

## FRUTOS COLHIDOS NA ÁREA DE EMBALAGEM ATRAVÉS DA PARCERIA FIRMADA ENTRE ITAL, GRUPO GEATOM DO IQ/UNICAMP E AGILENT TECHNOLOGIES

*Elisabete Segantini Saron*  
Pesquisadora - CETEA/ITAL

Após 30 meses de treinamentos, estudos e trabalho intenso, no último dia 28 de setembro de 2015 foi encerrada a parceria firmada em dezembro de 2012 entre a empresa Agilent Technologies, o Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos – CCQA e o Centro de Tecnologia de Embalagem – CETEA, ambos do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, e o Grupo GEAtom, do Instituto de Química da UNICAMP, marcada pela desinstalação do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) Agilent 7700x e o cromatógrafo líquido (LC) Agilent 1260, para devolução à Agilent Technologies.

Nesta parceria a referida empresa forneceu os equipamentos, em comodato, com o objetivo de os grupos de pesquisa estudarem a presença de contaminantes inorgânicos em alimentos e embalagens visando garantir a segurança, a autenticidade e o controle de qualidade de alimentos. O ICP-MS permite determinar desde concentrações muito diminutas a altas concentrações de elementos metálicos em diferentes matrizes, bem como determinar as espécies elementares, quando combinado com a técnica de cromatografia líquida (ICP-MS-LC) (SARON, 2013a).

Desde o início da parceria diversos projetos foram desenvolvidos pelos participantes do grupo de pesquisa envolvido, tendo representado um importante avanço na capacitação e ganho de conhecimento da equipe.

No que se refere à área de embalagens foram desenvolvidos três projetos, os quais foram contemplados com bolsas do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC do CNPq, permitindo a orientação de três alunas de graduação do curso de Química da Universidade Estadual de Campinas. Os seguintes projetos foram desenvolvidos:

1. *Desenvolvimento e validação de método para determinação de elementos metálicos em materiais poliméricos por ICP-MS* - 01 agosto de 2012 a 30 de julho de 2013;
2. *Desenvolvimento de método de migração específica de metais de embalagens plásticas coloridas em simulante ácido por ICP-MS* - 01 agosto de 2013 a 30 de julho de 2014;
3. *Desenvolvimento de método de migração específica de metais de embalagens plásticas coloridas para bebida ácida por ICP-MS* - 01 agosto de 2014 a 30 de julho de 2015.

O primeiro projeto, já abordado neste informativo, teve por objetivo o desenvolvimento e a validação de método analítico para a determinação da concentração total (método destrutivo) de 16 elementos metálicos arsênio (As), boro (B), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), lítio (Li), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), chumbo (Pb), antimônio (Sb), selênio (Se), estanho (Sn) e zinco (Zn) em materiais poliméricos compreendidos por polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) (SARON, 2013b). Este trabalho deu origem à nota de aplicação *Method Validation for 16 Trace Element Determinations in Polypropylene and High Density Polyethylene by ICP-MS* (SARON et al., 2013c).

Na sequência seguiram-se o segundo e o terceiro projetos, os quais deram continuidade aos estudos de migração específica de elementos inorgânicos nos mesmos materiais poliméricos estudados no primeiro projeto, levando em consideração as recomendações das resoluções da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA e do Regulamento Europeu nº 10/11 (BRASIL, 2008, 2010, 2012; THE EUROPEAN COMMISSION, 2011).

A migração específica tem por objetivo identificar e quantificar um elemento ou componente de particular interesse toxicológico transferido dos materiais em contato com alimentos ou seus simulantes, nas condições equivalentes de uso real com o alimento, empregando geralmente as mesmas condições analíticas de extração estabelecidas para ensaios de migração total (BRASIL, 2001, 2010; CATALÁ; GAVARA, 2002).

Dentre os parâmetros de controle para elementos inorgânicos (metais) previstos pela legislação brasileira, matérias-primas compreendidas por monômeros, substâncias iniciadoras ou polímeros e aditivos autorizados para a elaboração de embalagens plásticas destinadas ao contato com alimentos devem ter a sua pureza determinada quanto à migração específica de metais, cujo controle deve ser aplicado na embalagem acabada, de acordo com as Resoluções RDC nº 17/08 e nº 56/12 da ANVISA (BRASIL, 2008, 2012).

