



**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE MIGRAÇÃO DE FOTOINICIADORES PARA ALIMENTOS
PROVENIENTES DE TINTAS DE IMPRESSÃO CURÁVEIS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA
(UV) – PARTE II**

Melina Pinheiro **Conscetta**¹, Marisa **Padula**², Mary Ângela Fávoro **Perez**³, Aline Brionisio **Lemos**⁴.

Nº 14202

RESUMO - *A embalagem tem papel fundamental na cadeia de alimentos. Além das funções de preservação/conservação que o sistema de embalagem deve conferir, ele deve ser especificado para evitar transferência de substâncias deste sistema para os produtos alimentícios. A embalagem é um sistema complexo, sendo constituído por vários componentes, dentre eles, as tintas de impressão. As tintas curáveis por radiação ultravioleta (UV) são sistemas líquidos compostos por oligômeros, solventes reativos, aditivos, corantes ou pigmentos e fotoiniciadores, os quais são responsáveis pela absorção da radiação UV. O objetivo do projeto foi determinar a migração específica (ME) do fotoiniciador Benzofenona (BP) em amostras impressas. O Regulamento Europeu nº10, de 14 de Janeiro de 2011 relativo às embalagens e artigos plásticos para contato com alimentos estabelece um Limite de Migração Específica para BP de 0,6mg/kg. Os testes de migração foram realizados através do contato de amostras com área impressa definida com o simulante solução de etanol a 50% na condição de 40°C por 10 dias. A migração de BP foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando detector de arranjo de diodos. As amostras apresentaram resultados de ME de BP entre 5,65 mg/kg e 6,79 mg/kg, sendo o limite de quantificação de 0,104 mg/kg e de detecção, 0,009 mg/kg. Com o método desenvolvido foi possível fazer a determinação da BP e as amostras analisadas apresentaram resultado maior que o limite estabelecido pela legislação europeia.*

Palavras-chaves: Fotoiniciador, Benzofenona, Migração, Embalagem, Alimentos, Cromatografia.

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Química Tecnológica, UNICAMP, Campinas-SP, mee_pinheiro@hotmail.com.

² Coorientadora: Pesquisadora do CETEA/ITAL, Campinas-SP.

³ Colaboradora: Pesquisadora do CETEA/ITAL, Campinas-SP.

⁴ Orientadora: Pesquisadora do Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA)/ITAL, Campinas-SP, aline@ital.sp.gov.br.



ABSTRACT - *Packaging has a key role in the food chain. Besides the protection/preservation functions that a packaging system must provide, it should be specified to prevent the transfer of substances from this system to food products. Packaging is a complex system which often consists of several components, among them, printing inks. Ultraviolet (UV) curable inks are liquid systems formed by oligomers, reactive solvents, additives, dyes or pigments and photoinitiators, which are responsible for absorption of UV. The aim of this project was to determine the specific migration (SM) of photoinitiator Benzophenone (BP) on printed samples. The European Regulation nº 10 of January 14, 2011 on plastic packaging and articles for food contact establishes a specific migration limit for BP as 0.6 mg/ kg. The migration tests were performed through contact with samples of a defined printed area with the simulatant solution of 50% ethanol in the condition of 40°C for 10 days. The migration of BP was determined by high performance liquid chromatography using a diode array detector. The results of SM of BP were between 5.65 mg/kg and 6.79 mg/ kg. The quantification limit was 0.104 mg/ kg and detection limit, 0.009 mg/kg. With the developed method, it was possible to determine the SM of BP and the samples showed results higher than the limit set by European legislation.*

Key-words: *Photoinitiator, Benzophenone, Migration, Packaging, Food, Chromatography.*

1 INTRODUÇÃO

A embalagem tem um papel fundamental na cadeia de alimentos. Além das funções de preservação/conservação que o sistema de embalagem deve conferir, ele deve ser cuidadosamente especificado a fim de evitar a transferência de substância deste sistema para alimentos e bebidas. Ou seja, a embalagem não deve ser um veículo de contaminação química.

