



## 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2014

12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

### **AValiação de Bisfenol A em Embalagens para Contato com Alimentos**

Carolina Bognoli **Mattosinho**<sup>1</sup>; Marisa **Padula**<sup>2</sup>; Mary Ângela Fávoro **Perez**<sup>3</sup>

Nº 14246

**RESUMO** - O bisfenol A (BPA) é uma das substâncias químicas mais utilizadas, em combinação com outras substâncias, para a produção de policarbonato e de resinas epóxi. Os consumidores podem ser expostos ao BPA pela migração deste monômero de garrafas de policarbonato, utensílios e também de resinas epóxi que revestem internamente as embalagens metálicas de alimentos e latas de bebidas.

Em trabalhos científicos publicados recentemente, relatou-se que doses baixas de BPA, durante o desenvolvimento do corpo humano, podem provocar mudanças no peso da criança ao nascer, anomalias no cérebro, na próstata, nas glândulas mamárias, doenças metabólicas e até problemas de fertilidade e aborto. Devido à essa preocupação com a migração de BPA para os alimentos, em relação aos danos que podem causar à saúde do ser humano, essa substância foi avaliada por autoridades sanitárias de todo o mundo, sendo proibido em alguns países.

Foram avaliadas 5 amostras de vernizes através do método do CEN/TS 13130-13:2005 do Comitê Europeu de Normalização por CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

Os resultados obtidos no ensaio de migração de BPA encontraram-se abaixo do limite estabelecido pela legislação. Através dos ensaios de recuperação em concentrações diferentes foi possível verificar a exatidão do método, a qual permaneceu entre 82-104%.

**Palavras-chaves:** bisfenol A; embalagens; vernizes; migração específica; ensaios de recuperação.

1Autor, Bolsista CNPq (PIBITI): Graduação em Química, UNICAMP, Campinas-SP;carol\_mattosinho@hotmail.com

2Colaborador : Pesquisadora, Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL)/CETEA, Campinas-SP

3Orientador : Pesquisadora, Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL)/CETEA, Campinas-SP;mary@ital.sp.gov.br



## 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2014

12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

**ABSTRACT** - Bisphenol A (BPA) is one of the chemical substances most used in combination with other substances for the production of polycarbonate and epoxy resins. Consumers may be exposed to BPA by the migration of this monomer from polycarbonate bottles, utensils and also epoxy resins which are used as an internal coating in metallic cans for food and beverages.

Scientific papers published recently, reported that low doses of BPA can cause changes in weight at birth, abnormalities in the brain, prostate and mammary glands, metabolic diseases and even fertility problems and abortion.

Due to this concern with the migration of BPA into food, and the damage they can cause to human health, this substance has been evaluated by health authorities around the world, and even banned in some countries.

Five varnish samples were evaluated by the method of CEN / TS 13130-13:2005 European Committee for Standardization by HPLC (High Performance Liquid Chromatography).

The test results of migration of BPA were found below the limit set by law. Through recovery assays at different concentrations it was possible to verify the accuracy of the method, which remained between 82-104%.

**Key-words: Bisphenol A; packaging; varnishes; specific migration; recovery assay.**

### 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a demanda por produtos alimentícios seguros é crescente por parte dos consumidores, órgãos públicos e do setor produtivo, em todo o mundo. Considerando essa busca por alimentos mais seguros, a embalagem tem papel fundamental. É ela que vai garantir que a qualidade do alimento será mantida durante o transporte, distribuição, comercialização, para que o produto chegue ao consumidor adequado para o consumo.

A embalagem, além de preservar e conservar um alimento, deve também evitar que substâncias presentes em sua composição sejam transferidas indevidamente para os alimentos e bebidas. Desta forma, é de grande importância que estudos e análises sejam feitas, a fim de identificar e quantificar substâncias que sejam prejudiciais à saúde humana e que tenham a sua origem na migração de substâncias da embalagem para os alimentos. Afinal, a embalagem não pode de forma alguma ser um meio de contaminação microbiológica, física ou química.



