio por metiletilcetona (MEC) e N,N-dimetilformamida.

RESULTADOS

Os resultados do estudo comparativo das diferentes técnicas utilizadas se encontram nas tabelas II e III.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Não foram tabelados os resultados obtidos pela técnica de extração com o solvente N,N-dimetilformamida por não apresentarem boa repetibilidade.

Como a simulação dos alimentos ácidos através da solução de ácido acético tem sido questionada, neste estudo foi considerada a salmoura cítrica como solvente alternativo para a simulação, por ser o veículo normalmente utilizado em conservas. Entretanto, a quantificação dos resíduos encontrados quando se utilizou a salmoura cítrica apresentou valores discrepantes, não sendo considerados neste trabalho.

As amostras B e D apresentaram resíduo total acima do permitido pela legislação brasileira. Entretanto, após a extração da fase orgânica com clorofórmio e com MEC as mesmas apresentaram resultados dentro do limite estabelecido.

Os dados encontrados na extração com clorofórmio apresentaram uma menor variação quando comparados com aqueles obtidos utilizando-se MEC como solvente.

Considerando que tanto a metodologia analítica para o controle de embalagens metálicas descritas na legislação americana⁶ quanto a legislação italiana^{13,14} adotam o clorofórmio como solvente de extração da fração orgânica do resíduo total e considerando, ainda, que neste trabalho o solvente que apresentou menor variação dos resultados foi o clorofórmio, o mesmo foi sugerido como solvente de extração na proposta de norma encaminhada à Subcomissão de Embalagens do MERCOSUL.

Essa Comissão, após um estudo, aprovou a proposta na forma da Res. GMC 27/93³ que passará a vigorar como legislação brasileira a partir de 1995.

Foram encontrados teores elevados de ferro migrados da maioria das embalagens estudadas, fato que pode ser atribuído a: maior agressividade do solvente simulante ácido acético empregado quando comparado com os alimentos comumente embalados; o não fechamento hermético à temperatura elevada, que não simula corretamente o processamento do alimento, mantendo o oxigênio no espaço livre, fator de corrosão e conseqüente migração do ferro.

Os valores de estanho encontrados estão abaixo do limite permitido para alimentos¹⁷.

Apenas a amostra D apresentou nível significativo de chumbo após prova de cessão, o que se justifica, pois trata-se da única amostra que utilizava solda convencional. (tabela I)

A discrepância entre os valores dos níveis de chumbo obtidos após extração com clorofórmio e MEC (tabela III) pode estar relacionada com uma não homogeneidade na aplicação da solda na costura da lata ou com uma interação metal/solvente. Possíveis falhas na aplicação do verniz ou danos mecânicos na região da solda também podem ser responsáveis pela variação dos resultados.

Os teores de ferro e estanho migrados apresentaram, entretanto, resultados concordantes nos dois solventes de extração, pois são metais que se encontram uniformemente distribuídos na embalagem.

O clorofórmio apresentou-se como o solvente mais adequado para determinação do resíduo orgânico proveniente de embalagens revestidas; entretanto, sugerem-se estudos posteriores com outros solventes.

Os dados deste trabalho serviram como subsídios para o estabelecimento de um regulamento técnico específico para embalagens metálicas revestidas, no âmbito do MERCOSUL.

RIALA6 /786

GARRIDO, N.S.; PASCUET, N.S.; MURATA, L.T.F.; ALCANTARA, M.R.S.; NUNES, M.C.D. & SAKUMA, A.M. - Quality Control of revested metallic packagings for acid food. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 55(2):67-72, 1995.

ABSTRACT: The five main kinds of metallic packagings made in Brazil and used for acid food were analysed according to brazilian legislation. Chloroform, methyl ethyl ketone and N,N dimethylformamide, were tested as alternative solvents to determine the organic residue after cession tests. 40% of the analysed sample showed total residue values above the limits permitted by brazilian regulation. The results showed that chloroform was the best solvent for the extraction. Levels of lead, iron and tin migrated from these metallics packagings were also determined.