A impressão em embalagens de alimentos tem uma importância vital na comunicação com o consumidor, pois além do propósito decorativo, informações de âmbito legal, como peso, composição nutricional, presença de alergênicos e outras devem estar claramente descritas (SUTTER;DUDLER;MEUWLY;2011). De maneira geral, as tintas de impressão são misturas de corantes ou pigmentos, polímeros, solventes e aditivos. Podem ser sistemas a base de água ou de solvente, óleo-resinosos ou curáveis por radiação ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB) (COUNCIL OF EUROPE, 2007).

Em um sistema curável por radiação UV, o oligômero e o solvente reativo tem a capacidade de reagir entre si através de ligações duplas ativas, presentes em ambos. Para que a reação ocorra através da ação da radiação, é necessário adicionar uma molécula denominada fotoiniciador (FAZENDA, 2005). Vários fotoiniciadores estão disponíveis comercialmente, sendo a Benzofenona (BP) um dos mais empregados. No entanto, a BP pode migrar para alimentos e bebidas como constatado em diversos artigos publicados (PASTORELLI et al, 2008; SANCHES-SILVA et al, 2008a; SANCHES-SILVA et al, 2009).



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

A migração de componentes indesejáveis dos materiais de embalagens pode representar risco à saúde humana. Desse modo, para garantir que isso não ocorra existem as legislações de materiais destinados ao contato com alimentos. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é responsável pela publicação dos regulamentos relativos aos materiais destinados ao contato com alimentos. Existem regulamentos específicos para materiais plásticos, celulósicos, celofane, vidros, cerâmicas e outros, porém não há um regulamento específico para tintas de impressão.

A União Européia e os Estados Unidos também não têm regulamentos específicos para tintas de impressão. No entanto, o Regulamento Europeu (EU) nº 10/2011 da Comissão de 14 de Janeiro de 2011 referente a materiais plásticos destinados ao contato com alimentos estabelece um limite de migração específica (LME) de 0,6 mg de BP/kg de simulante ou de alimento (THE EUROPEAN COMMISSION, 2011).

Em 2010, a Suíça publicou um anexo sobre requisitos para tintas de impressão em seu regulamento de materiais para contato com alimentos que também apresenta um limite de migração específica (LME) de 0,6 mg de BP/kg de simulante ou de alimento (CONFÉDÉRATION SUISSE, s.d.).

A Migração Específica (ME) é a quantidade de um componente não polimérico particular de interesse toxicológico transferida dos materiais de embalagens para os alimentos ou seus simulantes, nas condições de contato (tempo e temperatura) próximas às da aplicação real (BRASIL, 2001). Existem regulamentos específicos que definem os simulantes permitidos e condições padronizadas de tempo e de temperatura (BRASIL, 2010; THE EUROPEAN COMMISSION, 2011). As metodologias utilizadas são testes normatizados e reproduzíveis que permitem a comparação dos resultados a exemplo dos métodos estabelecidos pelo Comitê Europeu de Normatização (CEN). No entanto, o CEN não estabelece metodologia específica para determinação de BP (EUROPEAN..., s.d.). Mas, existem alguns trabalhos na literatura que tratam deste assunto.

Quirós et al. (2009), Sanchez-Silva et al. (2009), Sanchez-Silva et al. (2008a), Pastorelli et al. (2008), Sanchez-Silva et al. (2008b) e Sanchez-Silva et al. (2008c) realizaram a determinação de benzofenona em alimentos, em simulantes de alimentos e/ou embalagens utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a um detector de arranjo de diodos (DAD). Muitos desses estudos envolveram etapas prévias de extração ou concentração do analito.

O objetivo do projeto foi determinar a migração específica (ME) do fotoiniciador Benzofenona (BP) em amostras impressas utilizando simulante de alimentos definido nas legislações de materiais para contato com alimentos empregando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a um detector de arranjo de diodos (DAD).

