

SOLVENTES RESIDUAIS EM EMBALAGENS FLEXÍVEIS E SUA CORRELAÇÃO COM EFEITOS SENSORIAIS EM ALIMENTOS

Marisa Padula

Introdução

A fabricação de materiais de embalagem geralmente emprega solventes orgânicos seja nos processos de polimerização de resinas plásticas como nos processos de conversão como laminação, impressão ou recobrimento de substratos.

Resíduos destes solventes, se presentes no material de embalagem, podem migrar para o produto alimentício, nele se acumulando, e, mesmo estando em quantidades abaixo dos níveis toxicologicamente significativos, podem provocar alterações organolépticas, limitando sua aceitação ou vida útil.

Os produtos alimentícios apresentam sensibilidade variável quanto à contaminação por odores e sabores estranhos causados pelas substâncias voláteis provenientes dos materiais de embalagem. São mais susceptíveis a estas alterações os alimentos de aroma suave e os produtos gordurosos.

Para prevenir a ocorrência desses problemas é necessário controlar adequadamente os processos de fabricação de materiais de embalagem, a fim de garantir que os solventes retidos estejam abaixo de limites máximos, a partir dos quais a migração provocaria alterações sensoriais detectáveis. Esse controle pode ser efetuado por meio de análises subjetivas como avaliação sensorial de produtos alimentícios acondicionados nesses materiais e/ou utilizando-se de análises instrumentais que identificam e quantificam os solventes residuais presentes.

Este trabalho tem como objetivo apresentar as metodologias analíticas empregadas hoje para determinação de solventes residuais e discutir as variáveis envolvidas no estabelecimento de limites máximos destes solventes em alimentos ou produtos alimentícios.

Metodologias Analíticas

Os métodos analíticos permitem identificar e quantificar os solventes residuais em materiais de embalagem. São métodos rápidos, exatos e sensíveis.

Os métodos analíticos envolvem normalmente duas etapas distintas, a extração dos voláteis do material e a posterior identificação e quantificação destes compostos.

Os vários métodos encontrados na literatura e empregados hoje para esta determinação utilizam a técnica do "headspace". Esta técnica consiste basicamente na destilação direta dos voláteis por aquecimento de uma certa área do material de embalagem em frasco hermético e de volume conhecido. A identificação e a quantificação dos solventes são feitas por análise de alíquotas do espaço-livre destes frascos em cromatógrafo a gás.

As condições cromatográficas variam de acordo com o tipo de equipamento, coluna e detector utilizado, ionização de chama ou detecção por espectrometria de massas.

Para extração dos voláteis pela técnica do espaço-livre podem ser utilizadas: a técnica da extração e injeção manual, uso de um "headspace analyser" e ainda um sistema de concentração do espaço-livre e a seguir desorção, concentração e injeção em um cromatógrafo a gás operando com detecção por espectrometria de massas.

Esta técnica demanda alto investimento e é considerada uma técnica para especialistas, para pesquisa ou análises muito específicas, as outras podem ser utilizadas também em análises de rotina. (BUREAU et al., 1994 e ESCABASSE et al., 1994)

Um aspecto importante da extração dos solventes pela técnica do espaço-livre é o estabelecimento das condições de extração dos solventes, tempo e temperatura. Quando o método não é exaustivo, a quantidade de solvente, que passa para o "headspace" está diretamente relacionada com estas duas variáveis. Os métodos empregados no controle de qualidade ou de rotina normalmente não se propõem a determinar o solvente residual total e sim a quantidade detectada em condições de extração bem definidas. Seguem este princípio os métodos estabelecidos pelo British Standard - BS 6455:1984 (1984), pela American Society for Testing and Materials - ASTM F 151-86 e reprovado em 1991 (1991) e a norma brasileira, estabelecida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT, Norma Brasileira NBR-13058 (1993).

As normas brasileira e a estabelecida pelo British Standard estabelecem a temperatura de 120°C para extração de voláteis e aquecimento por 30 e 20 minutos, respectivamente.

A norma estabelecida pela ASTM indica a temperatura de extração de 150°C e o tempo de aquecimento deve ser otimizado ou estabelecido para cada material, realizando-se ensaios preliminares variando-se o tempo de 5 a 30 minutos.

