



CATÓLICA
UNIVERSIDADE CATÓLICA PORTUGUESA | PORTO
Escola Superior de Biotecnologia

MIGRAÇÃO DE COMPONENTES DE TINTAS DE IMPRESSÃO DE
RÓTULOS E CINTAS DE PAPEL PARA BOLOS

por
Milena da Costa Pinto

Setembro, 2013



CATÓLICA
UNIVERSIDADE CATÓLICA PORTUGUESA | PORTO
Escola Superior de Biotecnologia

MIGRAÇÃO DE COMPONENTES DE TINTAS DE IMPRESSÃO DE
RÓTULOS E CINTAS DE PAPEL PARA BOLOS

Tese apresentada à Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa
para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Alimentar

por
Milena da Costa Pinto

Local: Serviço de Embalagem – CINATE – ESB/UCP e CSM *Iberia*

Orientação: Doutora Fátima Poças e Engenheira Cidália Osório

Setembro, 2013

Dedico o meu trabalho a todas as pessoas que se esforçaram e se dedicaram para que eu concretizasse o desejo de realizar o mestrado, principalmente meus pais e meu marido.

RESUMO

Este trabalho foi proposto pela empresa *CSM Iberia* e teve como principal objetivo avaliar a segurança e verificar a conformidade das cintas de papel com a legislação em vigor através da recolha de informação e da realização de ensaios. A *CSM* pretende encontrar uma cinta para bolo de arroz e outros produtos de pastelaria “100% segura”.

Inicialmente fez-se uma pesquisa bibliográfica e uma compilação de toda a informação relativa à cada uma das cintas e bases utilizadas pela empresa.

Realizaram-se ensaios químicos (*Screening*) para pesquisar a presença de potenciais migrantes e de contaminantes nas cintas e bases. Verificou-se a presença de di(2-etilhexil)adipato (DEHA) nas amostras *Plop* e *Simpson's*. A concentração de DEHA encontrada na cinta *Simpson's* foi de 0,0131 mg DEHA/cinta equivalente a 1,89 mgDEHA/kg bolo assumindo migração total. Este valor é muito inferior ao limite de migração específica (SML) estabelecido pelo Regulamento nº 10/2011, 18 mg/kg.

Foram também realizados ensaios físicos de caracterização, nomeadamente espessura, gramagem, tração e absorção de água. Verificou-se que as cintas da empresa *CSM* apresentam uma gramagem entre 62,5 e 64,4 g/m² e a base 65,1 g/m². Além disso, esta cinta apresenta uma resistência ao rebentamento superior à da cinta da empresa *Inocentro*, utilizada para comparação, indicando assim, boa resistência aquando do manuseamento pelos operadores da fábrica. Relativamente à absorção de água verificou-se alguma heterogeneidade na absorção da água pela cinta, devido provavelmente a revestimento não uniforme.

Realizou-se uma análise em Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM), onde se pode verificar que não existem diferenças significativas na estrutura das fibras do papel antes e após a cozedura do bolo.

Por fim, foram realizados ensaios de migração de quatro substâncias da classe benzofenonas, com o objetivo de verificar diferenças a nível da cinética de migração destes compostos em matrizes como o Bolo de Arroz e o Tenax®. Verificaram-se diferenças significativas entre os resultados obtidos nas duas matrizes, sendo o Tenax® o que apresentou resultados mais próximos do esperado.

Palavras-chave: Cintas, Produtos de Pastelaria, Migração, Benzofenonas.

ABSTRACT

This work was proposed by the company CSM Iberia and the main objective is to evaluate the safety of paper wrap bands used for baked products, ie, by collecting information and testing, to verify the compliance of the bands with the food safety legislation. CSM aims to find a paper band for the rice cake and other products “100% safe”. Initially, it was carried out a literature survey and a compilation of all the information of all paper wraps bands and bases used by the company.

Chemical analyses were performed to screen the presence of potential migrants and contaminants in paper wrap bands and bases. *Di(2-ethylhexil)adipate* (DEHA) was detected in the samples *Plop* and *Simpson's*. The concentration of DEHA in *Simpson's* wrap band, was 0,0131 mg DEHA/wrap band corresponding to 1,89 mg DEHA / kg cake if total migration is assumed. This value is below the SML (18 mg/kg) established by Regulation No 10/2011.

Physical tests were also performed, including thickness, grammar, tensile strength and water absorption. The wrap bands of CSM presented a grammar between 62.5 and 64.4 g/m² and the base 65,1 g/m². It also presented a burst strength higher than the wrap band of *Inocentro* Company, used as comparison, thus indicating good resistance when handled by operators of the company. In the water absorption test, the CSM wrap band showed results with high variability, probably due to non-uniform coating.

Scanning Electronic Microscope (SEM) analyses were also performed showing no significant differences in the structure of the fibers before and after baking the cake.

Finally, migration tests were performed for four types of benzophenones, in order to verify differences in the kinetics of migration of these compounds in matrices such as Rice Cake and Tenax®. The two matrices presented significant different results and the Tenax® presented the results closer than expected.

Key words: Paper wrap band, Bakery Products, Migration, Benzophenones.

AGRADECIMENTOS

Aos Serviços de Embalagem do CINATE e à CSM *Iberia* pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Doutora Fátima Poças pela orientação, disponibilidade e conhecimentos que transmitiu ao longo do trabalho, tornando-o uma experiência muito enriquecedora e positiva.

À Engenheira Cidália Osório e ao Dr. Paulo Tavares pela orientação, apoio e conhecimentos transmitidos, fundamentais no decorrer do trabalho, e ao Sr. Júlio Oliveira por abrir as portas à sua gráfica permitindo o conhecimento do processo de fabrico das cintas.

À Engenheira Maria do Céu Selbourne, ao Técnico Joel Pereira e à Engenheira Telma Delgado pelo grande apoio prestado na execução das análises realizadas no laboratório e conhecimentos transmitidos, fundamentais na realização de todo o trabalho laboratorial.

À todos os meus colegas de Mestrado por todo o apoio e ajuda.

Por fim, gostaria de deixar o meu agradecimento a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para que a realização deste projeto fosse possível.

Índice

RESUMO	V
ABSTRACT	VII
AGRADECIMENTOS	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIX
Introdução Geral.....	1
1 Interação entre materiais de embalagem e alimentos.....	5
1.1 Fenómeno de migração em papéis impressos.....	5
1.1.1 Papel e cartão	7
1.1.2 Tintas de impressão e Vernizes	8
1.2 Regulamentação para materiais em contacto com alimentos na UE	10
1.2.1 Legislação comunitária para materiais em contacto	10
1.2.2 Outros referenciais	12
2 Descrição do processo e materiais utilizados pela <i>CSM Iberia</i>	19
2.1 Processo produtivo do bolo de arroz	19
2.2 Compilação da Informação.....	23
2.2.1 Resultados e Discussão	25
3 Caracterização das cintas para produtos de pastelaria	31
3.1 Ensaio Químico	31
3.1.1 Introdução.....	31
3.1.2 Material e Métodos.....	31
3.1.3 Resultados e Discussão	33
3.2 Ensaio Físico	38
3.2.1 Introdução.....	38
3.2.2 Material e Métodos.....	38
3.2.3 Resultados e Discussão	40
3.3 Microscopia Electrónica de Varrimento – SEM.....	44
3.3.1 Introdução.....	44

3.3.2	Material e Métodos.....	44
3.3.3	Resultados e Discussão	45
3.4	Conclusões.....	48
4	Ensaio de Migração - Benzofenonas	51
4.1	Introdução.....	51
4.2	Materiais e Métodos	52
4.2.1	Reagentes	52
4.2.2	Curva de calibração.....	53
4.2.3	Amostras de bolo e papel	53
4.2.4	Estudos de migração.....	53
4.2.5	Quantificação das benzofenonas no papel, no bolo e no Tenax.....	54
4.2.6	Condições Cromatográficas	54
4.3	Resultados e discussão.....	55
4.4	Conclusões.....	58
5	Conclusões gerais e Trabalho futuro.....	59
6	APÊNDICES.....	63
	APÊNDICE I - Cromatogramas <i>screenings</i> das cintas.....	63
	APÊNDICE II - Caracterização dos Papéis <i>Greaseproof</i>	69
7	ANEXOS	85
	ANEXO I – Especificações técnicas do papel.....	85
	ANEXO II – Especificações técnicas das tintas de impressão	86
	ANEXO III – Declaração da composição das tintas <i>Tempo Nutripack</i>	91
	ANEXO IV – Certificado de conformidade Instituto <i>Kuhmann</i>	95
8	Referências Bibliográficas	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Migração através do material de embalagem e tintas de impressão (Sutter et al., 2001).....	6
Figura 1.2 - Iteração entre embalagem e alimento por set-off invisível (Sutter et al., 2001). ..	6
Figura 1.3 - Migração através da fase gasosa (Stark, 2011).	7
Figura 1.4 - Migração dos compostos através de materiais porosos como o papel e o cartão (Bornes et al., 2007).	7
Figura 1.5 - Esquema da montagem experimental para a realização do ensaio de migração utilizando como simulador o Tenax® de acordo com a EN 14338 (Bornes et al., 2007).12	
Figura 2.1 - Etapas de produção do bolo de arroz (CSM, 2013).....	19
Figura 2.2 - Colocação das bases e cintas de papel nos tabuleiros para fabrico do bolo de arroz.	20
Figura 2.3 - Colocação dos tabuleiros na máquina de doseamento automático da massa.	20
Figura 2.4 – a) Matérias-primas a serem peneiradas; b) Massa pronta após a mistura das matérias-primas.	20
Figura 2.5 – a) Alimentação da tremonha; b) Doseamento da massa nas respectivas formas. 21	
Figura 2.6 – a) Embalamento. Colocação manual dos bolos de arroz em sacos de HDPE e caixa de cartão. b) Caixas já seladas prontas a serem paletizadas e armazenadas no APA.	21
Figura 2.7 - Exemplo das cintas e base para produtos de pastelaria utilizada na empresa CSM Iberia.	24
Figura 3.1 - Cromatogramas resultantes da análise por Headspace da cinta Simpsons. 1 - Ar e 2 – Amostra.	33
Figura 3.2 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de Etanol e Isoctano. 1 - Etanol, 2 - amostra em etanol, 3 - Isoctano, 4 - amostra em Isoctano, 5 - Padrão contendo DEHA.	34
Figura 3.3 - Espectro de massa do composto DEHA encontrado na cinta Simpson's.	35
Figura 3.4 - Fórmula de estrutura do DEHA.....	36
Figura 3.5 - Montagem para a realização do Ensaio de Klemm.	39
Figura 3.6 - Força exercida (kN) relacionada com o deslocamento de cada provete (mm) - Cinta CSM.	41
Figura 3.7 - Força exercida (kN) relacionada com o deslocamento de cada provete (mm) - Cinta Inocentro.	41