2 MATERIAL E MÉTODOS



2.1 Material

2.1.1 Padrões e Reagentes

Para o preparo das soluções foi utilizado padrão analítico de Benzofenona (Sigma Aldrich, 99%). Para compor os simulantes foram usados os solventes Água ultrapurificada (Milli-Q), Álcool etílico (grau HPLC, J.T.Baker, 99,8%) e Ácido acético glacial (Merck,100%). Para as análises cromatográficas foram utilizados como solventes de fase móvel e de diluição, Acetonitrila (ACN) (grau HPLC, J.T.Baker, 99,9%) e Água ultrapurificada (Milli-Q).

2.1.2 Amostras

Para confecção das amostras, foi utilizado como substrato um filme de Polipropileno Biorientado (BOPP) com tratamento externo, espessura de 30 μ m e gramatura de 27,1g/m². A tinta de impressão foi formulada por uma empresa parceira e apresentava concentração de BP equivalente a 15%, pigmento cyan, viscosidade 12poises e tack 14 u.t.

2.1.3 Equipamentos

Para corte e impressão dos corpos de prova foram utilizados gabaritos, régua, impressora IGT, modelo C1, força de impressão 250N e curadora Germetec UV (horímetro: 9659h em 21/01/2014). As amostras foram cortadas no CETEA e impressas em uma empresa parceira. A impressão foi feita utilizando 3 velocidades de esteira: 10m/min, 40m/min e 80m/min.

Para o ensaio de migração foi utilizada uma estufa do fabricante Nova Ética.

Para as análises cromatográficas foi utilizado cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado a um detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD) do fabricante Agilent, modelo 1260 Infinity, com módulo degaseificador, bomba quaternária e injetor automático e coluna em fase reversa ZORBAX SB-C18 do fabricante Agilent com diâmetro interno de 4,6mm, comprimento de 250mm e tamanho de partícula de 5 μ m.

2.2 Métodos

2.2.1 Curva de calibração

Foi possível desenvolver metodologias para determinação da migração específica de BP para os simulantes água destilada e desionizada, solução de etanol a 95% (v/v), solução de ácido acético a 3% (v/v) e solução de etanol a 50% (v/v) representativos de alimentos e bebidas aquosos não ácidos (pH>4,5), gordurosos, aquosos ácidos (pH<4,5), alcoólicos com teor de álcool de até 50% e lácteos gordurosos. A validação das metodologias foi realizada com base nos parâmetros estabelecidos no DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2011) e na Resolução RE nº 899 de 29 de maio



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

de 2003 (BRASIL, 2003). Os parâmetros avaliados foram: seletividade, linearidade, limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ), repetibilidade, precisão intermediária, recuperação e robustez. Os resultados foram satisfatórios e os limites de quantificação (0,104 mg/kg) e de detecção (0,009 mg/kg) atendem ao limite de migração específica da BP.

Para os ensaios de migração com as amostras impressas foi selecionado somente um tipo de simulante: solução de etanol a 50% (representativo de produtos aquosos, alcoólicos com teor de álcool de até 50% e lácteos gordurosos). Para este simulante, as seguintes condições cromatográficas foram utilizadas: temperatura da coluna 30° C; volume de injeção 10 µL; comprimento de onda (UV) 252 nm; fluxo da fase móvel 1,2 mL.min⁻¹; tempo de corrida 7,5 minutos; composição da fase móvel 60% Acetonitrila/40 % Água (Eluição isocrática). Nestas condições, o tempo de retenção da BP é de 4,8min.

Para preparação da curva de calibração foram preparadas soluções de BP em solução de etanol a 50% com as seguintes concentrações, em mg/L: 0,6; 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5 e 10,0.

2.2.2 Ensaio de Migração

Para o ensaio de migração foram utilizados corpos de prova impressos com dimensões de 20cm x 3cm (área = 60cm²). Foram analisados 34 corpos de prova, sendo 14 impressos a uma velocidade de esteira igual a 10m/min, 10 impressos a uma velocidade de esteira igual a 40m/min e 10 impressos a uma velocidade de esteira igual a 80m/min. Cada corpo de prova foi colocado em contato com 100mL de simulante solução de etanol a 50% em uma proveta de 150mL e, acondicionado em estufa por 10 dias a 40°C. Após esta etapa, foram injetadas alíquotas de 10 µL de cada solução obtida no ensaio de migração no HPLC-DAD.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a curva de calibração. A Tabela 1 apresenta os resultados de migração específica de BP, em mg/kg, para os corpos de prova analisados.

