

ESTUDO DO DESEMPENHO DE EMBALAGENS METÁLICAS PARA CONTATO COM ALIMENTO.

PEREIRA, Natally M. B.; TEIXEIRA, Victória, B.; CAMARGO, Ailton
natallympereira@gmail.com
Faculdades Oswaldo Cruz

Resumo: *Este artigo apresenta uma avaliação de embalagens metálicas de extrato de tomate e leite condensado, em diferentes condições de temperatura e de deformação, que estão associadas à cadeia de armazenamento e distribuição destes itens enlatados. Dentre as avaliações estão a migração de ferro e estanho, avaliadas pela técnica de fluorescência de Raio X e a avaliação de corrosão. As variáveis utilizadas foram baseadas em normas técnicas de testes de estabilidade acelerada dos produtos. Este estudo mostrou que as embalagens danificadas, bem como a ação da temperatura, são fundamentais na migração de ferro e estanho para os alimentos.*

Palavra-chave: *Embalagens metálicas, estanho, ferro, migração.*

Abstract: *This paper presents an evaluation of metallic packaging of tomato extract and condensed milk, under different temperature and strain conditions, which are associated with the chain of storage and distribution of these items. Among the evaluations are the migration of iron and tin, evaluated by the XRF technique and the visual evaluation of corrosion. The variables used were based on technical standards for accelerated product stability tests. This study showed that damaged packaging, as well as the action of temperature, are fundamental in the migration of iron and tin to food.*

Keywords: *Iron, metallic packaging, migration, packaging, tin.*

1 INTRODUÇÃO

Embalagens para armazenamento de alimentos exigem um revestimento interno que impossibilite a interação entre o aço e o alimento. Esse revestimento deve apresentar características resistentes a impactos e variações de temperatura.

De acordo com Jorge (2013), no projeto de uma embalagem metálica, para contato com alimentos são pensados, principalmente, em 3 pontos: a proteção, a viabilidade econômica, e a aceitação do consumidor. Este artigo é focado na proteção do alimento, especificamente na estabilidade do produto, que depende de dois fatores: intrínsecos (ligados à composição do alimento) e extrínsecos (ligados ao ambiente que envolve o alimento).

Para fatores de estabilidade intrínsecos destacamos:

- Umidade – alimentos muito úmidos podem prover um ambiente propício à deterioração da embalagem por agentes microbiológicos.
- pH – influencia a estabilidade do alimento embalado. O extrato de tomate possui pH 4,3, enquanto o leite condensado possui pH 6,5.

Para os fatores de estabilidade extrínsecos destacamos:

- Temperatura – fator com maior efeito sobre a conservação dos alimentos durante todo o processo, influenciando alterações biológicas, físicas e químicas.
- Concentração de oxigênio - uma parte de O₂ que fica livre na lata, atua na oxidação do produto;
- Luz incidente - a luz pode causar uma reação fotoquímica no produto, seja luz artificial ou natural, o produto perde suas propriedades.
- Deformação – a deformação da embalagem pode causar uma ruptura no verniz de revestimento interno, levando ao contato do metal com o alimento, que pode causar a migração dos metais pesados.

Estudos são realizados para comprovar a estabilidade do estanho, que é utilizado internamente, para que não haja contaminação do produto que está acondicionado na lata.

O consumo de grandes quantidades de compostos inorgânicos de estanho pode causar dor de estômago, anemia e problemas ao fígado e rins. O principal efeito adverso de níveis excessivos de estanho em bebidas enlatadas e alimentos enlatados é irritação gástrica aguda. (CETESB, 2012, p.2)

Conforme Frazão (2016), o excesso de ferro no organismo pode se acumular em órgãos como coração, fígado e pâncreas, fazendo surgir complicações como o aumento de gordura e endurecimento do fígado, cirrose, câncer, palpitações cardíacas, diabetes e artrite.

Além disso, esse problema também pode causar envelhecimento precoce devido ao acúmulo de radicais livres nas células.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Embalagens

A confecção de latas de extrato de tomate (Figura 1) é feita a partir do aço, estanho e verniz. O processo das latas utilizadas, que envolve folhas de aço revestidas com estanho (folha flandres 2,8 g.cm⁻²), aplicação de verniz protetor interno, a litografia (impressão externa nas folhas) e os cortes necessários para a finalização da lata.

Figura 1 Latas de extrato de tomate intactas e danificadas intencionalmente que foram submetidas à estufa.



Fonte: própria.

Para as latas de leite condensado (Figura 2) o processo é o mesmo, porém, o revestimento interno se torna opcional dependendo da estanhagem. Em folhas com $5,8 \text{ g.cm}^{-2}$ não há necessidade do verniz.

Figura 2 Latas de leite condensado intactas e danificadas intencionalmente que foram submetidas à estufa.