Figura 3.8 – Resultados do ensaio de Klemm. a) Papel. É possível verificar a desigualdade no papel em termos de absorção de água. b) Cinta da empresa Inocentro.	43
Figura 3.9 - Cinta CSM Simpson's – a) [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29].	45
Figura 3.10 - Cinta CSM Simpson's após cozedura. a) - [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29], b) - [20 kV, 1200x, WD=19 mm, Spot size=24, vacuum=30]. ...	45
Figura 3.11 - Cinta Inocentro. a) - [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) – [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29].....	46
Figura 3.12 - Base CSM. a) - [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=30] b) – [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=58, vacuum=29].....	46
Figura 3.13 - Base CSM após cozedura. a) - [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=58, vacuum=29] e b – [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=58, vacuum=29].....	46
Figura 3.14- Base Inocentro. a) [20 kV, 400x, WD=17 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) [20 kV, 700x, WD=11 mm, Spot size=61, vacuum=29].....	47
Figura 4.1 - Montagem do sistema para os ensaios de migração.	53
Figura 4.2 - Cromatograma obtido por HPLC-UV 290 nm para as Benzofenonas. (1) 4-HBP, (2) BP, (3) 4-MBP e (4) PBZ.	55
Figura 4.3 - Resultados experimentais. a) Concentração das benzofenonas no papel em contacto com o bolo; b) Concentração das benzofenonas no papel em contacto com o Tenax®; c) Concentração das benzofenonas no bolo (4HBP eixo secundário) ; d) Concentração das benzofenonas no Tenax®.....	56
Figura 6.1 – Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de etanol, utilizando a coluna VF – 5MS (não polar).....	63
Figura 6.2 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de etanol, utilizando coluna VF-624MS (Polar).....	64
Figura 6.3 -Cromatogramas resultantes da análise por <i>Headspace</i> das diversas cintas, bases e papel.....	65
Figura 6.4 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de isoctano em coluna VF-5MS (Não Polar).....	66
Figura 6.5 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de isoctano em coluna VF-624 (Polar).	67

Figura 6.6 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de etanol e isoctano em coluna VF-5MS (Não Polar).	68
Figura 6.7 - Papéis siliconizados, liso e com impressão, fornecidos pela empresa CSM.	70
Figura 6.8 - Cromatogramas da análise do Isoctano após contacto os papéis e formas. 1 - Isoctano, 2 – papel siliconizado liso, 3 – papel siliconizado com impressão, 4 – Forma <i>greaseproof</i>	71
Figura 6.9 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de etanol. 1 - Etanol, 2 – papel siliconizado liso, 3 – papel siliconizado com impressão, 4 – Forma <i>greaseproof</i>	72
Figura 6.10 - Siliconizado CSM Liso. a) Frente - [20 kV, 200x, WD=22 mm, Spot size=49, vacuum=30] e b) Verso [20 kV, 200x, WD=28 mm, Spot size=55, vacuum=30].	79
Figura 6.11 - Siliconizado CSM Liso. a) Frente - [20 kV, 400x, WD=15 mm, Spot size=49, vacuum=30] e b) Verso [20 kV, 400x, WD=21 mm, Spot size=53, vacuum=30].	79
Figura 6.12 - Siliconizado CSM Liso - Corte Transversal. a) - [20 kV, 800x, WD=18 mm, Spot size=24, vacuum=29] e b) - [20 kV, 1200x, WD=18 mm, Spot size=24, vacuum=29].	80
Figura 6.13 - Siliconizado CSM com impressão. a) Frente - [20 kV, 200x, WD=26 mm, Spot size=57, vacuum=30] e b) Verso [20 kV, 200x, WD=26 mm, Spot size=57, vacuum=30].	80
Figura 6.14 - Siliconizado CSM com impressão. a) Frente - [20 kV, 400x, WD=26 mm, Spot size=57, vacuum=30] e b) Verso [20 kV, 400x, WD=26 mm, Spot size=57, vacuum=30].	80
Figura 6.15 - Siliconizado AM1. a) [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29].	81
Figura 6.16 - Siliconizado AM2. a) [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29].	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Tipo de compostos químicos com maior capacidade de migração para determinado tipo de alimento (Bornes <i>et al.</i> , 2007).	5
Tabela 1.2 - Grupos de aditivos utilizados nas tintas de impressão (Bornes <i>et al.</i> , 2007).	8
Tabela 2.1 - Compilação da informação sobre papel, tintas e vernizes utilizados nas cintas para produtos de pastelaria.	25
Tabela 2.2 - Compilação da informação. Características da cozedura e embalagens dos diferentes tipos de produtos de pastelaria.	26
Tabela 3.1 - Condições cromatográficas dos ensaios de <i>screening</i> e quantificação de DEHA para as diferentes amostras.	32
Tabela 3.2 - Resultados obtidos para a quantificação de DEHA na cinta Simpson's.	35
Tabela 3.3 - Resultados obtidos nos ensaios de gramagem e espessura para cada uma das cintas e bases.	40
Tabela 3.6 - Distâncias percorridas pela água no papel (Direção longitudinal e transversal) e cintas <i>CSM</i> e <i>Inocentro</i>	42
Tabela 3.4 - Resultado do ensaio de tração para a cinta de bolo de arroz <i>CSM</i> 12717.	42
Tabela 3.5 - Resultado do ensaio de tração para a cinta da empresa <i>Inocentro</i>	42
Tabela 4.1 - Fórmula química e propriedades físico-químicas das benzofenonas utilizadas. .	52
Tabela 4.2 - Programa de gradiente do eluente. A - acetronitrilo, B - água.	54
Tabela 4.3 - Parâmetros do método analítico utilizado para o papel, bolo e <i>Tenax</i>	55
Tabela 6.1 - Valores médios obtidos para o ensaio de gramagem e espessura obtidos para as diferentes amostras de papéis siliconizados.	75
Tabela 6.2 - Resultados da absorção de água das diferentes amostras de papel siliconizado. .	76
Tabela 6.4 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte transversal do papel siliconizado <i>CSM</i> liso.	77
Tabela 6.6 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte transversal do papel siliconizado <i>CSM</i> com impressão.	77
Tabela 6.7 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte longitudinal do papel siliconizado <i>AM1</i>	77
Tabela 6.3 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte longitudinal do papel siliconizado <i>CSM</i> liso.	77
Tabela 6.5 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte longitudinal do papel siliconizado <i>CSM</i> com impressão.	77

Tabela 6.8 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte transversal do papel siliconizado AM1.	78
Tabela 6.9 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte longitudinal do papel siliconizado AM2.	78
Tabela 6.10 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte transversal do papel siliconizado AM2.	78

LISTA DE ABREVIATURAS

BfR – *Federal Institute for Risk Assessment*, Alemanha.

CEN – Comité Europeu de Normalização

CoE – *Council of Europe*

DEHA - Di(2-etilhexil) adipato

EFSA – *European Food Safety Authority*

EuPIA – *European Printing Ink Association*, divisão da CEPE – *European Council of the paint, printing inks and artists' colours industry*

FDHA – *The Federal Department of Home Affairs*

GC – Cromatografia gasosa

GMP – *Good Manufacturing Practices*

MPPO – Óxido de polifenileno modificado

MS – Espectrometria de massa

NIAS – *Non-intentionally added substances*

OML – Limite de migração global

SML – Limite de migração específica

TD – Documentos técnicos

UE – União Europeia

UV – Ultravioleta

Introdução Geral

O meu trabalho foi realizado no Serviço de Embalagem do CINATE - Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica Portuguesa, que é o Laboratório Nacional de Referência em materiais para contacto alimentar, em parceria com a empresa CSM Iberia – *Unidade produtiva de Santo Tirso*.

A CSM Iberia produz, comercializa e distribui produtos acabados e ingredientes de pastelaria de alta qualidade oferecendo soluções e iniciativas através de seus produtos, formatos e assessoramento técnico a fabricantes industriais do sector alimentar em general.

O bolo de arroz é um dos produtos mais importantes produzidos pela empresa, sendo este envolto por uma cinta de papel, embalagem primária, a qual pode conter ou não impressão.

Este trabalho foi proposto pela empresa CSM e tem como principal objetivo encontrar uma cinta “100% segura”, ou seja, através da recolha de informação e realização de ensaios, verificar a conformidade das cintas com a legislação em vigor a nível de segurança alimentar.

A embalagem tem como principal função conservar os alimentos durante o seu armazenamento e comercialização, evitando que estes sofram alterações devido à ação do ambiente. Desse modo podem ser caracterizadas três funções básicas das embalagens: conter o produto; protegê-lo e informar o consumidor (Barros, 2010).

Os alimentos apresentam características físicas, químicas e sensoriais muito variáveis, o que proporciona diferentes técnicas para acondicioná-los e a ocorrência de inúmeras interações no próprio alimento e com a embalagem.

Para além da função de proteção e conservação, a embalagem não deve ser ela própria fonte de perigos para a qualidade e segurança do produto, visto que os materiais de embalagem não são completamente inertes (Poças and Moreira, 2003).

A transferência de substâncias dos materiais de embalagem e tintas de impressão para os alimentos é um problema de grande importância, devido ao impacto negativo que pode ocasionar na qualidade – alterações a nível sensorial e, segurança dos alimentos – ingestão de substâncias que migram da embalagem (Barros, 2010). Esta transferência pode ocorrer diretamente para o alimento – migração direta; através do contacto da face impressa com a não impressa – *set-off* ou através de fase gasosa.

A tese está dividida em capítulos, sendo que o Capítulo 1 é uma abordagem à interação entre o material de embalagem e alimentos, e à legislação aplicável. O Capítulo 2 apresenta uma breve descrição do processo produtivo do bolo de arroz e a compilação da informação obtida a nível das tintas e vernizes utilizados em cada uma das cintas.

Para aprofundar o conhecimento sobre a composição das cintas foram realizados alguns ensaios químicos, nomeadamente o *screening* das cintas e a quantificação de DEHA (di(2-etilhexil)adipato), e ensaios físicos, nomeadamente espessura e gramagem, tração e absorção de água. Estes ensaios encontram-se descritos no Capítulo 3.

Nos últimos anos tem havido um grande crescimento da utilização de tintas de impressão com sistema de cura por ultravioleta devido ao reduzido tempo de secagem. Neste sistema usam-se aditivos, fotoiniciadores, como por exemplo as bezofenonas, que são os responsáveis pelo processo de cura. Uma vez que estes compostos têm estado no topo da lista de migrantes das tintas de impressão, selecionou-se quatro compostos da família das benzofenonas para a realização de um estudo da cinética de migração do papel para o bolo e para o simulador sólido (Tenax ®), descrito no Capítulo 4.

Capítulo 1

1. Interação entre materiais de embalagem e alimentos
 - 1.1 Fenómeno de migração em papéis impressos
 - 1.1.1 Papel e cartão
 - 1.1.2 Tintas de impressão e vernizes
 - 1.2. Regulamentação para materiais em contacto com os alimentos
 - 1.2.1 Legislação comunitária
 - 1.2.2 Outros referenciais
 - 1.2.2.1 Papel e cartão
 - 1.2.2.2 Tintas de impressão e vernizes

1 Interação entre materiais de embalagem e alimentos

1.1 Fenómeno de migração em papéis impressos

A migração de substâncias químicas da embalagem para os alimentos é um fenómeno de difusão (transferência de massa) depende de diversos fatores, como por exemplo, tipo de composto e sua concentração no material de embalagem, tipo de alimento e condições de contacto com a embalagem e, propriedades intrínsecas do material de embalagem. (Bornes *et al.*, 2007). A Tabela 1.1 descreve a natureza dos compostos que mais facilmente migram para determinados tipos de alimentos.

Tabela 1.1 - Tipo de compostos químicos com maior capacidade de migração para determinado tipo de alimento (Bornes *et al.*, 2007).