## 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2014

12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

Por se tratar de um sistema complexo, as embalagens podem ser constituídas de diferentes componentes, entre eles o bisfenol A que pode estar presente, ou não na formulação da embalagem.

O bisfenol A é um monômero que foi desenvolvido como um estrogênio sintético na década de 80. Posteriormente, o BPA passou a ser usado em muitos produtos de consumo, incluindo os plásticos (policarbonatos), PVC, embalagens de alimentos, entre outros. (ROCHESTER, R. J., 2013).

O bisfenol A possui nome químico de 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano. Ele é utilizado na produção de resinas epóxi que são aplicadas no envernizamento interno e externo de latas de alimentos, na produção de policarbonato, resina com aplicação em mamadeiras, garrações de água e na preparação de selantes e resinas dentárias (PEREZ; PADULA; GATTI, 2011 e EDDO J. H.; SIMONEAU, C., 2013).

A presença de bisfenol A livre na embalagem pode ocorrer caso a reação de polimerização seja incompleta. Por isso, as embalagens e recipientes fabricados com materiais que contenham bisfenol A em sua formulação devem ser avaliados quanto ao potencial de migração dessa substância.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a migração específica de BPA em embalagens, utilizando simulantes de alimentos em diferentes condições de tempo e temperatura, bem como, fazer ensaios de recuperação visando verificar a exatidão do método.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Método, Materiais, Amostras, Equipamento

#### 2.1.1 Método

O método utilizado na determinação da migração específica de bisfenol A foi estabelecido pelo Comitê Europeu de Normalização CEN/TS 13130-13:2005 (*Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics substances subject to limitation – Part 13: Determination of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (Bisphenol A) in food simulants*) com adaptação no que refere ao detector. Foi utilizado o detector de fluorescência que é 3 vezes mais sensível que o detector de UV. (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2005).



## 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2014

12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

### 2.1.2 Materiais

Utilizou-se para este projeto vidrarias como balões volumétricos, béqueres, tubos de ensaio, frascos, provetas, pipetas *Pasteur*, micropipetas, seringas, membranas filtrantes e os seguintes reagentes: bisfenol A (Sigma-Aldrich, EUA), n-hexano pureza de 96% (Merck, Alemanha), metanol grau HPLC (J.T. Baker, EUA), azeite de oliva (Gallo, Portugal), água ultrapurificada (Milli-Q), álcool etílico absoluto grau HPLC (J.T. Baker, EUA), ácido acético glacial (Merck, Alemanha).

### 2.1.3 Amostras

As amostras foram preparadas de acordo com a norma EN 13130-1:2004 (*Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substances subject to limitation - Part 1: Guide to the test methods for the specific migration of substances from plastics to food and food simulants and the determination of substances in plastic and the selection of conditions of exposure to food simulants*) e de acordo com a Resolução RDC nº 51/2010 da ANVISA (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2004 e BRASIL 2010). Essas resoluções tratam de simulantes de alimentos, condições de contato como tempo e temperatura da amostra e quantidade de amostra.

Foram analisadas 5 amostras para o projeto, sendo estas denominadas de A, B, C, D e E. As quais consistem dos seguintes tipos de vernizes:

- A- Verniz epóxi fenólico
- B- Verniz livre de PVC
- C- Verniz side stripe (região da costura lateral eletrossoldada)
- D- Verniz interno da tampa de alumínio
- E- Verniz externo da tampa de alumínio

### 2.1.4 Equipamento

Foi utilizado o Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) com detector de fluorescência modelo 1100 e 1200 da Agilent. As condições de operação do equipamento foram: temperatura da coluna: 30 °C, modo de eluição isocrático a 1,0 mL/min, fase móvel: 70% Metanol grau HPLC e 30% de água ultrapurificada para os simulantes aquosos e fase móvel: 60% Metanol grau HPLC e 40% de água ultrapurificada para o simulante gorduroso, volume injetado: 50 µL, detector de fluorescência, comprimento de onda: 275 nm (excitação) e 305 nm (emissão), tempo de corrida: 07 minutos para os simulantes aquosos e 12 minutos para o simulante gorduroso.



