

Atualização do artigo publicado no Volume 23 nº 1, 2011

Filmes estiráveis de PVC e a aprovação para contato direto com alimentos

Aline Brionisio Lemos
Pesquisadora Científica – Cetea

O Poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos plásticos mais versáteis, tendo importante papel na sociedade moderna, por meio de soluções com excelente relação custo/benefício destinadas à infraestrutura e à construção civil, além de seu emprego em calçados, brinquedos, embalagens e outros bens duráveis. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde um material rígido ao extremamente flexível. A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrusado, calandrado e outros (RODOLFO JR., 2006).

No segmento de embalagens, a versatilidade do PVC se mostra em filmes estiráveis e encolhíveis, além dos frascos soprados nos mais diversos tamanhos e formatos.

Este artigo tem como objetivo tratar dos aspectos relacionados à segurança dos filmes estiráveis e encolhíveis de PVC destinados ao contato direto com alimentos e dos requisitos da legislação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Visando uma discussão mais completa, é necessário apresentar, de maneira geral, a composição química deste tipo de produto.

Composição dos filmes de PVC

O polímero PVC é obtido a partir da polimerização do monômero cloreto de vinila (MVC). No processo de polimerização, sendo a conversão atingida, geralmente entre 75 – 95%, a reação é encerrada e o monômero remanescente é recuperado por um processo de *stripping*, no qual o MVC remanescente é extraído por meio da aplicação de vácuo e temperatura. Em geral, os fabricantes de resinas de PVC realizam o monitoramento do teor de MVC residual nestas resinas, geralmente por meio de técnicas de cromatografia gasosa. Os resultados de ensaios são sensíveis ao intervalo de tempo entre a produção da resina e a realização da análise, uma vez que mesmo à temperatura ambiente, o MVC residual possui uma taxa característica de dessorção da resina.

Definidas as características da resina de PVC (massa molar, densidade, porosidade, viscosidade e outras), as quais devem ser adequadas ao processo de transformação e ao desempenho do produto final, podem ser incorporados aditivos a estas resinas. Segundo Sarantópoulos et al. (2002), os aditivos são ingredientes auxiliares que conferem ou melhoram as propriedades do polímero sem alterar sua estrutura química.

Há uma série de razões para se usar aditivos em uma resina: melhorar as condições de processamento, aumentar a estabilidade da resina à oxidação, obter melhor resistência ao impacto, aumentar ou diminuir rigidez, controlar a tensão superficial, facilitar a extrusão ou moldagem, etc. O número de aditivos incorporados em uma resina varia de acordo com o seu tipo e sua aplicação. Devido a isto, é possível ter uma grande variedade de formulações (SARANTÓPOULOS, 2002).

Os aditivos podem ser incorporados pelo fabricante da resina, do composto e/ou pelo transformador do filme. Compostos são concentrados de aditivos dispersos em uma resina (SARANTÓPOULOS, 2002). Para a fabricação dos filmes de PVC estiráveis e encolhíveis, geralmente são utilizados compostos.

A Tabela 1 apresenta os principais aditivos presentes nas resinas, nos compostos e nos filmes de PVC e seus respectivos efeitos.

TABELA 1. Principais aditivos utilizados e seus efeitos nas formulações de filmes de PVC (RODOLFO JR., 2006)

Aditivo	Efeito na formulação
Estabilizantes térmicos	Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes
Lubrificantes	Lubrificação interna/externa, com conseqüente redução da fricção durante o processamento
Pigmentos	Modificação da aparência e coloração
Plastificantes	Modificação da dureza e flexibilidade

A presença de aditivos em materiais de embalagens para alimentos em geral suscita a questão da migração destas substâncias para o produto a ser acondicionado. Algumas destas substâncias, quando incorporadas ao produto envasado, podem modificar sensivelmente suas qualidades sensoriais. Em outros casos, as substâncias migrantes são de caráter tóxico para o organismo humano, tornando o produto final inapropriado para o consumo (CATALÁ; GAVARA, 2002).