Nature of the food in contact	Nature of chemicals most likely to migrate
Acidic foods, aqueous foods and low alcohol beverages	Polar organic chemicals, salts, metals
Fatty foods, distilled spirits	Non-polar, lipophilic ('fat-loving') organic substances
Dry foods	Low molecular weight, volatile substances

A migração aumenta com o aumento do tempo e temperatura de contato, com níveis mais elevados do composto no material de embalagem e com a área de superfície do contacto. Por outro lado, diminui com o aumento do peso molecular da substância, e com a presença de uma camada barreira (Ottenio *et al.*, 2004).

As substâncias presentes nos materiais de embalagem que podem migrar para os alimentos podem ser provenientes de uma variedade de fontes (Bornes *et al.*, 2007):

- Ingredientes conhecidos, utilizados para fabrico dos materiais de embalagem, por exemplo, monómeros e aditivos em plásticos, produtos químicos usados em fabrico de papel, e pigmentos utilizados nas cerâmicas;
- Produtos químicos utilizados para fabricar ou converter o material de embalagem base para a sua forma final, por exemplo, tintas e adesivos;
- Impurezas e produtos de transformação dos ingredientes conhecidos;
- Contaminantes existentes nas matérias-primas utilizadas, e especialmente aqueles em que a matéria-prima é um material reciclado.

A transferência dos componentes do material de embalagem e das tintas de impressão para os alimentos ou simuladores, pode ocorrer diretamente por difusão das moléculas das camadas do material para o alimento – migração por contacto direto entre o material e o produto (Figura 1.1).

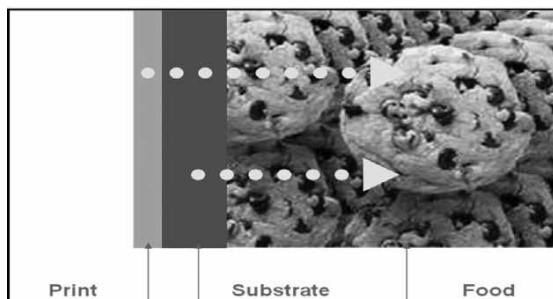


Figura 1.1 - Migração através do material de embalagem e tintas de impressão (Sutter *et al.*, 2001).

Durante o processo de produção e armazenamento, os materiais de embalagem são empilhados ou enrolados numa bobina o que pode dar origem ao fenómeno de *set-off* (Figura 1.2). Isto significa uma transferência (manchas) de tinta ou de um componente da tinta a partir de uma superfície de impressão para a superfície não impressa que entrará em contacto com os alimentos. Este mecanismo depende de várias variáveis, tais como o tempo de contacto, pressão interna no rolo ou na pilha de folhas, do nível de retenção de solvente, do tipo de tinta utilizada e do procedimento de secagem aplicado no processo de impressão (Bornes *et al.*, 2007).

Caso o *set-off* seja visível, por haver transferência de alguns corantes, há rejeição do material. Em caso contrário, o *set-off* pode ser invisível, havendo transferência de substâncias incolores para a superfície que entrará em contacto com os alimentos, podendo também ser um problema grave. Este fenómeno pode ser evitado pelo uso de compostos anti-*set-off*. Estes são pós de pulverização, como a sílica e o amido, que reduzem o atrito entre as folhas (Bornes *et al.*, 2007).

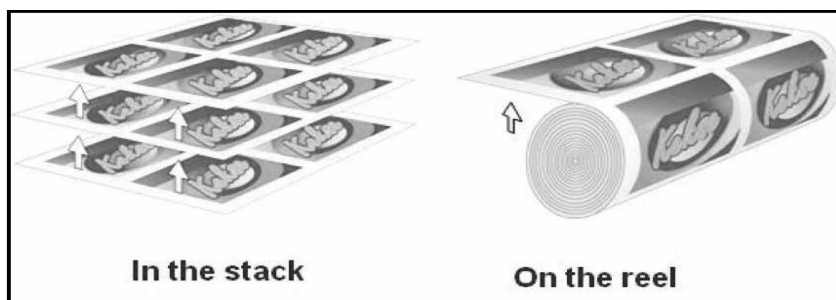


Figura 1.2 - Iteração entre embalagem e alimento por *set-off* invisível (Sutter *et al.*, 2001).

Finalmente, as substâncias voláteis da embalagem podem ser transferidas para o alimento através da fase gasosa (Figura 1.3). Este tipo de migração geralmente refere-se a alimentos absorventes, como por exemplo, alimentos secos e influencia as propriedades organolépticas (odor e sabor) dos mesmos. Tal transferência requer evaporação em fase gasosa e recondensação no alimento, o que ocorre apenas com substâncias com uma pressão de vapor significativa (Sutter *et al.*, 2001).



Figura 1.3 - Migração através da fase gasosa (Stark, 2011).

1.1.1 Papel e cartão

No caso dos papéis e cartão, que são porosos e apresentam uma rede aberta e heterogênea de fibras, com grandes espaços de ar, as moléculas de baixo peso molecular existentes nas tintas podem migrar rapidamente sem qualquer impedimento (Bornes *et al.*, 2007). Como representado na Figura 1.4, os compostos que migram para os alimentos podem atravessar a barreira da embalagem, sendo provenientes do exterior, como também de diferentes zonas do próprio material de embalagem.

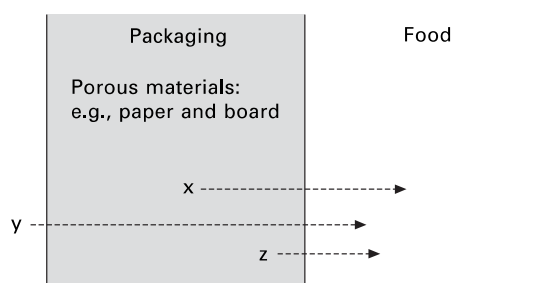


Figura 1.4 - Migração dos compostos através de materiais porosos como o papel e o cartão (Bornes *et al.*, 2007).

A interação entre os materiais celulósicos e os alimentos está associada principalmente à migração de substâncias utilizadas no fabrico da pasta e do papel, às tintas de impressão e adesivos utilizados na produção da embalagem final e aos contaminantes sobretudo quando são incorporadas fibras recicladas (Poças and Moreira, 2003).

Os principais grupos de substâncias sujeitas a controlo em materiais celulósicos, de acordo com documentos regulamentares, são: DIPN's (Boccacci Mariani *et al.*, 1999), benzofenona e derivados (Anderson and Castle, 2003), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Escabasse and Ottenio, 2002), ftalatos (Aurela *et al.*, 1999), solventes (Sturaro *et al.*, 1995), agentes fluoroquímicos (Begley *et al.*, 2008), terfenis parcialmente hidrogenados (Sturaro *et al.*, 1995).

1.1.2 Tintas de impressão e Vernizes

A utilização de tintas e vernizes para impressão nas diversas embalagens para produtos alimentares apresentam as seguintes funções (Bornes *et al.*, 2007):

- Diferenciar os produtos;
- Fornecer as informações necessárias sobre o produto embalado, como informar o consumidor o modo de armazenamento e preparo do alimento, a lista de ingredientes, etc.;
- Dar uma imagem positiva do conteúdo.

As tintas de impressão, incluindo vernizes, são compostas por corantes, aglutinantes, solventes e aditivos, cuja percentagem varia de acordo com o tipo de tinta. Os principais grupos de aditivos estão descritos na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Grupos de aditivos utilizados nas tintas de impressão (Bornes *et al.*, 2007).

Acid catalysts	Chelating agents	Photoinitiators
Adhesion promoters	Dispersing agents	Plasticisers
Amine solubilisers	Driers	Slip agents
Antifoam agents	Flow agents	Suspension agents
Antimists	Gellants	Thickeners
Antistatics	Ink stabilisers	UV stabilisers
Biocides	Optical brighteners	Wetting agents

Os corantes têm a finalidade de dar cor ao substrato, enquanto os ligantes ou resinas ligam o pigmento ao substrato, melhoraram a resistência geral da impressão à humidade ou gordura e evitam a sedimentação do pigmento na tinta e proporcionam algum brilho à superfície impressa (Sutter *et al.*, 2001).

A maioria das tintas contém quantidades significativas de solvente para dissolver a resina e ajustar a viscosidade da tinta, sendo que o tipo de solvente utilizado depende do substrato e da utilização final da impressão. Vários aditivos são utilizados no fabrico das tintas de impressão mas a sua percentagem na tinta é normalmente muito baixa (1-5%). Por exemplo, os agentes anti-espuma evitam a formação de espuma durante o processo de impressão; os amaciadores dão flexibilidade aos ligantes e, a tarefa de ceras e lubrificantes é a de melhorar a resistência à abrasão (Ottenio *et al.*, 2004)

Existem vários processos de impressão, sendo que o utilizado para os rótulos para produtos de pastelaria em questão, é o *offset*.

O envernizamento ou revestimento do papel impresso, é um processo de acabamento, onde rolos aplicam uma camada fina e transparente de verniz ou laca sobre o material impresso. O objetivo é proteger a impressão de manchas e riscos, melhorar o brilho e nivelar a superfície. O verniz é uma espécie de tinta sem corante. Por vezes é também aplicado na superfície de contacto com alimentos, a fim de melhorar a resistência à humidade e gordura. O termo verniz é também utilizado para a combinação entre ligante e solvente em tintas de impressão *offset*.

Os potenciais migrantes existentes nas tintas de impressão são: fotoiniciadores, principalmente compostos da família das benzofenonas (Anderson and Castle, 2003; Bradley *et al.*, 2013), 2-isopropiltioxantona (ITX) (Bradley *et al.*, 2013), ftalatos (Aurela *et al.*, 1999), éster de ácidos gordos (FAE) (Richter *et al.*, 2009) e alguns monómeros (Bradley *et al.*, 2013).

1.2 Regulamentação para materiais em contacto com alimentos na UE

Na União Europeia existe para algumas situações a legislação harmonizada, isto é, aquela que é aplicável em todos os Estados Membros. Em situações para as quais não existe essa legislação, como o caso dos papéis em contacto com alimentos, aplica-se a legislação nacional dos Estados-Membros.

1.2.1 Legislação comunitária para materiais em contacto

A legislação comunitária assenta no Regulamento (CE) n.º 1935/2004 e contém as regras gerais aplicáveis a todos os materiais destinados ao contacto com alimentos e, conseqüentemente, deve ser seguido pelos fabricantes de papel, tintas de impressão, bem como pelos impressores, sendo diretamente aplicável em todos os Estados-Membros. Contém também regras específicas apenas aplicáveis a determinados materiais ou substâncias,

De acordo com este Regulamento, os materiais e objetos destinados ao contacto com alimentos:

- Devem ser fabricados em conformidade com boas práticas de fabrico;
- Não devem ceder os seus constituintes aos géneros alimentícios em quantidades que possam pôr em perigo a saúde humana;
- Não devem provocar uma alteração inaceitável da composição dos géneros alimentícios ou uma deterioração das suas características organolépticas.

Os materiais em contacto com alimentos incluem: materiais que já estão em contacto com os alimentos, como embalagens de alimentos pré-embalados, materiais que são destinados a entrar em contacto com os alimentos, como copos, pratos, talheres, embalagens para alimentos que ainda não estão a ser utilizadas; materiais que podem ser utilizados para entrar em contacto com os alimentos, tais como superfícies de mesa nas áreas de preparação de alimentos ou as paredes internas e as prateleiras de um frigorífico, e os materiais que podem transferir os seus constituintes para os alimentos, tais como uma caixa de cartão em torno de um saco de plástico de cereais.

Os consumidores devem ser informados sobre: (I) a adequação do produto para contacto com alimentos (através da utilização do símbolo que representa um copo e garfo), (II) o responsável pelo fabrico ou colocação no mercado do produto, (III) as

instruções para o uso seguro do produto, e (IV) os meios de identificação do produto para rastreabilidade.