## 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2014

12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Curvas de calibração, Migração e Ensaio de Recuperação

##### 3.1.1 Curvas de calibração

Os dados das curvas de calibração auxiliaram nos ensaios de recuperação e análise de migração específica de bisfenol A nas amostras A, B, C, D e E. Todas as curvas apresentaram coeficiente de determinação ( $R^2$ ) acima de 0,99.

##### 3.1.2 Migração

Através dos ensaios de migração foram obtidos os seguintes resultados, apresentados na Tabela 1. De acordo com os resultados obtidos, as 5 amostras apresentaram concentração de bisfenol A dentro do limite da legislação, que é de 0,6 mg de bisfenol A/kg de simulante. O simulante com maior poder extrativo foi o etanol 50% v/v para todas as amostras, exceto para a amostra A, que se apresentou abaixo do limite de quantificação. Os simulantes ácido e gorduroso para todas as amostras foram o que apresentaram menos poder extrativo.



**8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica –  
CIIC2014**

**12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo**

**Tabela 1.** Dados dos ensaios de migração específica de bisfenol A das amostras A, B, C, D e E.

Simulante	Amostra	Condição de Contato	Resultado (mg/kg)
Água	A	100°C/2 horas + 40°C/10dias	≤LQ <sup>1</sup>
	B	40°C/10 dias	≤LQ <sup>1</sup>
	C	121°C/1 hora + 40°C/10 dias	≤LQ <sup>1</sup>
	D	40°C/10 dias	0,08
	E	40°C/10 dias	0,09
Ácido 3% m/v	A	100°C/2 horas + 40°C/10dias	≤LQ <sup>1</sup>
	B	40°C/10 dias	≤LQ <sup>1</sup>
	C	121°C/1 hora + 40 °C/10 dias	≤LQ <sup>1</sup>
	D	100°C/2horas + 40°C/10 dias	≤LQ <sup>1</sup>
	E	40°C/10 dias	
Etanol 50% v/v	A	80°C/2 horas + 40°C/10 dias	≤LQ <sup>2</sup>
	B	40°C/10 dias	0,44
	C	80°C/1 hora + 40 °C/10 dias	0,10
	D	40°C/10 dias	0,09
	E	40°C/10 dias	0,06
Gorduroso (azeite de oliva)	A	121°C/1 hora + 40 °C/10 dias	≤LQ <sup>3</sup>
	B	40°C/10 dias	≤LQ <sup>3</sup>
	C	121°C/1 hora + 40 °C/10 dias	≤LQ <sup>3</sup>
	D	40°C/10 dias	≤LQ <sup>3</sup>
	E	40°C/10 dias	≤LQ <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Limite de quantificação do simulante água ultrapurificada e do simulante ácido acético a 3% m/v em água ultrapurificada é de 0,04 mg/kg.

<sup>2</sup>Limite de quantificação do simulante etanol 50% v/v em água ultrapurificada é de 0,03 mg/kg.

<sup>3</sup>Limite de quantificação do simulante gorduroso é de 0,23 mg/kg.

### 3.1.3 Ensaios de Recuperação

O ensaio de recuperação foi preparado com a amostra A, uma vez que a amostra não apresentou migração específica de bisfenol A. Fez-se o ensaio com três concentrações diferentes



**8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica –  
CIIC2014**

**12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo**

de bisfenol A, e os resultados encontram-se na Tabela 2 (INMETRO, 2011). A concentração do simulante gorduroso na concentração baixa (0,3 mg/kg), foi diferente dos simulantes aquosos (0,09 mg/kg), devido ao limite de quantificação do simulante gorduroso ser maior do que dos aquosos. Para todas as concentrações, o ensaio de recuperação ficou dentro da faixa esperada entre 80-110% (HUBER, 2014).