DESCRIPTORS: metallic packagings, acid food, determinations: lead, iron and tin, flame atomic absorption spectrophotometry, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANJOS, V.D.A.; FARIA, E.V.; SOLER, R.M.; DANTAS, S.T. - *Interação de embalagens metálicas com produtos alimentícios*. Campinas: ITAL/SBCTA, 91p., 1989.
2. BARBIERI, G. - Problemi e prospettive delle pellicole di vernice applicate sulla superficie interna di contenitori in banda stagnata destinati a venire in contatto con alimenti. *Tecniche dell'imballaggi*, anno VII, 1976.
3. BOLETIM DE INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA. Rio de Janeiro, Ministério das Relações Exteriores. Nº 12, jan/mar. 1994.
4. BRASIL. Leis, decretos, etc. - Resolução 8/75 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde. *Diário Oficial*, Brasília, 26 jun. 1975. Seção I, pt. I, p. 7547. Dispõe quanto às substâncias e materiais que poderão ser empregados no fabrico de recipientes ou utensílios destinados a entrar em contato com alimentos...
5. BRASIL. Leis, decretos, etc. - Resolução 45/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde. *Diário Oficial*, Brasília, 1 fev. 1978. Seção I, pt. I, p. 1781 - 95. Aprova as listas de polímeros, resinas e respectivos aditivos e regulamenta seu emprego na elaboração ou revestimento de embalagens.
6. CODE OF FEDERAL REGULATIONS - *Food and Drugs*. Washington, CFR, title 21, part 175.300, p. 157-163. c1993.
7. CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. List of maximum levels recommended for contaminants by the FAO/WHO Codex Alimentarius Commission. 3th series. Rome, FAO/WHO, 1978.
8. COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM - CEMPRES. *Jornal Informativo*. v. 1, Nº 19, nov., 1994.
9. DANTAS, S.T. & FARIA, E.V. - *Latas eletrossoldadas: aspectos tecnológicos e avaliação da qualidade*. Campinas: ITAL, 81 p. 1991.
10. FARIA, E.V. et ali. - *Controle de qualidade de embalagens metálicas*. Campinas: ITAL, p. 152. 1990.
11. FRIBERG, L. et ali - *Handbook on the toxicology of metals*. Amsterdam, Elsevier, 1979.

12. INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo) - *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz*, 3 ed. São Paulo, IMESP, 1985, v.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. p. 443-464.
13. ITALIA. Leis, decretos, etc. - Decreto Ministeriale 21 marzo 1973. *Gazzeta Ufficiale della Repubblica Italiana*, Roma, 20 aprile 1973. Pt. 1 (Supl. 104) p. 132 - 68. Disciplina igienica degli imballaggi, recipient, utensili, destinati a venire in contato con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale.
14. ITALIA. Leis, decretos, etc. - Decreto Ministeriale 18 febbraio 1984. *Gazzeta Ufficiale della Repubblica Italiana*, Roma, 16 marzo 1984. Pt. 1 (Supl. 76) p. 2294 - 97. Disciplina del contenitori in banda stagnata saldati con lega stagno-piombo ed altri mezzi.
15. PANOSSIAN, Z. & DI GIORGI, F. - Embalagens e materiais de embalagem metálicos: falhas em serviços. In: *WORLD CONFERENCE ON PACKAGING*, 8 th, São Paulo, 1993 - Campinas, IAPRI, CETEA, p. 413-434, 1993.
16. PIOTROWSKI, I.K. & COLEMAN, J.K. - Environmental hazards of heavy metals: summary evaluation of lead, cadmium and mercury. London, MARC/GEMS, p. 1-18 (MARC Report nº20). 1980.
17. SÃO PAULO. Leis, Decretos, etc. Decreto Nº. 12.486, de 20 de outubro de 1978. *Diário Oficial*, São Paulo, 21 de out. 1978, p. 211 (NTA 31) e p. 217 (NTA 32). Aprova normas de técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas.
18. SAX, N.I. - *Dangerous properties of industrial materials*. 5 th ed. New York, Van Nostrand/Reinhold, p. 388-90, 455-9, 765-71. 1979.
19. SOLER, R.M. - Estudo da vida útil de prateleira de produtos alimentícios enlatados. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE EMBALAGEM*, 1, São Paulo, Anais. p. 36-39. 1977.
20. SOLER, R.M. & FARIA, E.V. - Tendências sobre revestimentos orgânicos destinados à proteção de embalagens metálicas. *Boletim SBCTA*, Campinas, v.17, n. 4, p. 357-63, 1983.
21. SOLER, R.M. et alli - *Manual de controle de qualidade de embalagens metálicas para alimentos*. Campinas, ITAL/SBCTA, 131p. 1985.

Recebido para publicação em 21/12/94