Para embalagens coloridas acabadas a Resolução RDC nº 52/10 da ANVISA estabelece teores máximos de migração específica de arsênio (As), prata (Ag), boro (B), bário (Ba), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), flúor (F), mercúrio (Hg), antimônio (Sb), estanho (Sn), chumbo (Pb) e zinco (Zn). No caso de embalagens coloridas destinadas a conter um alimento particular, cujo limite máximo estabelecido pela legislação de contaminantes em alimentos seja mais restritivo que o estabelecido pela Resolução RDC nº 52/10, deve prevalecer o limite de menor valor (BRASIL, 2010). Atualmente no Brasil encontram-se em vigor o Decreto nº 55871/65 e a Resolução RDC nº 42/13 relativos aos limites máximos para contaminantes em alimentos e a Resolução RDC nº 274/05 que estabelece limites máximos para águas envasadas e gelo (BRASIL, 1965, 2005, 2013).

O Regulamento Europeu nº 10/11 estabelece limites máximos de migração específica para bário (Ba), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), lítio (Li), manganês (Mn) e zinco (Zn), aplicáveis a materiais e objetos plásticos e elastoméricos acabados destinados ao contato com alimentos (THE EUROPEAN COMMISSION, 2011).

Os ensaios de migração específica de elementos inorgânicos (metais) recomendados pelas legislações para embalagens poliméricas quantificam os metais migrados para simulantes de alimentos, entretanto, estes simulantes podem não ter o mesmo comportamento do alimento, e caso a embalagem contenha alto teor de metais, o alimento poderá sofrer contaminação por metais superior ao que se determinaria no seu simulante. Estudos demonstraram que existe necessidade do estabelecimento da relação do potencial de extração entre os simulantes empregados nos ensaios de migração específica, recomendados pelas legislações internacionais e os alimentos (BRANDSCH et al., 2004).

Nos projetos de migração foi avaliado o comportamento da migração específica dos elementos estabelecidos pelas Resoluções RDC nº 51/10, nº 17/08 e nº 56/12 da ANVISA e também pelo Regulamento Europeu nº 10/11 (uma vez que a legislação brasileira é baseada, na legislação europeia), compreendidos por arsênio (As), boro (B), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), mercúrio (Hg), lítio (Li), manganês (Mn), selênio (Se), antimônio (Sb), estanho (Sn), chumbo (Pb) e zinco (Zn) com exceção do flúor. Foram avaliadas as migrações dos materiais plásticos para uma solução aquosa de ácido acético 3% (m/v) e para uma bebida ácida (refrigerante). Como citado anteriormente, foram avaliadas as mesmas amostras plásticas utilizadas no primeiro projeto (método destrutivo), de forma a relacionar o teor total de metais encontrado nos materiais com os teores migrados para o simulante e para a bebida ácidos.

Os métodos foram validados utilizando-se os parâmetros de linearidade das curvas analíticas, limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos métodos, precisão, exatidão e porcentagem de recuperação (INMETRO, 2011).

Os métodos de migração tanto na solução aquosa de ácido acético 3% (m/v) quanto na bebida ácida (refrigerante) foram validados, obtendo-se parâmetros adequados de linearidade das curvas analíticas para todos os elementos avaliados; limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) e exatidão satisfatórios para 14 elementos dentre os 16 avaliados, ambos mostrando serem apropriados para determinar os valores máximos permitidos pela legislação. Para o mercúrio (Hg) e a prata (Ag) será necessário o uso de métodos de quantificação específicos no ICP-MS para ambas as matrizes avaliadas.

Os resultados parciais obtidos nestes projetos foram apresentados em diferentes eventos regionais, nacionais e internacionais, como apresentado a seguir:

- *Method validation for elemental determination in high density polyethylene by ICP-MS*, apresentado como pôster no XIII Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos e VIII Simpósio Sobre Essencialidade de Elementos na Nutrição Humana, realizado de 17/06/13 em Ribeirão Preto, São Paulo (SARON, 2013b);
- *Desenvolvimento e validação de método para determinação de elementos metálicos em materiais poliméricos por ICP-MS*, apresentado como pôster no 7º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013, realizado de 13 a 15/08/13 em Campinas, São Paulo;
- *Validação de método para determinação de elementos traços em polipropileno por ICP-MS*, apresentado como pôster no 17º ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, realizado de 06 a 09/10/13 em Belo Horizonte, Minas Gerais (SARON, 2013b);
- *Desenvolvimento de método de migração específica de metais em embalagens plásticas Coloridas por ICP-MS*, apresentado como pôster no 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014, realizado de 12 a 14/08/14 em Campinas, São Paulo;
- *Method development and validation for specific elemental migration in colored plastic packaging using ICP-MS*, apresentado como pôster no 13<sup>th</sup> Rio Symposium on Atomic Spectrometry, realizado de 19 a 24/10/14 em Merida, Yucatan, México;
- *Method development for determination of inorganic elements in polymers*, apresentado na forma oral no 27<sup>th</sup> IAPRI Symposium on Packaging 2015, realizado de 08 a 11/06/15 em Valencia, Espanha;