**Tabela 2.** Resultados obtidos para o ensaio de recuperação da migração específica de bisfenol A.

<b>Simulantes</b>	<b>Concentração esperada (mg/kg)</b>	<b>Concentração experimental*(mg/kg)</b>	<b>Recuperação (%)</b>	<b>CV (%)</b>
Água		0,09	101	3,68
Ácido 3% m/v	0,09	0,07	82	4,11
Etanol 50% v/v		0,09	102	7,25
Gorduroso <sup>#</sup>	0,30	0,30	100	8,83
Água		0,63	104	3,75
Ácido 3% m/v		0,58	98	7,04
Etanol 50% v/v	0,60	0,53	88	13,54
Gorduroso <sup>#</sup>		0,52	87	24,13
Água		1,07	89	2,68
Ácido 3% m/v		1,14	95	9,56
Etanol 50% v/v	1,20	1,06	88	19,56
Gorduroso <sup>#</sup>		1,13	94	15,18

\*Média de três determinações.

<sup>#</sup>azeite de oliva

Recuperação (%) = concentração experimental x100/ concentração esperada

CV (%) = desvio padrão x100/ média

#### **4 CONCLUSÃO**

As 5 (cinco) amostras de verniz (A, B, C, D e E) avaliadas encontram-se dentro do limite de migração específica estabelecido na Resolução RDC nº 56/12 da ANVISA. O simulante etanol 50% v/v apresentou-se como o simulante mais drástico para a maioria das amostras (com maior poder extrativo) quando comparado aos demais simulantes.



## 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC2014

12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

Os resultados de recuperação obtidos para as três faixas de concentração (baixa, média e alta) encontram-se dentro da faixa esperada para tais concentrações, ou seja, na faixa de 80% a 110%.

### 5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq - PIBIC, pela bolsa concedida. Ao CETEA - ITAL, pela oportunidade de estágio.

### 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 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] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 nov. 2010. Seção 1, p. 105-109.

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.

EDDO, J. Hoekstra; SIMONEAU, Catherine. **Release of Bisphenol A from Polycarbonate – a Review**. Institute for Health and Consumer Protection, Joint Research Centre of the European Commission, Inpra, VA, Italy, 2013.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION - EN 13130-1:2004 - **Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substances subject to limitation - Part 1: Guide to the test methods for the specific migration of substances from plastics to food and food simulants and the determination of substances in plastic and the selection of conditions of exposure to food simulants**. May 2004. p. 1-65

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION - CEN/TS 13130-13:2005 **Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substance subject to limitation - Part 13: Determination of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (Bisphenol A) in food simulants**. February 2005. p. 1-13.

HUBER, L. **Validation of analytical methods and procedures**. Disponível em: <[http://www.labcompliance.com/tutorial/methods/default.aspx#08\\_paramters](http://www.labcompliance.com/tutorial/methods/default.aspx#08_paramters)>. Acesso em: 12 jun. 2014.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **DOQ-CGCRE-008**: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, jul. 2011. 19 p. Revisão nº 04.

PEREZ, M. Â. F.; PADULA, M.; GATTI, J. B. **Bisfenol A em embalagens de alimentos**. In: WORKSHOP ILSI BRASIL - Atualidades em FoodSafety III, 2011, São Paulo. Palestra. São Paulo: ILSI Brasil, 2011. Disponível em: <<http://www.ilsi.org/Brasil/Documents/4%20-%20Mary%20Angela.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2014.

ROCHESTER, R. J.; **Bisphenol A and human health : A review of the literature**. The Endocrine Disruption Exchange (TEDX), USA, 2013.