Os dois princípios gerais em que a legislação sobre os materiais em contacto com alimentos se baseia são o da inércia e o da segurança do material. Estes são interpretados no Regulamento (CE) nº 10/2011 – Relativo aos materiais plásticos destinados a entrar em contacto com os alimentos, da seguinte forma: O princípio da inércia é traduzido em um "limite de migração global" (OML). A migração global é a quantidade total de todas as substâncias transferidas a partir do material de plástico para os alimentos, sendo o limite de 60 mg / kg / alimentos.

Caso seja necessário, para a segurança de um determinado material, são estabelecidos "limites de migração específica" (SML). A migração específica é a quantidade de uma única substância que pode ser transferida a partir do material plástico para o alimento. O SML é definido individualmente e baseia-se na avaliação toxicológica da substância.

O SML pode variar de não-detectável (tolerâncias analíticas) até vários mg / kg / alimento. A migração de uma única substância não pode exceder o limite de migração global de 60 mg / kg / alimento e não pode fazer com que a quantidade total de substâncias que migram ultrapasse esse valor (Bornes *et al.*, 2007).

Os limites de migração específica podem ser verificados no próprio alimento (caso o alimento já esteja em contacto com a embalagem), como também podem ser realizados em simuladores de alimentos (embalagens que ainda não estão em contacto com os alimentos). O anexo III do Regulamento nº10/2011 prevê seis simuladores de alimentos que representam as diferentes propriedades de extração possíveis: (A) etanol a 10%, (B) ácido acético a 3%, (C) etanol a 20% - alimentos hidrofílicos; (D1) etanol a 50%, (D2) óleo vegetal - alimentos lipofílicos, sendo que D2 é normalmente substituído por isoctano ou etanol a 95%, por razões práticas, e (E) MPPO para alimentos sólidos.

Os ensaios de migração são realizados a condições de tempo e temperatura de acordo com o tipo de armazenamento que o produto irá sofrer após embalado. A armazenagem de longo prazo à temperatura ambiente é, por exemplo, representados por uma armazenagem de 10 dias a 40 °C. O Regulamento nº 10/2011 estabelece uma tabela de correlação com as condições dos ensaios de migração previstas na legislação.

No ensaio de migração a amostra a ser testada é colocada em contacto de um só lado com um simulador, sendo que as condições (tempo / temperatura) são escolhidas em função da utilização final do material impresso. Após a exposição, os simuladores

são analisados ou extraídos, e o extrato é analisado por exemplo por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC / MS). Inicialmente este ensaio foi desenvolvido para materiais plásticos, mas pode igualmente ser aplicado a outros materiais impressos ou estampados.

No caso do papel e cartão, os simuladores líquidos não são adequados, uma vez que penetram no material, e portanto são substituídos por um simulador sólido – óxido de polifenileno modificado (MPPO) ou *Tenax*® (Figura 1.5), de acordo com a norma europeia EN14338 (Bornes et al., 2007).

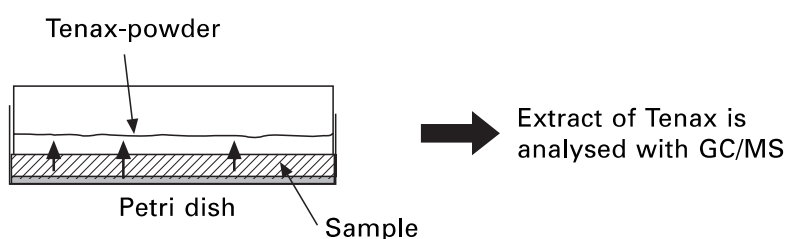


Figura 1.5 - Esquema da montagem experimental para a realização do ensaio de migração utilizando como simulador o Tenax® de acordo com a EN 14338 (Bornes et al., 2007).

1.2.2 Outros referenciais

A maior parte dos Estados-Membros não apresenta legislação nacional específica para materiais para contacto alimentar, como é o caso de Portugal. Por isso usa-se como referência a legislação de outro Estado-Membro, nomeadamente da Alemanha, França, Suíça. Além disso, baseiam-se também na aplicação da cláusula geral de segurança incluída no Regulamento-Quadro e nas resoluções e declarações políticas do Conselho da Europa (CoE), cujas iniciativas na área dos materiais para contacto alimentar ainda não estão harmonizadas a nível comunitário. Os referenciais mais utilizados para os materiais envolvidos neste estudo, papel e cartão/ tintas e vernizes, serão de seguida especificados.

1.2.2.1 *Papel e Cartão*

- Guia CEPI

Este guia é voluntário e baseia-se no capítulo XXXVI - *Paper and board for food contact* da Recomendação Alemã BfR (*Bundesinstitut für Risikobewertung*), e nos referenciais americanos da *Food and Drug Administration (FDA) 176:170 – P&B in contact with aqueous and fatty foods e 176:180 – P&B in contact with dry food*.

Este referencial aplica-se ao fabrico de papel e aos processos de conversão (revestimentos, impressão, multicamada, etc.), não abrangendo os papéis tissue, e deve ser utilizado com complementos. Caso o estado membro da UE possua uma legislação nacional específica, esta prevalece sobre este guia.

A sua estrutura é composta por uma introdução, principais requisitos (GMP, lista de substâncias permitidas e especificações para papéis reciclados), metodologia para avaliação da conformidade, ensaios químicos recomendados, boas práticas de fabrico, requisitos para as determinadas utilizações do papel e um guia de rastreabilidade.

Caso o papel esteja de acordo com este guia é emitida uma declaração de conformidade que juntamente suportada por documentos, garante que o material pode ser utilizado como embalagem para produtos alimentares.

1.2.2.2 *Tintas de impressão e vernizes*

- Resolução AP (2005) 2

Uma comissão no âmbito do Conselho da Europa - o comité de peritos em materiais para contacto alimentar - preparou a Resolução AP (2005)2 – “*Packaging inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles intended to contact with foodstuffs*”. O estatuto jurídico da resolução não é igual ao *status* de um regulamento da UE, mas esta pode mais tarde se tornar a base de um regulamento ou diretiva da UE.

Esta Resolução aplica-se à superfície que não estará em contacto com os alimentos e exclui o *set-off*, a transferência através da fase gasosa ou quando há evidências de que um substrato impede a migração de qualquer componente.

No que diz respeito à responsabilidade, a resolução, de acordo com o regulamento-quadro acima mencionado, afirma que o fornecedor das tintas é responsável pela composição da mesma. Este deve comunicar ao operador da empresa

(gráfica) todas as informações necessárias para a fabricação da embalagem final em conformidade com as regras apropriadas.

A Resolução do CoE sobre tintas de embalagem é acompanhada por dois documentos técnicos (TD). O TD 1 fornece os requisitos para a seleção de substâncias de tinta da embalagem. Este é composto por um esquema, uma lista de substâncias que possam ser utilizadas pela indústria e uma lista de exclusão. As substâncias que são avaliadas por um organismo internacional são notadas, e os limites de migração específicos são fornecidos, se disponível. O TD1 foi elaborado pela CEPE e o seu objetivo é o de assegurar que nenhuma substância prejudicial para a saúde humana seja transferida para o produto alimentar embalado.

O TD2 é um guia de boas práticas de fabrico destinada à indústria transformadora de papel, cartão, celulose regenerada, filme plástico ou papel alumínio e laminados. Esta foi elaborada pelo *European Forum of Flexible Packaging Europe* e pela *CITPA (International Confederation of Paper & Board Converters)*, sendo o objetivo a prevenção de quaisquer riscos para a saúde ou alteração inaceitável nas características organolépticas do produto alimentar, que pode resultar de uma transferência excessiva de componentes do material de embalagem para o alimento.

- *Ordinance of the FDHA on articles and materials (SR 817.023.21)*

O *Ordinance of the FDHA on articles and materials (SR 817.023.21)* é um referencial suíço baseado na Resolução AP (2005) 2 e resultado da colaboração entre a *Swiss Federal Office of Public Health (FOPH)* e a EuPIA.

O Anexo 6 apresenta as substâncias autorizadas no fabrico de tintas para embalagens alimentares divididas por famílias, nomeadamente, monómeros (I), secantes e pigmentos (II), solventes (III), aditivos (IV) e fotoiniciadores (V).

A lista IV não inclui as substâncias como catalisadores, que influenciam diretamente a formação de polímeros e substâncias utilizadas na preparação dos pigmentos. As substâncias são divididas em Parte A – avaliadas, sendo que devem cumprir com os valores de SML e quantidade máxima permitida (QM) existentes nos Anexos 1 e 6, e Parte B - não avaliadas, sendo que estas não devem ser detetáveis num ensaio de migração num limite de detecção que não exceda 0,01 mg/kg.

- Guia EuPIA

Em 2011, a EuPIA publicou o *Guidelines on printing inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles*.

Este guia especifica alguns pontos-chave: as matérias-primas devem ser selecionadas de acordo com um esquema específico; a produção das tintas deve ser de acordo com o GMP da EuPIA, que inclui os requisitos para formulação e produção das tintas; as faces impressas e/ou envernizadas não podem estar em contacto direto com os alimentos; o *set-off* visível deve ser prevenido e o OML do produto final e SML das substâncias individuais devem ser cumpridos.

Capítulo 2

2. Descrição do processo e materiais utilizados pela *CSM Iberia*

2.1 Processo produtivo do bolo de arroz

2.2. Compilação da informação

2 Descrição do processo e materiais utilizados pela *CSM Iberia*.

2.1 Processo produtivo do bolo de arroz

O processo de fabrico do bolo de arroz na empresa CSM, esquematizado na figura 2.1, inicia-se pelo encaminhamento de matérias-primas e tabuleiros para a área de preparação, pesagem, mistura, alimentação da tremonha, doseamento, cozedura, arrefecimento, congelação, embalagem e armazenamento no armazém de produto acabado (APA). Estas etapas estão descritas seguidamente com mais pormenor.