Legislação brasileira de materiais plásticos destinados ao contato com alimentos

Os polímeros são moléculas de elevada massa molar, geralmente inertes e de solubilidade limitada, cuja transferência da embalagem para os alimentos está obviamente limitada, inclusive no caso hipotético de uma ingestão acidental, visto que sua absorção pelo trato gastrointestinal seria mínima, sem produzir nenhum efeito sobre o organismo. As substâncias provenientes do material da embalagem que podem migrar são compostos de baixa massa molar que se encontram na matriz polimérica. Basicamente são resíduos (monômeros, oligômeros, solventes), coadjuvantes de

polimerização, aditivos, compostos resultantes de decomposição ou de degradação. Sendo assim, para assegurar que existe o controle necessário sobre qualquer substância que possa ser transferida ao produto acondicionado, legislações sobre materiais para contato com alimentos são utilizadas no âmbito nacional e internacional (CATALÁ; GAVARA, 2002).

A base dessas regulamentações está na restrição ao uso de substâncias potencialmente tóxicas na composição do material e no controle do potencial de migração. Tais restrições normalmente são feitas através de Listas Positivas que apresentam as substâncias que podem ser empregadas na formulação do material para contato com alimentos e na definição de um limite de migração total para controle do potencial de contaminação indireta do produto alimentício e, quando necessário, por razões toxicológicas, a definição de restrições específicas como limite de migração específica ou limite de composição de determinada substância. Também é comum na legislação a definição de restrições de uso, quando a substância é aprovada para contato com apenas algumas classes de produtos alimentícios e/ou sob condições definidas de temperatura (LEMOS; ITO, 2008). A Tabela 2 apresenta algumas definições e conceitos importantes sobre as restrições de uso.

TABELA 2. Conceitos relacionados às restrições de uso.

Lista positiva	Relação de substâncias aprovadas para uso na formulação de materiais, as quais foram previamente estudadas e analisadas e podem apresentar ou não determinadas limitações para a aplicação em questão. Para que uma substância seja incluída ou excluída de uma Lista Positiva, é necessário apresentar à autoridade competente conhecimentos técnico-científicos, que indiquem ou não um risco para a saúde, documentados na forma de uma petição.
Migração	Fenômeno de transferência de componentes do material de embalagem para os alimentos, devido aos mecanismos de difusão e sorção.
Migração total	Quantidade total de componentes não voláteis transferida dos materiais de embalagem para alimentos ou seus simulantes, nas condições usuais de emprego, elaboração e armazenamento ou nas condições equivalentes de ensaio. A migração total é uma medida do potencial de interação alimento/material que leva à contaminação.
Migração específica	Quantidade de um componente não polimérico particular de interesse toxicológico que é transferida do material de embalagem para os alimentos ou para seus simulantes nas condições usuais de emprego.
Limite de migração total ou global	Quantidade <u>máxima admissível</u> transferida dos componentes do material de embalagem aos simulantes sob as condições de ensaio.
Limite de migração específica (LME)	Quantidade <u>máxima admissível</u> transferida de um componente específico do material de embalagem a um simulante do alimento, nas condições de ensaio.
Limite de composição (LC)	Quantidade máxima permitida de um componente particular de interesse toxicológico no material destinado ao contato com alimentos.
Simulante	É um produto que reproduz o poder extrativo de um grupo de alimentos que têm características semelhantes.

É importante enfatizar que com a criação do MERCOSUL (Mercado Comum do Sul) houve a necessidade de harmonização das legislações nacionais e, entre elas, as relacionadas com materiais de embalagem para contato com alimentos. Dentro deste contexto, o processo de harmonização das legislações foi iniciado em março de 1992, coordenado pelo Grupo Mercado Comum (GMC), órgão executivo do MERCOSUL. Para serem válidas nos países integrantes do MERCOSUL, as Resoluções devem ser incorporadas às Legislações Nacionais. No Brasil, a internalização ocorre através da publicação de Portarias e Resoluções para cada tipo de material de embalagem pela Anvisa do Ministério da Saúde (LEMOS; ITO, 2008).

No Brasil, os regulamentos relacionados aos materiais plásticos são:

a) Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999.

Este regulamento, correspondente às seguintes Resoluções GMC 30/92, 36/92, 56/92, 16/93, 28/93, 47/93, 86/93, 87/93, 95/94, 05/95, 10/95, 11/95, 13/97, 14/97, 15/97, 32/97, 33/97, 34/97, 36/97, 52/97 e 53/97, 9/99, 10/99, 11/99, 12/99, 13/99, 14/99, apresentava as disposições gerais e 14 anexos. No entanto, com a revisão e atualização de alguns assuntos da legislação, houve a necessidade de revogar alguns destes anexos conforme descrito na Tabela 3.