- *Migration of metals from colored polyethylene and polypropylene into food simulant*, apresentado na forma oral no 1<sup>rd</sup> *International meeting on Material/Bioprodut Interactions*, realizado de 17 a 19/06/15 em Zaragoza, Espanha;
- *Desenvolvimento de método de migração específica de metais em embalagens plásticas coloridas para bebida ácida por ICP-MS*, apresentado como pôster no 9º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2015, realizado de 10 a 12/08/15 em Campinas, São Paulo;
- *Specific elemental migration of colored plastic packaging for softy drink using ICP-MS*, apresentado como pôster no 8<sup>th</sup> *EuroAnalysis - The European Conference on Analytical Chemistry*, realizado de 06 a 10/09/15 em Bordeaux na França.

Partes dos resultados obtidos ainda se encontram em avaliação e serão publicados na forma de artigos científicos, notas de aplicação, bem como, serão tema principal da tese de doutoramento da autora deste informativo, o qual se encontra em andamento sob a orientação da Profa. Dra. Solange Cadore, do departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas e coorientação da pesquisadora Dra. Sílvia Tondella Dantas do CETE/ITAL, com previsão de defesa para o ano de 2016.

Os resultados obtidos nesta parceria permitiram conhecer o comportamento da migração dos íons metálicos presentes nos materiais poliméricos estudados (PEAD e PP) aditivados com elementos metálicos, os quais geralmente são utilizados em embalagem para alimentos, levantando dados e subsídios para a atualização das legislações de embalagens para contato com alimentos nacionais existentes.

Esta parceria permitiu a aproximação e a troca de experiência entre os especialistas envolvidos em determinação de elementos inorgânicos em alimentos e embalagens, abrindo os horizontes para temas nestas áreas que antes não haviam sido investigados. A equipe tem buscado financiamento junto aos órgãos de fomento para a aquisição de um sistema similar ao disponibilizado, de forma que estas pesquisas tenham continuidade.

## REFERÊNCIAS

BRANDSCH, R.; FRANZ, R.; MERCEA, P.; PIRINGER, O. **Modelling migration from food contact plastics – state of the art and future perspectives for application to foodstuffs**. Food Microsure. Project Deliverable 6. Freising, Germany, 2004. 22 p. Disponível em: <<http://www.foodmicrosure.com/html/Deliverable6%20plus.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2015.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001. Aprova o regulamento técnico - Critérios gerais e classificação de materiais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 15 maio, 2001. Seção 1, n. 93, p. 27.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 abr. 1965. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 274, de 22 de novembro de 2005. Regulamento Técnico para águas envasadas e gelo. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1, n. 184, p. 376-377.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 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] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, de 18 de março de 2008. Seção 1, n. 42, p. 42-51.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 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] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010b. Seção 1, n. 244, p. 79-80.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012. 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. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 21 nov. 2012. Seção 1, p. 66- 77.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 42 de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 agosto, 2013. n.168, Seção 1, p.33-35.

CATALÁ, R.; GAVARA, R. **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos**. Valencia: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. CSI, 2002. 345 p.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, jul. 2011. 20 p. Revisão nº 04.

SARON, E. S. ITAL, Grupo GEAtom do IQ/UNICAMP e Agilent firmam parceria para pesquisa de contaminantes inorgânicos em alimentos e embalagens. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 25, n. 1, jan./mar, 2013a.

SARON, E. S. Determinação de elementos metálicos em materiais poliméricos por ICP-MS: Resultados preliminares da parceria firmada entre ITAL, Grupo GEAtom do IQ/UNICAMP e Agilent. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 25, n. 3, jul./set, 2013b.

SARON, E. S.; MORGANO, M. A.; KIYATAKA, P. H. M.; DANTAS, S. T.; SILVA, F. F.; SANTOS, G. F.; CADORE, S. **Method validation for 16 trace element determinations in polypropylene and high density polyethylene by ICP-MS**. Application Note, Agilent Technologies, Inc., 2013c, p. 1-10 Disponível em: <<http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5991-3536EN.pdf>>

THE EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) nº 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food Text with EEA relevance. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2011R0010:20111230:EN:PDF>>. Acesso em: 27 out. 2015.