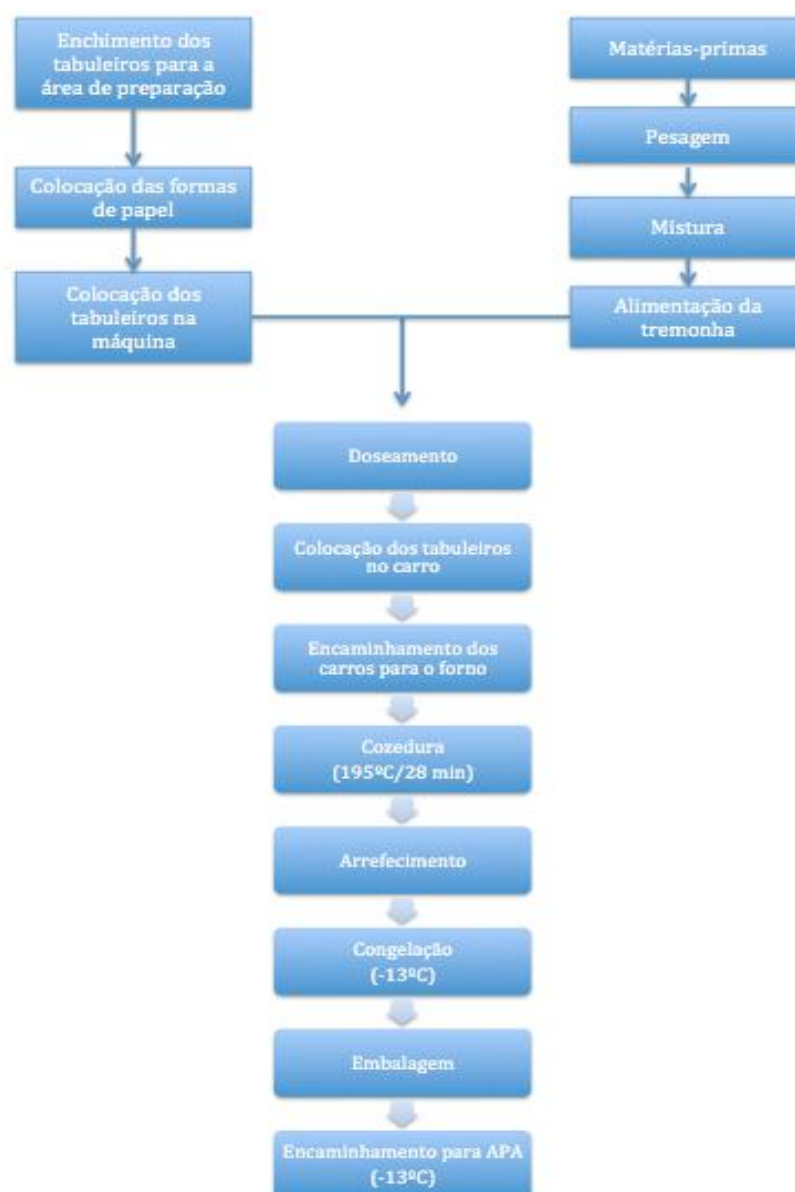


Figura 2.1 - Etapas de produção do bolo de arroz (CSM, 2013)

1) Enchimento dos tabuleiros para a área de preparação e colocação das formas de papel

Os tabuleiros específicos para o fabrico do bolo de arroz são colocados na área de preparação, onde os operários colocam as bases e as cintas de papel nas respectivas formas (Figura 2.2). Após esta etapa os tabuleiros são inseridos na máquina de doseamento automático da massa e uma espécie de prensa ajusta todas as cintas ao mesmo nível (Figura 2.3).



Figura 2.2 - Colocação das bases e cintas de papel nos tabuleiros para fabrico do bolo de arroz.



Figura 2.3 - Colocação dos tabuleiros na máquina de doseamento automático da massa.

2) Pesagem e mistura das matérias-primas

As matérias-primas são pesadas e se necessário peneiradas (Figura 2.4a) antes de serem misturadas na bateadeira (Figura 2.4b).



Figura 2.4 – a) Matérias-primas a serem peneiradas; b) Massa pronta após a mistura das matérias-primas.

3) Alimentação da tremonha e doseamento

A massa previamente preparada é colocada na máquina para a alimentação da tremonha (Figura 2.5a), a fim de se realizar o doseamento automático da massa para as respectivas formas de bolo de arroz (Figura 2.5b).



Figura 2.5 – a) Alimentação da tremonha; b) Doseamento da massa nas respectivas formas.

4) Cozedura e arrefecimento.

Após a massa estar colocada nas formas existentes nos diversos tabuleiros, estes são colocados em carros e transportados para o forno, onde são cozidos a uma temperatura de 195°C durante 27 minutos. O produto é arrefecido à temperatura ambiente.

5) Congelação, embalagem e armazenamento

Os bolos de arroz, após estarem arrefecidos, são congelados a uma temperatura de -13°C, embalados (Figuras 2.6) e armazenados no APA a mesma temperatura.



Figura 2.6 – a) Embalamento. Colocação manual dos bolos de arroz em sacos de HDPE e caixa de cartão. b) Caixas já seladas prontas a serem paletizadas e armazenadas no APA.

No início do processo verifica-se que as cintas impressas são acondicionadas em pilhas, estando o lado impresso em contacto com o lado que estará em contacto com o bolo. Isso promove a migração por *set-off*, já referido no capítulo 1. Por outro lado, as cintas sem impressão sofrem um processo de envernizamento em ambos os lados, assim como as bases, estando o bolo em contacto com o verniz.

O facto de as cintas serem colocadas em contacto com formas de alumínio, não acrescenta perigo a nível de migração.

As cintas entram em contacto com a massa do bolo ainda crua, que sofre um processo de cozedura, e só são retiradas no momento do consumo do produto. Uma vez que as temperaturas atingidas no momento da cozedura rondam os 195°C, e a maior parte dos compostos utilizados na impressão das cintas são voláteis, pode-se concluir que a maior parte destes se perdem ao longo do processo.

No momento do embalamento, os bolos de arroz são acondicionados em sacos de HDPE colocados no interior de caixas de cartão. Durante o armazenamento a parte do bolo que não está envolto pela cinta ficará em contacto direto com o saco plástico e em contacto indireto com a caixa de cartão, havendo possibilidade de migração de compostos.

O facto do produto já embalado ser armazenado a -13°C, dificulta o processo de migração.

Pode-se concluir que não existe um perigo químico relevante a nível da migração de compostos da embalagem durante todo o processo de fabrico do bolo de arroz na empresa CSM.

2.2 Compilação da Informação

A fim de facilitar a consulta e verificar falhas a nível de documentação e informação sobre as cintas para produtos de pastelaria da empresa *CSM Iberia*, compilou-se a informação em tabelas. Nestas encontram-se cada uma das cintas e base com o respetivo código interno, qual o tipo de papel, tintas e vernizes utilizados e respetivas fichas técnicas (Tabela 2.1); as características de cozedura e as embalagens secundárias e terciárias de cada tipo de Bolo de Arroz (Tabela 2.2).

Para que a realização desta compilação de informação fosse possível, a pesquisa nas bases de dados da empresa e a minha estadia lá foi fundamental. Além disso o contacto com o Sr. Júlio Oliveira – responsável pela *Gráfica Brandoense*, que possibilitou uma visita à empresa, esclarecendo algumas dúvidas existentes e fornecendo algumas amostras para análise, foi igualmente muito importante.

Paralelamente à organização da informação, e a fim de verificar a segurança alimentar iminente ao processo de produção das cintas, contactou-se a empresa fornecedora das tintas e vernizes para a gráfica – a *Siegwerk*. Foram enviadas especificações técnicas (Anexo I) e fichas de segurança dos produtos, juntamente com declarações de conformidade e documentos que garantem a qualidade dos produtos e da empresa associada. Estes documentos atestam a ausência de algumas substâncias consideradas perigosas (Acrilamida, Bis(2-etil(hexil)ftalato) (DEHP), Dibutil ftalato (DBP), etc.) do fabrico das tintas e vernizes.

As tintas e vernizes utilizados pertencem às gamas *Tempo Foodpack* e *Tempo Nutripack* e são próprias para utilização em embalagens de contacto alimentar.

A Portucel-Soporcel foi contactada para fornecer as Especificações Técnicas do papel utilizado – *Target Plus Offset 60g* (Anexo II), ficando demonstrado que este não apresenta qualquer especificação para contacto alimentar.

Os modelos de cintas de Bolo de Arroz utilizados na *CSM* estão representados na Figura 2.7 com o respetivo código interno e designação para facilitar a interpretação das tabelas e dados subsequentes.

As tabelas 2.1 e 2.2 representam os resultados obtidos após a recolha de dados e compilação dos mesmos.



Figura 2.7 - Exemplo das cintas e base para produtos de pastelaria utilizada na empresa CSM Iberia.

2.2.1 Resultados e Discussão

Tabela 2.1 - Compilação da informação sobre papel, tintas e vernizes utilizados nas cintas para produtos de pastelaria.

Código	Tipo	Forma	Código Cinta	Código Base	Dimensões da Cinta	Tipo de Papel	Tintas e Vernizes (Fornecedor/Marca)	Tintas (Referência)	Especificações Técnicas - Tintas	Fichas de Segurança - Tintas	Verniz (Referência)	Especificações Técnicas - Aditivos de Tintas e Vernizes
74014	Bolo de Arroz	Cinta com inscrição e base	12717	12736	21 x 4,75 cm	Target plus offset 60g (Fornecedor: Portucel - Soporcel)	Siegwerk/Tempo Nutripack ou Tempo Foodpack (Cyan)	60-302612-1 - Yellow 60-804818-7 - Magenta 142840802F (Tempo Foodpack) - Cyan 60-113885-2 (Tempo Nutripack) - Cyan 60-901989-8 - Black	Tempo Foodpack - Versão: 257/13 Data de revisão: 01/01/07 Tempo Nutripack - Versão 439/15 Data de Revisão: 14/09/12	Tempo Foodpack Cyan Data de revisão: 04/03/08	65-602137-5.1200 Gloss varnish Tempo Nutripack	Versão: 10/19 Data de Revisão: 09.05.2012
23406	Bolo de Arroz Molco		18134									
74015	Bolo de Arroz Margo		12717									
74045	Bolo de Arroz NH											
74053	Bolo de Arroz NH França											
74066	Chicche al Riso											
74241	Plop Cake	Cinta plop e base	18190		20,3 x 4,75 cm							
74237	Bolo de Arroz Clássico	Cinta com inscrição e base	12717		21 x 4,75 cm							
74169	Bolo Arroz CdF											
74268	Bolo de Arroz com Açúcar	Cinta com linhas azuis e base	18198									
74289	Simpson's Mini Cake 90	Cinta Simpson e base	18203									
74011	Bolo Integral	Cinta branca e base	12740									
74140	Fofo de Chocolate											
74177	Chicca al Cacao											
								NA				

Legenda

NA - Não Aplicável

Observações

As bases têm 6 cm de diâmetro e verniz em ambos os lados

Dimensões do papel (cintas e bases) - 47,5 mm x 210 mm

Gramagem - 60 g/m²

As cintas são atadas em maços de 1000 unidades, que são embalados em conjunto de 10 e envolvidos em folhas de papel resistente.

As bases são atadas em maços de 1000 unidades, que são embalados em conjuntos de 20 e envolvidos em folhas de papel resistente.

A Tempo Nutripack é a substituta da Tempo Foodpack utilizada para o Cyan.

Existe no mercado uma substituta para a Tempo Nutripack - Tempo Nutripack2 (Ficha Técnica em anexo)

Tabela 2.2 - Compilação da informação. Características da cozedura e embalagens dos diferentes tipos de produtos de pastelaria.