TABELA 3. Anexos da Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999, e respectiva situação.

Anexo	Título	Situação
I	Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos: Classificação dos Alimentos e Simulantes	Revogado pela Resolução RDC n. 51, de 26/11/2010
II	Lista Positiva de Polímeros e Resinas para Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos	Revogado pela Resolução RDC n. 56, de 16/11/2012
III	Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos Destinados à elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos	Revogado pela Resolução RDC n. 17, de 17/03/2008, que foi revogada pela Resolução RDC n. 326, de 03/12/2019
IV	Corantes e Pigmentos em Embalagens e Equipamentos Plásticos	Revogado pela Resolução RDC n. 52, de 26/11/2010
V	Migração Total de Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos	Revogado pela Resolução RDC n. 51, de 26/11/2010
VI	Migração Total de Materiais Plásticos com Azeite de Oliva como Simulante	Revogado pela Resolução RDC n. 51, de 26/11/2010
VII	Critérios Gerais para Equipamentos Fixos de Provisão, Armazenamento e Distribuição de Água Potável	Em vigor
VIII	Embalagens e Equipamentos de Polietileno Fluoretado em Contato com Alimentos	Em vigor
IX	Embalagens Plásticas Retornáveis para Bebidas Não Alcoólicas Carbonatadas	Em vigor

X	Determinação de Aminas Aromáticas em Pigmentos Utilizados na Coloração de Materiais Plásticos em Contato com Alimentos	Revogado pela Resolução RDC n. 52, de 26/11/2010
XI	Determinação de Monômero de Cloreto de Vinila Residual	Revogado pela Resolução RDC n. 56, de 16/11/2012
XII	Determinação de Monômero de Estireno Residual	Revogado pela Resolução RDC n. 56, de 16/11/2012
XIII	Migração Específica de Mono e Dietilenoglicol	Revogado pela Resolução RDC n. 51, de 26/11/2010
XIV	Migração Específica do Ácido Tereftálico	Revogado pela Resolução RDC n. 51, de 26/11/2010

b) Resolução RDC n. 326, de 03 de dezembro de 2019.

Este regulamento, correspondente à Resolução GMC 39/19, apresenta a Lista Positiva de aditivos para materiais plásticos e revestimentos poliméricos destinados ao contato com alimentos. Ele revogou a Resolução RDC n. 17, de 17/3/2008.

c) Resolução RDC n. 51, de 26 de novembro de 2010.

Este regulamento, correspondente à Resolução GMC 32/10, apresenta as regras para os ensaios de migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados ao contato direto com alimentos. Ele revogou os Anexos I, V, VI, XIII e XIV da Resolução n. 105/99, conforme apresentado na Tabela 3.

A Resolução RDC n. 51/10 altera a classificação dos alimentos, os simulantes e a metodologia da análise de migração total e específica (KIYATAKA; SOARES, 2010).

As metodologias para a quantificação da migração total e de migração específica consistem no contato da amostra com simulantes dos alimentos em tempos e temperaturas que simulam a sua condição real de uso. Para o ensaio de migração total devem ser aplicados os métodos descritos nas Normas EN Série 1186 (EN 1186-1 “*Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics – Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration*” e complementares) e para migração específica devem ser aplicados os métodos descritos nas Normas EN Série 13130 (EN 13130-1 “*Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics substances subject to limitation – Part 1: Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants*” e complementares). No caso em que os métodos analíticos não estejam contemplados na norma mencionada, deverão ser utilizadas técnicas analíticas instrumentais com sensibilidade adequada (por exemplo, espectrometria de absorção ou emissão, cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência etc.) (KIYATAKA; SOARES, 2010).

Os simulantes apresentam características similares aos alimentos, sendo obrigatório, em alguns casos, o uso de um ou mais simulantes para representação de um determinado grupo de

alimentos. A Tabela 4 apresenta os simulantes utilizados nos ensaios de migração (KIYATAKA; SOARES, 2010).

Para alimentos aquosos ácidos e/ou alcoólicos não é necessário realizar o ensaio com o simulante A, pois o ensaio será realizado com os simulantes B e/ou C. No caso de alimentos secos e gordurosos, o ensaio de migração será realizado com o simulante D ou D', não sendo necessário realizar o ensaio de migração se o alimento seco não for gorduroso (KIYATAKA, 2010).