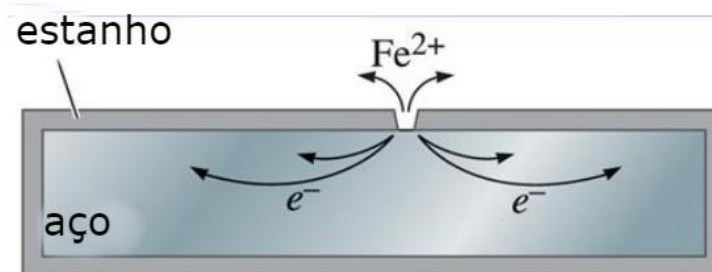


Fonte: própria

Resolução RDC nº 20 de 22 de março de 2007, publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde, regulamenta o uso de embalagens, revestimentos, utensílios, tampas e equipamentos metálicos em contato com alimentos, internalizando a Resolução GMC nº 46/06 do MERCOSUL, e autoriza o uso de folha de flandres, com ou sem revestimento interno, para contato direto com alimentos em geral, independentemente da camada nominal de estanho empregada, desde que cumpra com sua função tecnológica (ANVISA, 2007, p. 1).

As folhas de flandres, usadas nas embalagens são consideradas proteções não-galvânicas contra a corrosão, uma vez que o estanho atua como ânodo enquanto não há rompimento da camada externa. Após esse rompimento ele passa a atuar como cátodo, liberando íons Fe^{2+} , e o aço atua como ânodo corroendo-se, com elétrons sendo liberados internamente, como mostra a Figura 3.

Figura 3 Esquema de uma proteção não-galvânica, com estanho atuando como cátodo, após o rompimento da camada externa.



Fonte: própria

Para os testes foram utilizadas 8 latas de cada produto (Figuras 1 e 2) do mesmo lote de fabricação e sem defeitos aparentes de transporte. As amostras foram divididas em dois grupos: o primeiro grupo são as amostras que ficariam em temperatura ambiente e um segundo grupo são das amostras as que seriam submetidas a 60 dias em estufa a 45°C.

Em ambos os grupos, metade das amostras foram mantidas intactas e metade danificadas propositalmente, para simular o que pode ocorrer no transporte e armazenamento dos produtos. Esse processo tem como objetivo verificar o que ocorre com o revestimento interno das embalagens, quanto à sua flexibilidade e resistência à impactos, sem prejudicar sua funcionalidade.

Figura 4 Aparelho utilizado para promover deformação das embalagens.



Fonte:própria

Para deformação das latas foi utilizado o dispositivo acima (figura 4). Para as latas contendo extrato de tomate foi aplicada uma força de 9,8N, e para as de leite condensado de 5,9N, de modo que não rompesse a folha base da embalagem.

Teste da estufa

A temperatura nos galpões de armazenamento dos produtos muitas vezes pode chegar a taxas elevadas, comprometendo a estabilidade do alimento armazenado. Por esse motivo, foi reproduzido o ambiente em que esses produtos podem estar submetidos.

Então foram mantidas em estufa, a 45°C, latas de extrato de tomate de leite condensado, sendo que de cada produto havia embalagens danificadas e intactas, o tempo de estocagem foi de 60 dias.

Quantificação de ferro e estanho nas latas

Para quantificar o ferro e o estanho migrado para os alimentos avaliados, utilizamos o

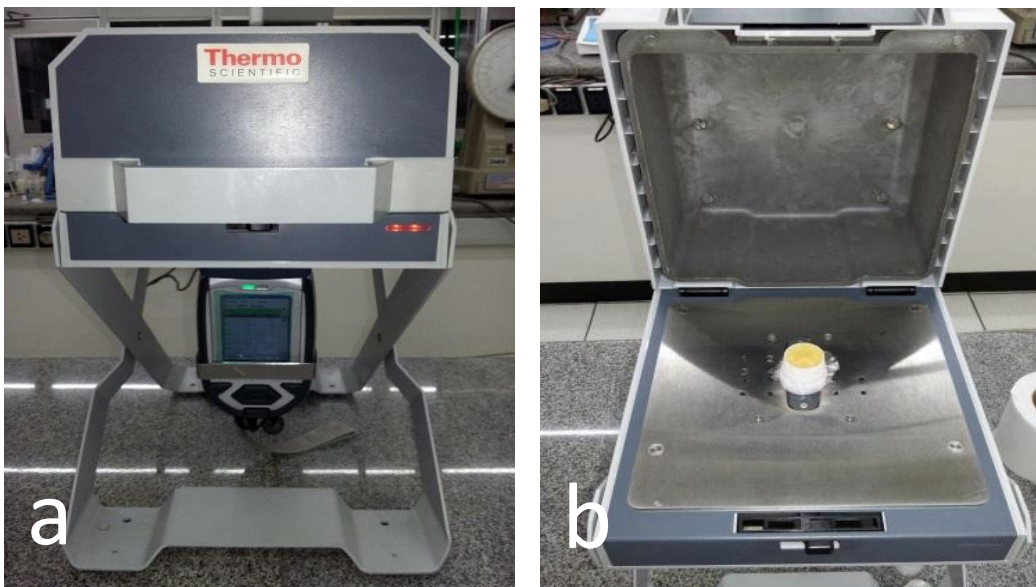
aparelho Niton XL3t GOLDD+ XRF, do fabricante Thermo Fisher Scientific (figura 5), seguindo o método de fluorescência de raios-X.