Código	Tipo	Forma	Peso 1	Peso 2	Peso 3	Cozedura			Temp. Cong. (°C)	Caixa					
						Temperatura (°C)	Vapor (seg)	Tempo (min)		Modelo	Caixa	Un./Cx.	Peso Bruto Caixa (g)	Saco	Outros
74014	Bolo de Arroz	Cinta com inscrição e base	79±4		70±4	195	20	28	-13	Pastelaria	Pastelaria-33187	54	4175	1 Crokente (HDPE)	-
23406	Bolo de Arroz Molco	Cinta com bandeira e base	79±4		70±4	195	20	28		Molco (1)	Molco Grande - 100891	90	6695	1 Molco	2 separadores 38.0x27,5 cm
74015	Bolo de Arroz Margo	Cinta com inscrição e base	79±4		70±4	195	20	28		Pastelaria	Pastelaria-33187	54	4175	1 Crokente	-
74045	Bolo de Arroz NH	Cinta com inscrição e base	79±4		70±4	195	20	28		Pastelaria Neutra	Pastelaria Neutra - 38606	54	4175	1 Crokente	-
74053	Bolo de Arroz NH França	Cinta com inscrição e base	79±4		70±4	195	20	28		Pastelaria Neutra	Pastelaria Neutra - 38606	54	4175	1 Crokente	-
74066	Chicche al Riso	Cinta com inscrição e base	79±4		70±4	195	20	28		Kraft Peq (1)	Kraft Branca Pequena - 39193	28	2228	1 Croissant	2 separadores 27,5x19,0 cm (2 camadas)
74241	Plop Cake	Cinta com bonecos plop e base	79±4		70±4	195	20	28		Molco (1)	Molco Grande - 100891	90	6695	1 Molco	2 separadores 38.0x27,5 cm
74237	Bolo de Arroz Clássico	Cinta com inscrição e base	79±4	81±4	72±4	195	NA	28		Kraft (6)	Kraft Branca - 48595	90	6875	1 Molco	2 separadores 38.0x27,5 cm
74169	Bolo Arroz CdF	Cinta com inscrição e base	79±4		70±4	195	20	28		Pastelaria Neutra	Pastelaria Neutra - 38606	54	4175	1 Crokente	-
74289	Simpson's Mini Cake 90	Cinta Simpson's e base	80±4	85±4	70±4	180		30		Kraft (6)	Kraft Branca - 48595	90	7160	1 Molco	2 separadores 38.0x27,5 cm
74268	Bolo de Arroz com Açúcar	Cinta com linhas azuis e base	79±4	81±4	72±4	185	NA	31		Past.	C.C.C. Pastry Box - 101256	54	4235	1 Molco	1 separador 38,0x27,5 cm
74011	Bolo Integral	Cinta branca e base	84±4	87,5±4	80±4	175	20	29		Pastelaria	Pastelaria Neutra - 38606	54			-
74140	Fofo de Chocolate	Cinta branca e base	79±4		75±4	180	20	28		Pastelaria	Pastelaria-33187	54	4450	1 Crokente	-
74177	Chicca al Cacao	Cinta branca e base	79±4		75±4	180	20	28		Pastelaria Neutra	Pastelaria Neutra - 38606	54	4450	1 Crokente	-

Legenda:

Peso 1 – Massa na forma

Peso 2 – Massa na forma + *topping* (74237 – açúcar e 74011 – Sementes de sésamo)

Peso 3 – Peso final do produto

A recolha de informação sobre a composição dos papéis e tintas de impressão, teve como principal objetivo verificar a segurança alimentar. Esta informação permitiu identificar potenciais perigos (potenciais migrantes) e verificar o cumprimento dos requisitos legais /recomendações aplicáveis.

De acordo com a Declaração de Composição disponibilizada publicamente pela *Siegwerk* (Anexo III) e o Certificado de Conformidade emitido pelo Instituto *Kuhmann* (Anexo IV) verifica-se que a empresa cumpre com toda a regulamentação em vigor descrita no Capítulo1, nomeadamente, para materiais em contacto com os alimentos – Regulamento (CE) nº 1935/2004, boas práticas de fabrico – Regulamento (CE) nº 2023/2006, regulamentações específicas para tintas e vernizes - *EuPIA Guideline* e *Swiss Ordinance 817.023.2*, e Regulamento (CE) nº 10/20011.

No entanto, toda a informação recolhida acerca das tintas é de carácter comercial e não possuem detalhe suficiente. Apesar da insistência com a empresa *Siegwerk* para facultar a composição das tintas de impressão, a informação não foi obtida, sendo então necessária a realização de *screenings* para a pesquisa de eventuais migrantes.

Capitulo 3

3. Caracterização das cintas para produtos de pastelaria

3.1. Ensaio químicos

3.2. Ensaio físicos

3.3. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

3 Caracterização das cintas para produtos de pastelaria

3.1 Ensaio Químicos

3.1.1 Introdução

Foram realizadas análises de *Screenings* para pesquisa de substâncias migrantes no papel das cintas, e nas próprias cintas utilizadas pela empresa *CSM*. Fez-se também a análise da primeira impressão do papel, ou seja, da primeira camada de tinta da primeira impressão das cintas, a fim de verificar se houve eventualmente contaminação com as tintas utilizadas previamente ao processo de impressão das cintas da empresa *CSM*. Estas análises foram realizadas utilizando a técnica de Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (GC-MS). Procedeu-se à extração do papel com dois meios de extração de polaridades distintas – etanol e isoctano. Fez-se a análise dos extratos e através de *Headspace* – onde é possível apenas a detecção de compostos voláteis.

3.1.2 Material e Métodos

- Análise do extrato

Uma cinta ($\approx 0,65$ g) foi extraída com 20 ml de isoctano e com 20 ml de etanol, durante 24h a 40°C.

- Análise *Headspace*

Uma cinta ($\approx 0,65$ g) foi colocada num vial de *headspace*, durante 4h a 40°C.

- Amostras

As amostras utilizadas neste ensaio são as cintas da empresa *CSM*, nomeadamente a *Simpson's* e as restantes referenciadas na Figura 2.7, e a 1ª impressão da cinta *Simpson's*.

- Condições Cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas nas análises de *screenings* e quantificação de DEHA encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições cromatográficas dos ensaios de *screening* e quantificação de DEHA para as diferentes amostras.

Amostra	Análise	Tipo de Extração Amostra	Coluna	Temperatura do Injetor (°C)	Temperatura do Forno	Volume Injeção	MS 1200L					
							Fonte Ionização	Modo de funcionamento	Temperatura linha de transferência (°C)	Temperatura Fonte de ionização (°C)	Livraria	
Simpsons	Screening	Líquido (etanol e Isoctano)	Polar - VF 624MS (30m x 0,25 mm ID, sf=1,4 µm)	280	40°C - 6 min; 10°C/min - 280°C - 10 min	1µl (splitless 0,75 min)	El a 70 eV	Full Scan entre 43 e 600 m/z	280	220	NIST de Julho de 2002 (Version 2.0a)	
		Headspace			40°C - 10 min; 20°C/min - 250°C - 1 min	1 ml (split 1:10)						
	Quantificação DEHA	Líquido (isooctano)			40°C - 6 min; 10°C/min - 280°C - 10 min	1µl (splitless 0,75 min)						SIM 129+147+259 m/z
Outras	Screening	Líquido (etanol e Isoctano)	Polar - VF 624MS (30m x 0,25 mm ID, sf=1,4 µm)	280	40°C - 6 min; 10°C/min - 280°C - 10 min	1µl (splitless line=0,5 min)	El a 70 eV	Full Scan entre 33 e 600 m/z	280	220	NIST de Julho de 2002 (Version 2.0a)	
			Não Polar VF 5MS (30m x 0,25 mm ID, sf=0,25µm)	320	40°C - 2 min; 20°C/min - 320°C - 5 min	1µl (splitless line=1 min)						Full Scan entre 43 e 650 m/z
		Headspace	Polar - VF 624MS (30m x 0,25 mm ID, sf=1,4 µm)	280	40°C - 5 min; 10°C/min - 280°C - 10 min	1 ml (split 1:10)						Full Scan entre 33 e 600 m/z
1ª impressão papel		Líquido (etanol e isooctano)	Não Polar VF 5MS (30m x 0,25 mm ID, sf=0,25µm)	320	40°C - 2 min; 20°C/min - 320°C - 5 min	1µl (splitless line=1 min)	El a 70 eV	Full Scan entre 43 e 650 m/z	320	220	NIST de Julho de 2002 (Version 2.0a)	

3.1.3 Resultados e Discussão

A seguir estão representados os cromatogramas relativos à análise *Headspace* (Figura 3.1), do extrato em etanol e em isoctano (Figura 3.2) da cinta *Simpson's*, realizadas na coluna polar. Os restantes cromatogramas encontram-se no Apêndice I.

- Cinta *Simpson's* – Análise *Headspace*

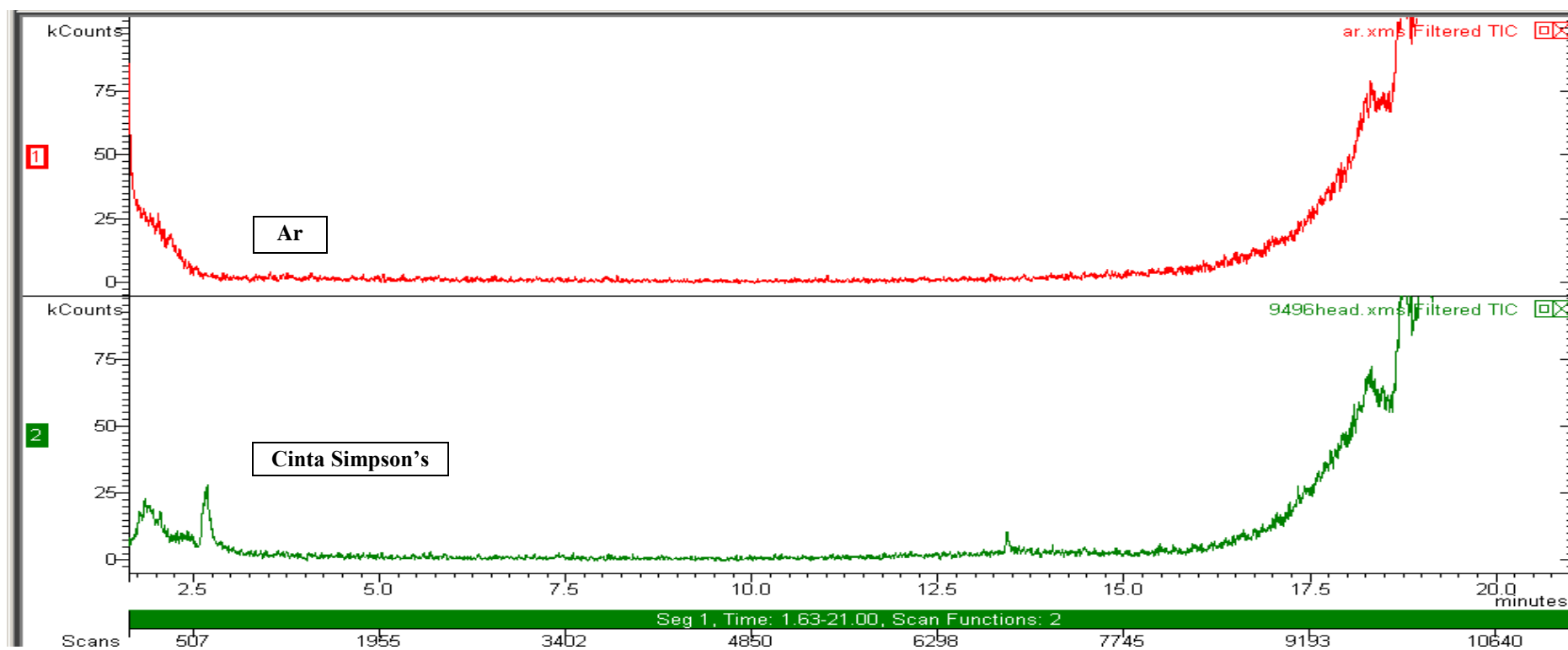


Figura 3.1 - Cromatogramas resultantes da análise por *Headspace* da cinta *Simpson's*. 1 - Ar e 2 - Amostra.