Os resultados de migração específica de BP para todos os corpos de prova ficaram acima do limite de migração específica estabelecido pelas legislações, 0,6mg/kg (THE EUROPEAN COMMISSION, 2011; CONFÉDÉRATION SUISSE, s.d.). Provavelmente isso ocorreu porque, segundo informações da empresa que formulou a tinta, a quantidade adicionada de fotoiniciador foi excessiva (15%), sendo utilizado cerca de 5% em uma formulação comum.

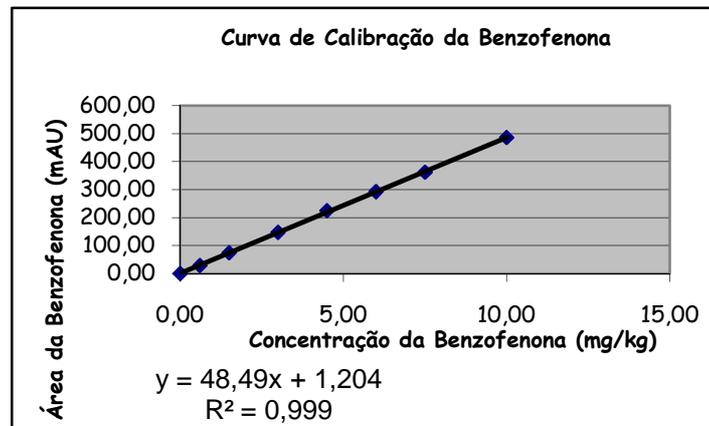


Figura 1. Curva de calibração da Benzofenona.

Foram preparados corpos de prova com diferentes velocidades de esteira a fim de investigar o potencial de migração de BP em função da dose de UV. A dose de UV é a quantidade total de energia que chega à superfície do material, por unidade de área. Independente da fonte de luz, a dose é inversamente proporcional à velocidade com que o material está sendo irradiado (velocidade da esteira). Assim, a hipótese levantada era que para velocidades altas da esteira, têm-se doses menores e, conseqüentemente, a reação de cura pode não ser efetiva, podendo aumentar o potencial de migração da BP. No entanto, isso não se confirmou visto que os resultados de migração específica de BP nas velocidades 10, 40 e 80m/min ficaram na mesma ordem de grandeza e, além disso, a avaliação dos dados foi prejudicada em função do alto coeficiente de variação para as três velocidades.

Os altos coeficientes de variação (44,82%, 55,28% e 49,69%) podem ser justificados pela variação da gramatura da tinta, que tem influência direta no potencial de migração. O equipamento utilizado para fazer a impressão é bastante antigo e não é automatizado, contribuindo para o aumento da variação.

A imersão do corpo de prova no simulante pode ser considerada como uma condição severa de contato, pois em uma embalagem plástica flexível, geralmente, a tinta encontra-se entre as camadas de plástico (como em um “sanduíche”), ou seja, o contato com o alimento será indireto, e a difusão do fotoiniciador através do material de embalagem pode ser dificultada pela presença de um ou mais filmes plásticos, adesivos e outros componentes.

4 CONCLUSÃO

Foi possível desenvolver e validar metodologias para determinação da ME de BP para os simulantes água destilada e desionizada, solução de etanol a 95% (v/v), solução de ácido acético a 3% (v/v) e solução de etanol a 50% (v/v) representativos de alimentos e bebidas aquosos não ácidos (pH>4,5), gordurosos, aquosos ácidos (pH<4,5), alcoólicos com teor de álcool de até 50% e lácteos gordurosos. Os resultados de ME de BP, no simulante solução de etanol a 50%, para todos



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

os corpos de prova ficaram acima do limite de migração específica estabelecido pelas legislações, 0,6mg/kg.