A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) pode ser aplicada tanto qualitativamente quanto quantitativamente, e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X (MELO JÚNIOR, 2007).

O princípio da FRX baseia-se na produção e detecção de raios-X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG et al., 2009).

Os elétrons da camada mais interna do átomo interagem com fótons com energia na região dos raios-X, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas. Como resultado, há um excesso de energia no processo, que é manifestado na forma de emissão de raios-X característicos de cada átomo presente na amostra (JENKINS, 1999).

Figura 5a) Aparelho de fluorescência de Raio X, b) Porta amostra para FRX



Fonte: própria.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a Autoridade Europeia de Segurança Alimentar, órgão que fornece informações científicas sobre segurança alimentar, o limite de migração específica aceita do ferro é de 48 mg/kg de alimento.

Ainda que seja uma substância importante para nosso organismo, auxiliando na prevenção de doenças, o excesso de ferro, pode causar problemas nos órgãos, e valores acima do permitido para a migração em alimentos, podem ajudar a causar esses problemas.

Para o estanho, o limite máximo aceito é de 250 mg/kg de alimento, valores acima disso

podem causar dores estomacais agudas e anemia.

Com os resultados obtidos, foi visto que as embalagens de leite condensado, danificadas ou não, em temperatura ambiente e em estufa, não apresentaram valores significantes de ferro no alimento, como mostra a Tabela 1, assegurando a qualidade do produto para o consumo.

Tabela 1 Quantificação de Ferro nas amostras, em ppm.

Amostra	Valor Máximo	Valor Mínimo
LC Ambiente Intacta	ND	ND
LC Ambiente Danificada	ND	ND
LC Estufa Intacta	ND	ND
LC Estufa Danificada	ND	ND
ET Ambiente Intacto	63	57
ET Ambiente Danificado	76	64
ET Estufa Intacto	94	78
ET Estufa Danificado	321	255

ND – não detectado pelo método utilizado.

LC – leite condensado

ET – extrato de tomate

Já na análise das embalagens contendo extrato de tomate, os valores da migração do ferro foram expressivos, especialmente quando a embalagem é danificada e exposta à temperatura do ensaio de 45°C. Isto se deve ao revestimento interno não ser tão flexível, causando seu rompimento e expondo o ferro da folha de flandres.

Tabela 2 Quantificação de Estanho nas amostras, em ppm.

Amostra	Valor Máximo	Valor Mínimo
LC Ambiente Intacta	ND	ND
LC Ambiente Danificada	ND	ND
LC Estufa Intacta	ND	ND
LC Estufa Danificada	78	34
ET Ambiente Intacto	ND	ND
ET Ambiente Danificado	ND	ND
ET Estufa Intacto	ND	ND
ET Estufa Danificado	38	29

Na análise de estanho, como mostra a Tabela 2, os valores obtidos foram bem abaixo do limite, o que garante a integridade do verniz interno, da embalagem e do alimento, não causando nenhum dano à saúde do consumidor.

Em conjunto com a migração de metais foi realizada a avaliação visual de corrosão nas embalagens utilizadas. Comparando uma embalagem que não foi danificada e nem passou pelo teste na estufa, uma que foi danificada, mas fora da estufa e outra que foi danificada e passou pelo teste de estufa.

Figura 6 a) Embalagens de leite condensado intacto sem teste de estufa, b) danificada sem teste de estufa e c) danificada após teste de estufa.



Fonte: própria.

Nas embalagens de leite condensado não houve mudança significativa levando em conta apenas o danificado fora da estufa, porém quando a lata é danificada e passa por aquecimento é possível perceber uma área de oxidação interna (figura 6c), conforme a imagem abaixo, além de haver perda no brilho do material.

Figura 7 Detalhe da figura 6c. Corrosão da embalagem de leite condensado danificado e pós teste de estufa. Ampliação 80 x.