- Cinta Simpson's – Análise do extrato de Isoctano e Etanol

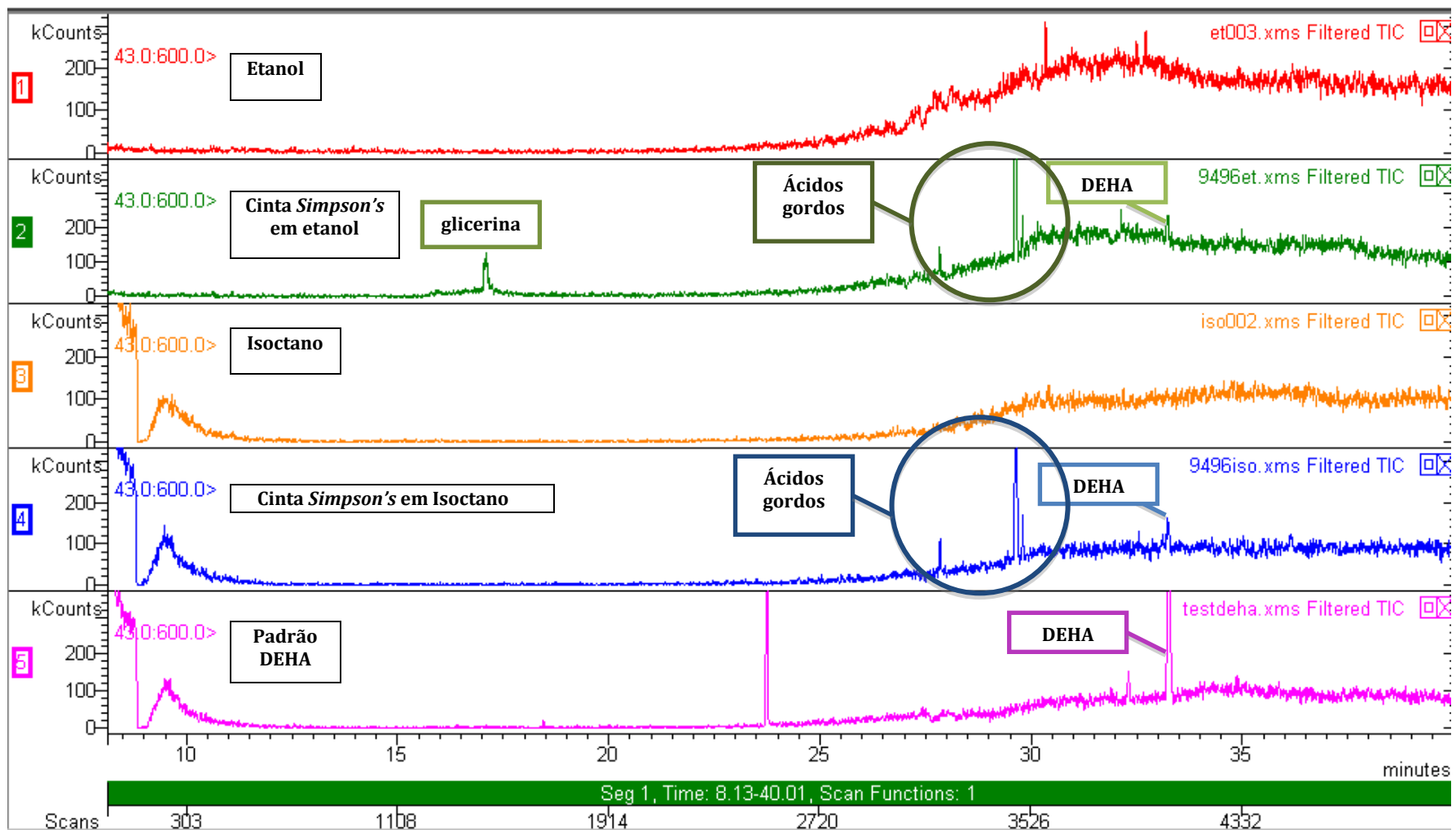


Figura 3.2 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de Etanol e Isoctano. 1 - Etanol, 2 - amostra em etanol, 3 - Isoctano, 4 - amostra em Isoctano, 5 - Padrão contendo DEHA.

- Screening – Cinta Simpson's

Foi detetada a substância DEHA na amostra de cinta *Simpson's*, identificada através da comparação do espectro de massa do composto detectado com o espectro de massa fornecido pela livreria do software (NIST de 2002).

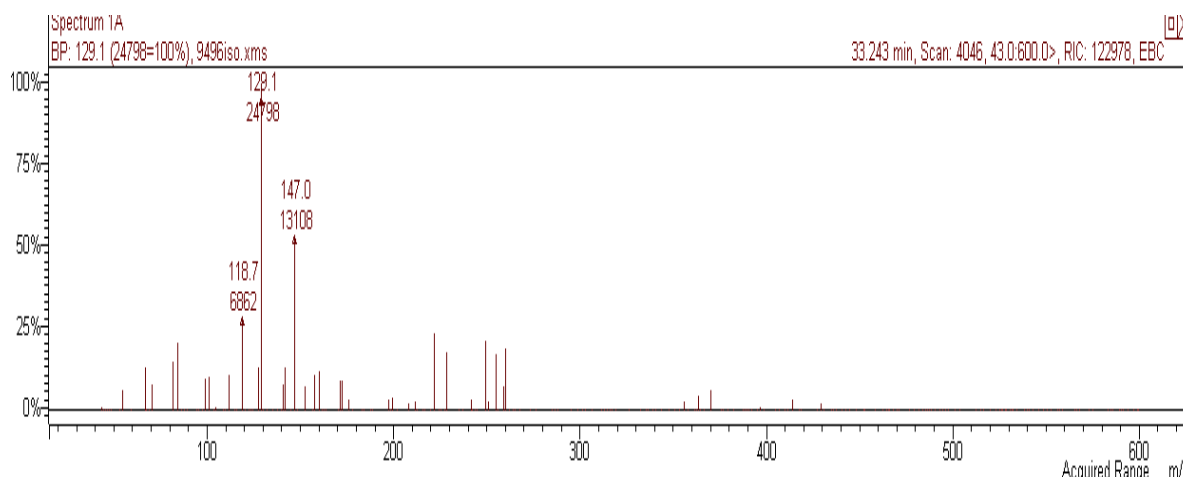


Figura 3.3 - Espectro de massa do composto DEHA encontrado na cinta *Simpson's*.

Fez-se a quantificação dessa mesma substância na cinta e por grama de papel, além de uma estimativa para o Bolo de Arroz, assumindo que todo o DEHA presente no papel migrou para o bolo e considerando que este pesa 70g. Os resultados estão representados na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Resultados obtidos para a quantificação de DEHA na cinta *Simpson's*.

	mg DEHA/cinta	mg DEHA/g papel	Estimativa para bolo de arroz (mg DEHA/kg bolo)
Réplica 1	0,1343	0,2039	1,92
Réplica 2	0,1281	0,1946	1,83
Média	0,1312	0,1993	1,87

O resultado obtido é de 0,131 mg de DEHA por cinta ou 1,87 mg DEHA /kg de bolo. Este valor muito inferior ao SML estabelecido para o DEHA, 18 mg/kg, presente no Regulamento nº 10/2011.

O DEHA ou di(2-etilhexil)adipato (Figura 3.4) é um líquido de baixa volatilidade, muito utilizado como um plasticizante nas embalagens flexíveis de poli (cloreto de vinilo) para produtos alimentares, nomeadamente películas, bem como em outros materiais plásticos e em várias outras aplicações menores, tais como lubrificantes e cosméticos. O alimento é a principal fonte de exposição da população em geral devido

à migração através de embalagens, em particular para os alimentos com elevado teor em gordura, tais como queijo e carne.

Segundo a *International Agency for Research on Cancer (IARC)*, o DEHA "não é classificável quanto à sua carcinogenicidade para seres humanos (Grupo 3)," sugerindo evidência inadequada de carcinogenicidade humana. Além disso, foi removido da lista de substâncias tóxicas da *Emergency Planning and Community Right-to-Know Act dos EUA*, por não ter previsão de que pode causar efeitos crônicos irreversíveis à saúde.

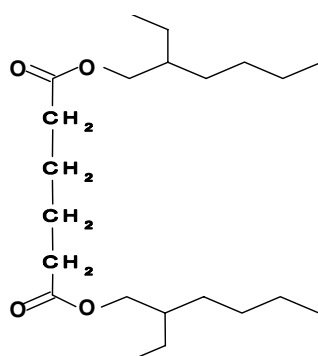


Figura 3.4 - Fórmula de estrutura do DEHA.

Para além deste plasticizante foram detetadas quantidades pequenas de substâncias como ácidos gordos e seus derivados e glicerina (apenas em etanol), provenientes provavelmente do verniz, onde estão presentes como lubrificantes.

- Screening – Outras Cintas e Base CSM/ Cinta e Base Inocentro/primeira impressão do papel

Foram utilizadas dois tipos de colunas (Polar e Não Polar) a fim de verificarmos se haveria diferença nos compostos migrados de acordo com a afinidade. Verificou-se que o DEHA, encontrado nas cintas *Plop*, foi mais facilmente detectável na coluna não polar, tanto em etanol como em isooctano (Apêndice I). A quantificação deste composto nas cintas *Plop* já havia sido feita pelo CINATE em trabalhos com a empresa *CSM* e portanto não foi realizado no âmbito do meu trabalho.

Nas restantes cintas e na primeira impressão do papel apenas foi detectado os ácidos gordos e derivados provenientes do verniz, visto que a cinta branca, que contém apenas verniz, apresentou o composto e, o papel puro não apresentou.

A primeira impressão do papel não apresentou DEHA (Apêndice I). Assim não é possível concluir que a contaminação seja proveniente de tintas utilizadas na máquina de impressão antes da impressão das cintas.

Uma alternativa seria “desmontar” o rótulo e, verificar o papel após cada etapa da impressão a fim de detectar qual a cor da quadricromia que origina a contaminação. Este procedimento não foi possível de ser realizado devido à falta de amostras, mas poderá vir a ser futuramente em outras pesquisas.

3.2 Ensaios Físicos

3.2.1 Introdução

Para uma boa caracterização do papel de acordo com a sua função como cintas para produtos de pastelaria, foram selecionados alguns ensaios considerados fundamentais porque influenciam o comportamento do papel aquando da sua utilização, como a espessura e gramagem, tração e absorção de água.

As propriedades de tração estão relacionadas com a resistência de um material à deformação, alongamento, ou mesmo ruptura, quando submetido a uma força de tração.

A absorção de água pelo papel é uma característica muito importante visto que irá influenciar o comportamento do papel e afetará as características organoléticas do alimento. O ensaio normalmente realizado para a avaliação do papel em termos de absorção de água é o Ensaio de *Cobb*. Uma vez que ao realizar o teste a água atravessou o papel, rejeitando o ensaio, fez-se o teste alternativo – Método de ascensão capilar ou de *Klemm*.

3.2.2 Material e Métodos

- Espessura

A espessura foi determinada de acordo com a norma ISO 534:2005 – *Paper and Board – Determination of tickness, density and specific volum*.

- Gramagem

A gramagem foi determinada de acordo com a norma EN ISO 536:2006 *Paper and Board – Determination of grammage*.

- Determinação das Propriedades de Tração de Materiais Plásticos Flexíveis

Este ensaio foi determinado de acordo com a norma ASTM D 882 – *Standard Test Method for Tensile Prperties of Thin Plastic Sheeting* de 2002

- Determinação da absorção de água (ascensão capilar) pelo método *Klemm*

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma NP 686: 1990 – Determinação da absorção de água (ascensão capilar) pelo método de *Klemm*.