Tabela 1. Resultados de migração específica de BP, em mg/kg.

Corpo de prova	Concentração em mg/kg ⁽¹⁾		
	v = 10 m/min ⁽²⁾	v = 40 m/min ⁽²⁾	v = 80 m/min ⁽²⁾
1	9,30	3,41	2,76
2	3,22	8,75	3,73
3	3,94	2,76	10,02
4	8,68	2,68	6,45
5	10,21	8,19	8,11
6	10,00	10,75	8,41
7	3,12	8,17	3,16
8	8,49	3,41	7,88
9	10,02	10,10	2,72
10	3,92	3,03	3,27
11	8,45	-	-
12	3,13	-	-
13	3,47	-	-
14	9,18	-	-
Média	6,79	6,10	5,65
Desvio Padrão	3,05	3,37	2,81
Coefficiente de Variação (%)	44,82	55,28	49,69

⁽¹⁾ Média de duas injeções

⁽²⁾ Velocidade da esteira

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida. Ao CETEA - ITAL, pela oportunidade de estágio. A FAPESP (Processo nº 2012/12842-3), pelo apoio financeiro.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 02 jun. 2003. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 03 jul. 2014.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001. Aprovar o Regulamento Técnico - critérios gerais e classificação de materiais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos constante do anexo desta resolução. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 15 maio 2001.

BRASIL. 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, n. 244, Seção 1, pág. 75, 22 dez. 2010. Disponível em: < <http://www.fooddesign.com.br/arquivos/legislacao/RDC%2051%20-%20Embalagens%20final.pdf> >. Acesso em: 03 jul. 2014.

CONFÉDÉRATION SUISSE. Federal Food Safety and Veterinary Office FSVO. **Packaging inks**. Disponível em: < <http://www.blv.admin.ch/themen/04678/04887/04891/index.html?lang=en> >. Acesso em: 03 jul. 2014.

COUNCIL OF EUROPE. Public Health Committee. **Policy statement concerning packaging inks applied to the non-food contact surface of food packaging**. [s.l.]: COE, 2007. 91 p. Disponível em: <http://www.coe.int/t/e/social_cohesion/soc-sp/public_health/food_contact/PS%20E%20Inks%20-%20Version%202.pdf>. Acesso em: 03 jul. 2014.

EUROPEN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **Extended search for standards and/or projects**. Disponível em: <<http://esearch.cen.eu/esearch/>>. Acesso em: 03 jul. 2014.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas & Vernizes: ciência e tecnologia**. 3. ed. rev. ampl. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 2005. 1044 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. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf>. Acesso em: 03 jul. 2014.

PASTORELLI, S. et al. Study of the migration of Benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films. **European Food Research and Technology**, v. 227, n. 6, p. 1585-1590, 2008.

QUIRÓS, A. R.-B. et al. Migration of photoinitiators by gas phase into dry foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 21, p. 10211-10215, 2009.

SANCHEZ-SILVA, A. et al. Development of a method to study the migration of six photoinitiators into powdered milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 2722-2726, 2008a.

SANCHEZ-SILVA, A. et al. Development of an analytical method for the determination of photoinitiators used for food packaging materials with potential to migrate into milk. **Journal of Dairy Science**, v. 91, n. 3, p. 900-909, 2008b.

SANCHEZ-SILVA, A. et al. Development of a multimethod for the determination of photoinitiators in beverage packaging. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 2, p. c92-c99, 2008c.

SANCHEZ-SILVA, A. et al. Study of the migration of photoinitiators used in printed food-packaging materials into food simulants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 20, p. 9516-9523, 2009.

SUTTER, J.; DUDLER, V.; MEUWLY, R. **Packaging materials: 8. Printing inks for food packaging composition and properties of printing inks**. Brussels, Belgium: ILSI Europe, 2011. 32 p. ILSI Europe Report Series.

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:



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014
12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

< <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:012:0001:0089:EN:PDF>>. Acesso em: 03 jul. 2014.