Fonte: própria

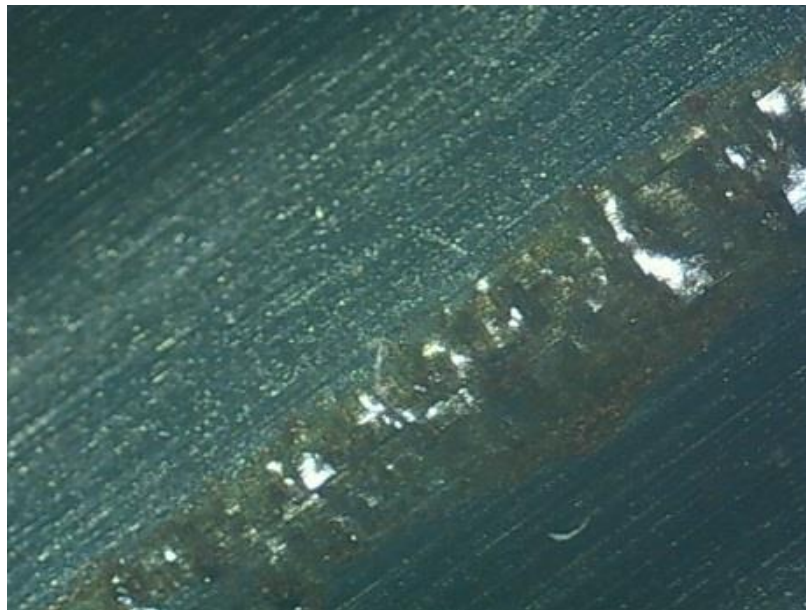
Quanto às embalagens contendo extrato de tomate, apenas o processo de danificá-las já causa corrosão e o verniz de revestimento se desprende do metal. Esse processo é mais acentuado após o teste de estufa, onde praticamente toda embalagem apresenta corrosão e deslocamento do verniz.

Figura 8 a) Embalagens de extrato de tomate intacto sem teste de estufa, b) danificada sem teste de estufa e c) danificada após teste de estufa.



Fonte: própria.

Figura 9 Detalhe da figura 8c. Corrosão da embalagem de extrato de tomate danificada e pós de teste de estufa. Ampliação 80 x.



Fonte: própria.

4 CONCLUSÃO

Foi verificado que todas as amostras de extrato de tomate apresentaram teor de ferro. Entendendo que este metal pode constituir o extrato de tomate, foi verificado que houve uma elevação próxima a 50% quando estas foram submetidas à estufa e 400% quando associado às variáveis temperatura e deformação da lata. As latas de leite condensado não apresentaram

migração de ferro, possivelmente devido a esta possuir maior camada de estanho.

Referente à migração de estanho, foi verificado que esta só ocorreu nas latas deformadas e aquecidas.

Quanto à análise de corrosão, foi observado que nas latas de leite condensado, o que exerceu maior influência foi à variação de temperatura, enquanto o impacto sofrido não apresentou níveis de corrosão significativos. Já nas embalagens contendo extrato de tomate, a área danificada já mostrou pontos corroídos, que foram intensificados com o teste de estabilidade, retirando a camada de verniz de revestimento, expondo o aço da embalagem.

Agradecimento

Às Faculdades Oswaldo Cruz pela oportunidade de realização do projeto, e ao Professor Ailton Camargo pela orientação e pelo auxílio na realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

BRASIL, Anvisa. Portaria nº 912/MS/SVS, de 13 de novembro de 1998. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/portarias/912_98.htm> Acesso em: 29 jul. 2017.

CETESB. *Estanho*. São Paulo: Ficha de Informação Toxicológica. 2012. Disponível em <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/Estanho.pdf>> Acesso em: 21 ago. 2017.

CORSO, Marinês Paula. *Embalagens*. Paraná. 2007. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/bjft/v15n3/.pdfaop4609>>. Acesso em: 21 jul. 2017.

DANTAS, SiviaTondella. *Estabilidade de molho de tomate em embalagens metálicas com baixo revestimento de estanho*. Campinas: BrazilianJournalofFood Technology. 2012. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/bjft/v15n2/aop_9108.pdf> Acesso em: 02 ago. 2017

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA). *Scientific Opinion on the safety assessment of the active substances iron, iron oxides, sodium chloride and calcium hydroxide for use in food contact materials*. Parma: EPSA Journal. 2013. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2013.3387/epdf>> Acesso em: 21 jul. 2017.

FRAZÃO, Athur. *Sintomas do excesso de Ferro*. 2007-2017. Disponível em <<http://www.tuasaude.com/sintomas-do-excesso-de-ferro/>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

JENKINS, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Second edition. New York: Wiley, 1999.

JORGE, Neuza. *Embalagens para alimentos*. São Paulo : CulturaAcadêmica : Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação,2013. 194 p.

MELO JÚNIOR, A. S. *Análise quantitativa do material particulado na região de campinas*

através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 31-36; p. 317-342, 2009.