Outra alteração adotada pelo regulamento GMC 32/10 é o uso de solução aquosa de etanol a 50% (v/v) como simulante gorduroso para avaliação de materiais destinados ao contato com produtos lácteos (KIYATAKA; SOARES, 2010).

TABELA 4. Tipos de Alimentos e de Simulantes (KIYATAKA; SOARES, 2010)

Tipo de alimento		Simulante
Alimentos aquosos não ácidos (pH > 4,5)	A	água destilada ou deionizada
Alimentos aquosos ácidos (pH ≤ 4,5)	B	solução de ácido acético a 3% (m/v) em água destilada ou deionizada
Bebidas alcoólicas (teor de álcool entre 5% e 10%) ⁽¹⁾	C	solução de etanol a 10% (v/v) em água destilada ou deionizada
Alimentos gordurosos		solução de etanol a 95% (v/v) em água destilada ou deionizada ou
	D	Isooctano ou MPPO (óxido de polifenileno modificado) ou solução de etanol a 50% (v/v) em água destilada ou deionizada ⁽²⁾
	D'	Azeites / óleos comestíveis (azeite de oliva, óleo de girassol, óleo de milho) ou misturas sintéticas de triglicerídeos

(1) Para bebidas com conteúdo de álcool maior que 10% (v/v): solução de etanol em água destilada ou deionizada, em igual concentração que a da bebida.

(2) Simulante gorduroso para produtos lácteos

d) Resolução RDC n. 52, de 26 de novembro de 2010 (quando da presença de pigmentos na composição do material).

A Resolução RDC nº 52/10 se aplica às embalagens e equipamentos plásticos que contêm corantes e pigmentos em sua formulação, destinados a entrar em contato com alimentos, assim como os corantes utilizados para colorir as embalagens. Este regulamento altera as metodologias das análises de metais e de amins aromáticas em pigmento e corantes, estabelece as metodologias adicionais para avaliação do pigmento negro de fumo e altera os limites de migração específica de metais para embalagens poliméricas coloridas.

A Resolução RDC n. 326/19 altera os limites de migração específica de Boro e de Zinco.

Conformidade de filmes de PVC frente às Resoluções da Anvisa

Assim, para aprovar um filme de PVC estirável frente às exigências da Anvisa, as seguintes etapas são necessárias:

A) Avaliação da formulação frente às Listas Positivas e execução dos ensaios de migração específica

A formulação do filme de PVC deve ser avaliada frente às Listas Positivas da Resolução RDC n. 56/2012 e da Resolução RDC n. 326/2019. Neste caso, é necessário avaliar tanto a composição da(s) resina(s) de PVC que faz(em) parte da composição do composto como os demais aditivos/contaminantes presentes neste.

Durante a etapa de avaliação da formulação, eventualmente, são identificadas substâncias que apresentam restrições como Limites de Composição e de Migração Específica, os quais devem ser comprovados mediante a execução de ensaios.

B) Execução dos ensaios de migração total

É recomendável que os ensaios de migração total sejam realizados após a verificação da formulação, pois eventualmente a formulação do filme de PVC pode não estar adequada às exigências das Listas Positivas.

Assim como para os ensaios de migração específica, os parâmetros “tempo”, “temperatura” e “tipo de simulante” devem ser definidos considerando as condições de uso real do filme de PVC.

C) Filmes de PVC pigmentados

Além de todas as exigências descritas anteriormente, o filme de PVC pigmentado possui requisitos adicionais para serem verificados devido à presença do pigmento.

Os corantes e pigmentos orgânicos devem atender aos seguintes requisitos descritos na Resolução RDC n. 52/2010: de amins aromáticas sulfonadas e não sulfonadas, avaliados segundo as metodologias da norma DIN 55610 (1986) e da Resolução AP (89). Na quantificação de amins aromáticas não sulfonadas, o conteúdo das amins benzidina, β -naftilamina e 4-aminobifenila é estabelecido, porém não foram definidas metodologias para esta avaliação (KIYATAKA; SOARES, 2010), além de contaminantes inorgânicos.

Os limites de amins aromáticas e de metais para pigmentos e corantes estão descritos na Tabela 5.