A metodologia descrita na norma brasileira foi padronizada em 1991 por uma Comissão de Estudos do Comitê Brasileiro de Embalagem e Acondicionamento - CB 23, pertencente à Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Participaram desta Comissão fornecedores de matérias-primas, fabricantes de tintas, vernizes e adesivos, convertedores, usuários e entidades públicas como o CETEA.

Em 1996, esta Comissão retomou os estudos para condução de testes interlaboratoriais com intuito de aprimorar esta norma, a qual, com pequenas alterações, deve ser republicada brevemente.

Limites máximos em alimentos

A definição de limites máximos de solventes residuais permitidos em materiais de embalagem é uma operação complexa.

A interação da embalagem com alimentos é dependente de muitas variáveis, como a natureza do migrante, sua mobilidade, volatilidade e constituição química e também da natureza química do alimento. Outros parâmetros como tempo, temperatura e superfície de contato, também interferem na interação embalagem/alimento.

A definição do limite de solventes residuais em embalagem passa necessariamente pela definição do método analítico para detecção dos solventes na embalagem (mg/m²), no conhecimento do “threshold” dos diversos solventes em alimentos (ppm) e na compreensão do fenômeno de migração.

O “threshold” deve ser definido para cada tipo de solvente e para cada tipo de alimento. Esta é a grande dificuldade, pois as variações no teor de gordura, estado físico do alimento, umidade, aroma, composição do alimento em si alteram significativamente o “threshold”, impedindo uma generalização dos valores máximos por solventes ou por tipo de alimento.

Um trabalho conduzido por RUETER (1992) com nove diferentes tipos de solventes e quatro tipos de alimentos com teores de gordura, umidade e aroma natural bastante diferentes como salgadinhos (batata), café solúvel, gomas e chocolate ao leite indicou, por exemplo, que 20mg de acetato de etila/m² eram adequados para chocolate ao leite, porém inaceitável para salgadinho (batata). O estudo concluiu que não é possível uma generalização para os valores máximos aceitáveis para os nove solventes estudados.

O “threshold” de diversos solventes utilizados em tintas de impressão e laminação foi determinado em alguns alimentos.

HALEKE, LEVINSON (1988) determinaram o “threshold” de diversos solventes em biscoitos com alto teor de gordura, a 25°C, e encontraram: tolueno 1,2ppm, 2-butanona, 5ppm, acetato de etila, 7ppm, hexano, 4ppm, 2-propanol, 37ppm e 2-metoxi etanol, 63ppm. Os autores por meio da determinação do coeficiente de partição estimaram os valores destes solventes, que se presentes nas embalagens poderiam ocasionar alteração nos biscoitos nelas acondicionados.

NA, HALEK (1996) determinaram o coeficiente de partição de diversos solventes em vários alimentos e confirmaram que alimentos com maior teor de gordura, apresentam maior retenção de solvente.

O “threshold” relativo ao odor de diversos solventes em água e gordura foi determinado por GRANZER et al (1986). Em água, os solventes mais críticos, em ordem decrescente, foram o acetato de butila, acetato de isopropila, tolueno, acetato de etila, metil-etil-cetona. O etilglicol, etanol e isopropanol foram os que apresentaram maior “threshold”, ou seja, são toleráveis até uma maior concentração.

Neste mesmo trabalho, em gordura, os mais críticos foram o acetato de butila e o acetato de isopropila, enquanto o acetato de etila e o metil-etil-cetona estão em mesmo nível e mais críticos que o tolueno.

THALMANN (1990) também indicou a quantidade mínima de diversos solventes percebidos em água. Encontrou que concentrações de 5ppm de isobutil-metil-cetona são detectados em água. A concentração de 10ppm de 1-butanol, acetato de etila, metil-etil-cetona, tolueno e propileno glicol monoetil eter são detectados em água. O etanol apresenta maior threshold, confirmando trabalhos anteriores.

A outra grande dificuldade é estimar, com o conhecimento do threshold, o teor de solvente máximo na embalagem, já que a migração para o produto também depende de vários parâmetros entre eles o tempo, temperatura e superfície de contato.

O que se faz hoje, praticamente, é a identificação e quantificação dos solventes residuais nas embalagens e testes sensoriais.

Os testes sensoriais não identificam ou determinam a concentração dos contaminantes, porém são essenciais para estabelecer o limite máximo de um contaminante, a partir do qual a migração acarretaria alterações sensoriais detectáveis. Os testes sensoriais podem ser realizados com o próprio produto alimentício ou mesmo com simulantes de alimentos como água mineral, manteiga ou chocolate ao leite. A escolha do simulante depende das características do alimento que a embalagem irá acondicionar.