TABELA 5. Limites para aminas aromáticas e metais em pigmentos e corantes (BRASIL, 2010b).

Parâmetros	Limites
Aminas aromáticas sulfonadas	500 mg/kg
Aminas aromáticas não sulfonadas	500 mg/kg
Aminas: benzidina, β-naftilamina e 4-aminobifenila	A somatória dos teores das três aminas deverá ser inferior a 10 mg/kg
Antimônio	0,05%
Arsênio	0,005%
Bário	0,01%
Cádmio	0,01%
Chumbo	0,01%
Cromo	0,10%
Mercúrio	0,005%
Selênio	0,01%
Zinco	0,20%

A migração específica de metais se aplica às embalagens poliméricas coloridas e os limites dos metais estão descritos na Tabela 6. A metodologia para extração é a mesma utilizada nos ensaios de migração (sempre com solução de ácido acético 3% (m/v)).

TABELA 6. Limites de migração específica de metais.

Parâmetros	Limites de migração específica (mg/kg simulante)
Antimônio (Sb)	0,04
Arsênio (As)	0,01
Bário (Ba)	1
Boro (B)	6 (alterado pela RDC n. 326/2019)
Cádmio (Cd)	0,005
Zinco (Zn)	5 (alterado pela RDC n. 326/2019)
Cobre (Cu)	5
Cromo (Cr)	0,05
Estanho (Sn)	1,2
Flúor (F)	0,5
Mercúrio (Hg)	0,005
Prata (Ag)	0,05
Chumbo (Pb)	0,01

A comprovação das exigências específicas do pigmento é de responsabilidade do fabricante e/ou fornecedor do pigmento e a determinação da migração específica de metais é de responsabilidade do fabricante do filme de PVC pigmentado.

O Cetea oferece o serviço de avaliação de formulações frente às Legislações Brasileiras, do MERCOSUL, da União Europeia e/ou da FDA prestando assessoria técnica aos setores fabricante e usuário de embalagem do país, assim como realiza os ensaios de migração total e alguns ensaios de migração específica. Cursos e treinamentos “*in company*” na área de atendimento aos requisitos da legislação de materiais para contato com alimentos também são oferecidos pelo Cetea.

Referências

- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Diretoria Colegiada. Resolução RDC nº 17, de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**: seção 1: Poder Executivo, Brasília, DF, p. 43-51, 18 de março de 2008. Disponível em: http://file.abiplast.org.br/download/2017/Res-RDC-17_17marco2008.pdf. Acesso em: 09 mar. 2020.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Diretoria Colegiada. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 dez. 2010. Disponível em: <https://www.diariodasleis.com.br/legislacao/federal/215956-migracao-em-materiais-embalagens-e-equipamentos-plasticos>. Acesso em: 09 mar. 2020.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Diretoria Colegiada. Resolução RDC nº 52, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 244, p. 79, 22 dez. 2010. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_52_2010_COMP.pdf/b87d12d1-0f0b-4247-af54-2426cb060d86. Acesso em: 09 mar. 2020.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999. Aprova os regulamentos técnicos: disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**: Poder Executivo, Brasília, DF, 20 maio 1999. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RES_105_1999_COMP.pdf/35bc8b0b-8efb-4a66-b852-0e2d60ccc455. Acesso em: 09 mar. 2020.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Consulta Pública nº 114, de 17 de dezembro de 2010. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 dez. 2010. Disponível em [http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[20902-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[20902-1-0].PDF). Acesso em: 09 mar. 2020.
- CATALÁ, R.; GAVARA, R. **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos**. Valencia: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 2002. 346 p.
- KIYATAKA, P. H. M.; SOARES, B. M. C. Alterações na legislação de embalagens poliméricas para contato com alimentos. **Informativo Cetea**, Campinas, v. 22, n. 3, jul./set. 2010. 3 p.
- LEMOS, A. B.; ITO, D. Regulamentos de materiais celulósicos para contato com alimentos. **Informativo Cetea**, Campinas, v. 20, n. 2, abr./jun. 2008. 8 p.
- RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. rev. ampl. São Paulo, SP: Braskem, 2006. 448 p.
- SARANTÓPOULOS, C. I. G. L. *et al.* **Embalagens plásticas flexíveis**: principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267p.