Existem diversos métodos padronizados para avaliação da potencialidade de materiais de embalagem em causar odor e/ou gosto estranho em alimentos.

No Brasil, foi estabelecida pelo Comitê Brasileiro de Embalagem e Acondicionamento e publicada pela ABNT a norma NBR-13177 (1994) que descreve metodologia semelhante a da ASTM (1989) para avaliação da potencialidade de materiais flexíveis em transferir odor e/ou sabor estranho para alimentos.

Conclusões

- A extração dos solventes é feita pela técnica do espaço-livre e a identificação e quantificação dos solventes residuais por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama ou por espectrometria de massas.
- Não há hoje um limite máximo de solvente residual reconhecido internacionalmente.
- O limite máximo de solvente permitido varia com a sensibilidade dos alimentos aos solventes residuais e esta sensibilidade depende da composição do alimento.
- Alimentos de aroma suave e alimentos gordurosos são os mais susceptíveis a alterações de odor e/ou gosto.
- A potencialidade de um material em causar odor e/ou sabor estranho aos alimentos é avaliada por testes sensoriais definidos em metodologias padrões.
- Dos solventes empregados hoje em impressão e laminação, os mais críticos são acetato de etila, metil-etil-cetona, acetato de isopropila e tolueno, embora este, por problema ocupacional, está sendo eliminado de várias formulações.
- Hoje, baseado na experiência prática do CETEA, recomenda-se que os solventes residuais sejam mantidos na menor quantidade possível, abaixo de 10mg/m^2 e para alguns solventes específicos, como acetato de etila, metil-etil-cetona, tolueno, butanol, abaixo de 5mg/m^2 .

Referências Bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM. **Standard test method for residual solvents in flexible barrier materials F151/86 (reapproved 1991)**. Philadelphia: ASTM, 1991. 5p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM. **Standard test method for odor and taste transfer from packaging film E 462-84 (reapproved 1989)**. Philadelphia: ASTM, 1989. 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT. **Embalagens Flexíveis: Análise de solventes residuais. NBR 13058**. Rio de Janeiro: ABNT, 1993. 4p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT. **Embalagens Flexíveis: Avaliação do potencial de contaminação organoléptica de alimentos. NBR 13177**. Rio de Janeiro: ABNT, 1994. 4p.
- BRITISH STANDARDS INSTITUTION BSI. **Monitoring the levels of residual solvents in flexible packaging materials BS6455**. London: BSI, 1984. 6p.
- BUREAU, G; LORIOT,C., PASCAT,B. Migration of residual solvents into dairy products. In: IAPRI SYMPOSIUM ON FOOD PACKAGING HELD AT REIMS, 22, 1994. The Hange. **Proceedings...**The Netherlands: Iapri, 1994. 8p.
- ESCABASSE, J. Y., CAMUS, P.; LORIOT,C., BRUNET, R. Determination of residual solvents of inks and varnishes used in printing of food packaging. In: IAPRI SYMPOSIUM ON FOOD PACKAGING HELD AT REIMS, 22, 1994. The Hange. **Proceedings...**The Netherlands: Iapri, 1994. 12p.
- NA, D.J., HALEK, G.W. Partitioning of printing ink solvents between cookie ingredients and air before and after baking. **Journal of Food Science**. New Brunswick, v.61, n.1, p.185-187, Jan./Feb. 1996.
- HALEK, G.W., LEVINSON, J.J. Partitioning behaviour and off-flavor thresholds on cookies from plastic packaging film printing ink compounds. **Journal of Food Science**. New Brunswick, v.53, n.6, p.1806-1808, Nov./Dec. 1988.
- GRANZER, R. et al. The influence of residual solvents and monomeric acrylates from packaging on the sensory properties for foodstuffs. **Verpackungs Rundschau**. Munich, v.37, n.8, p.53-58, 1986.
- THALMANN, W.R. Sorption of solvents in plastics and solvent desorption and retention. **Packaging Technology and Science**, v.3, n.2, p.67-82, Apr./June 1990.
- RUETER, M. Influence of residual solvents from packages on the sensory properties of foods. **Verpackungs Rundschau**. Munich, v.43, n.8, 1992.
- SOLVANTS résiduels: délimiter les risques. **RIA**. Paris, n.523 p.133-135, 1994.