Fez o teste para o papel (duas direções) utilizado para o fabrico das cintas, a cinta 12717 da empresa *CSM*, uma vez que é a mais utilizada, e a cinta da *Inocentro*.



Figura 3.5 - Montagem para a realização do Ensaio de Klemm.

3.2.3 Resultados e Discussão

- Gramagem e Espessura

Após a pesagem e cálculo da área de cada cinta, determinou-se a gramagem, cujos resultados estão descritos na tabela 3.3. A espessura foi obtida diretamente através da utilização do micrômetro automático.

Tabela 3.3 - Resultados obtidos nos ensaios de gramagem e espessura para cada uma das cintas e bases.

<i>CSM</i>				
Cinta	Área (m ²)	Peso (g)	Gramagem (g/m ²)	Espessura (µm)
18190	0,00962	0,619	64,4	77
12717	0,00998	0,635	63,7	78
12740	0,00998	0,646	64,8	74
18134	0,00998	0,638	64,0	74
18198	0,00989	0,618	62,5	73
Base - 12736	0,00283	0,184	65,1	76

<i>Inocentro</i>				
Base	0,00283	0,140	49,5	56
Cinta	0,00991	0,600	60,5	88

Apenas uma cinta de cada tipo foi utilizada para determinação da gramagem e espessura pois o resultado é meramente informativo. Verifica-se através da tabela 4.3 que todas as cintas têm aproximadamente a mesma gramagem, exceto a base da empresa *Inocentro*, que apresenta uma gramagem inferior à 50g/m² e espessura inferior à 60 µm.

- Determinação das Propriedades de Tração de Materiais Plásticos Flexíveis

Para os diferentes provetes, ao longo do ensaio, foi registado num gráfico a força exercida e o respetivo deslocamento do mesmo para a cinta da *CSM* – Referência 12717 (Figura 3.6) e para a cinta da empresa *Inocentro* (Figura 3.7).

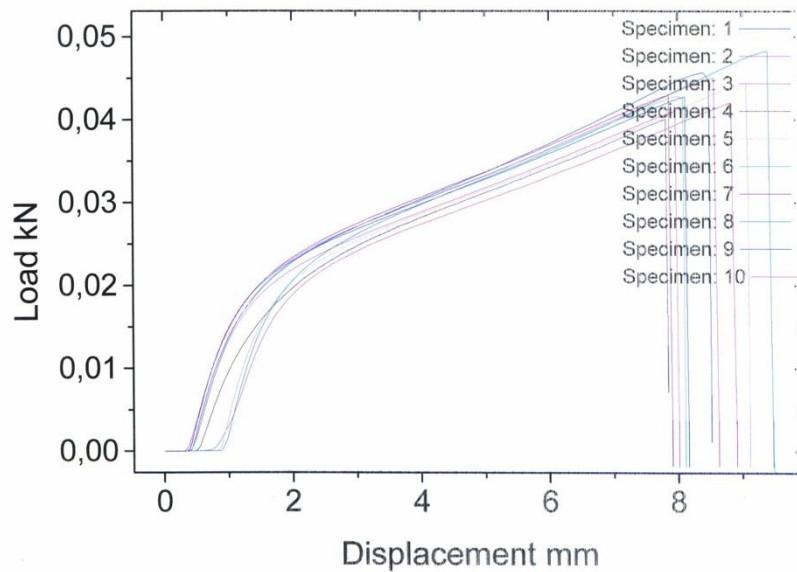


Figura 3.6 - Força exercida (kN) relacionada com o deslocamento de cada provete (mm) - Cinta *CSM*.

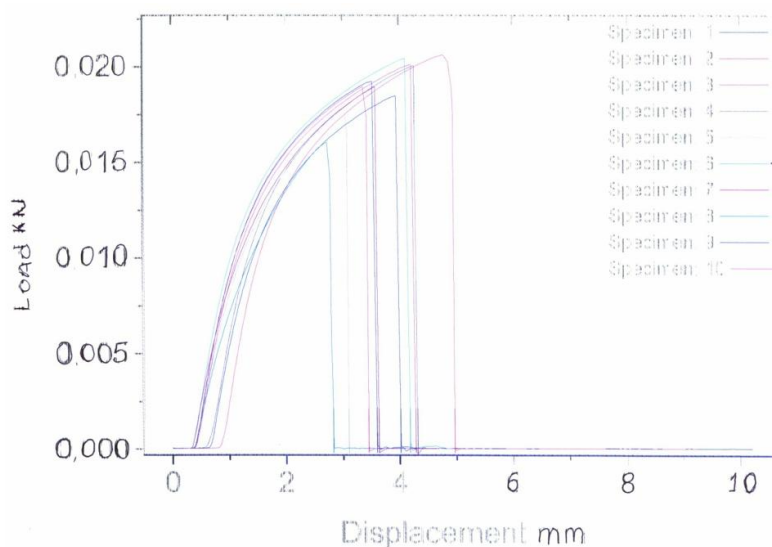


Figura 3.7 - Força exercida (kN) relacionada com o deslocamento de cada provete (mm) - Cinta *Inocentro*.

Alguns parâmetros considerados importantes são: a força exercida até o rebentamento da cinta (*Load at Max. Load*), a percentagem de alongamento no ponto de carga máxima (*% strain at Max. Load*), energia no ponto de ruptura (*Energy to Break Point*), declive (*Slope*) e energia de absorção à tração (*Tensile Energy Absorption*).

Os resultados obtidos para a cinta da *CSM* podem ser verificados na Tabela 3.4 e para a cinta da *Inocentro* na Tabela 3.5.

Tabela 3.4 - Resultado do ensaio de tração para a cinta de bolo de arroz CSM 12717.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displacement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,044	7,950	8,017	0,234	20,097	0,156
S.D.	0,002	0,384	0,393	0,023	1,818	0,015
Minimum	0,040	7,429	7,465	0,197	15,422	0,132
Maximum	0,048	8,606	8,683	0,277	21,678	0,185

Tabela 3.5 - Resultado do ensaio de tração para a cinta da empresa Inocentro.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displacement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,019	3,300	3,375	0,046	14,786	0,030
S.D.	0,001	0,511	0,525	0,012	1,597	0,008
Minimum	0,016	2,397	2,484	0,025	11,427	0,016
Maximum	0,021	3,947	4,126	0,062	16,251	0,042

Pode-se verificar, através dos gráficos e tabelas, que a cinta *CSM* é mais resistente ao rebentamento, apresentando um maior deslocamento no ponto de carga máxima (+6,65%) e maior carga na carga máxima foi exercida (+0,025 KN). Uma vez que o ensaio de tração está diretamente relacionado com a espessura e gramagem, e visto que, a cinta da *CSM* apresenta uma gramagem superior em mais de 10g/m², verifica-se maior resistência por parte da mesma.

Estes resultados demonstram maior resistência das cintas *CSM* comparativamente às da *Inocentro*, e demonstram que durante a colocação das mesmas nas respectivas formas pelos operadores, apresenta resistência suficiente.

- Determinação da absorção de água (ascensão capilar) pelo método *Klemm*

A tabela 3.6 indica as distâncias percorridas pela água nas duas direções do papel e nas cintas (*CSM e Inocentro*).

Tabela 3.6 - Distâncias percorridas pela água no papel (Direção longitudinal e transversal) e cintas *CSM e Inocentro*.

	Direção	Distância percorrida pela água (mm)
papel	Longitudinal	5,5-11,5
	Transversal	9
Cinta <i>CSM -12717</i>	----	3,0-13,0
Cinta <i>Inocentro</i>	----	3,4

Uma vez que as distâncias não foram as mesmas nos 5 provetes de cada amostra, fez-se a média para cada uma das direções do papel e para as cintas das duas empresas.

Verifica-se que tanto o papel como as cintas da *CSM* e *Inocentro* absorvem pouca quantidade de água. Entretanto é possível verificar pelos resultados e comprovar pelas Figura 3.8 que há diferenças no comportamento de absorção de água das diferentes cintas.

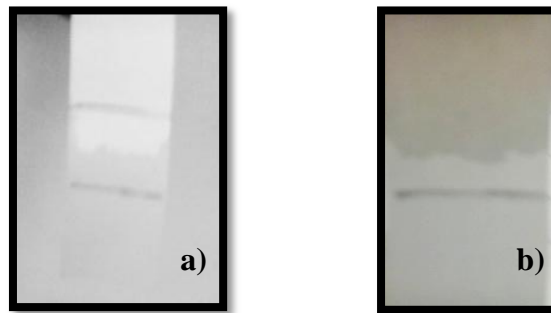


Figura 3.8 – Resultados do ensaio de *Klemm*. a) Papel. É possível verificar a desigualdade no papel em termos de absorção de água. b) Cinta da empresa *Inocentro*.

O papel (sentido longitudinal) e cinta *CSM* apresentam variação na absorção de água em diferentes zonas do mesmo. Isto pode ser devido ao revestimento/tratamento do papel que não é uniforme, provocando assim diferentes deslocamentos de água no mesmo provete.

3.3 Microscopia Electrónica de Varrimento – SEM

3.3.1 Introdução

O principal objetivo da análise das cintas por Microscopia Electrónica de Varrimento foi caracterizar a estrutura do papel e verificar a possibilidade do CINATE realizar este ensaio porque nunca tinha sido realizado anteriormente. Verificou-se também se existem diferenças significativas antes e após a cinta ir ao forno durante a cozedura do bolo.

O microscópio electrónico de varrimento é capaz de produzir imagens da superfície de uma amostra, com elevada ampliação, resolução e aparência tridimensional.

O princípio de funcionamento consiste na emissão de feixes de eletrões por um filamento capilar de tungsténio (elétrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos eletrões e também provoca o aquecimento do filamento.

O elétrodo positivo atrai fortemente os eletrões gerados, resultando numa aceleração em direção ao elétrodo positivo. A correção do percurso dos feixes de é realizada pelos condensadores, que alinham os feixes em direção a abertura da objetiva. Esta ajusta o foco dos feixes de eletrões antes destes atingirem a amostra.

3.3.2 Material e Métodos

Analisou-se a estrutura da cinta *Simpson's* da empresa *CSM*, assim como as bases utilizada na mesma empresa, antes e após o contacto com o bolo já após a cozedura. Em modo de comparação utilizou-se a cinta da empresa *Inocentro* sem o contacto com o bolo.

O método para operação do equipamento está descrito no manual de utilização do *Scanning Electron Microscopy JEOL JSM 5600LV* do Centro de Biotecnologia e Química Fina da Escola Superior de Biotecnologia.

- O ensaio foi realizado em modo “*Low vacuum*”. Os parâmetros de operação do microscópio: voltagem de aceleração, ampliação, distância de trabalho, tamanho do ponto e pressão varia para cada imagem adquirida, estão detalhados a seguir.

- *Accelerating voltage (kV)* – voltagem de aceleração – valor baixos produzem menos sinal mas reduz a carga e danos na amostra.
- *Magnification* – ampliação – limitada pelo tamanho do ponto e resolução do ecrã. Acima de 20000x não há detalhe, apenas uma imagem maior.
- *Work distance (WD)* – Distância de trabalho – distância entre a lente final e a superfície do espécime. Uma WD longa proporciona uma boa profundidade e, caso seja baixa, proporciona uma maior resolução. Deve-se utilizar a WD mais baixa que o espécime permitir.
- *Spot size* - tamanho do ponto – quanto menos, maior resolução.

3.3.3 Resultados e Discussão

Os valores dos parâmetros possíveis de ser ajustados para cada imagem encontram-se nas respectivas legendas.

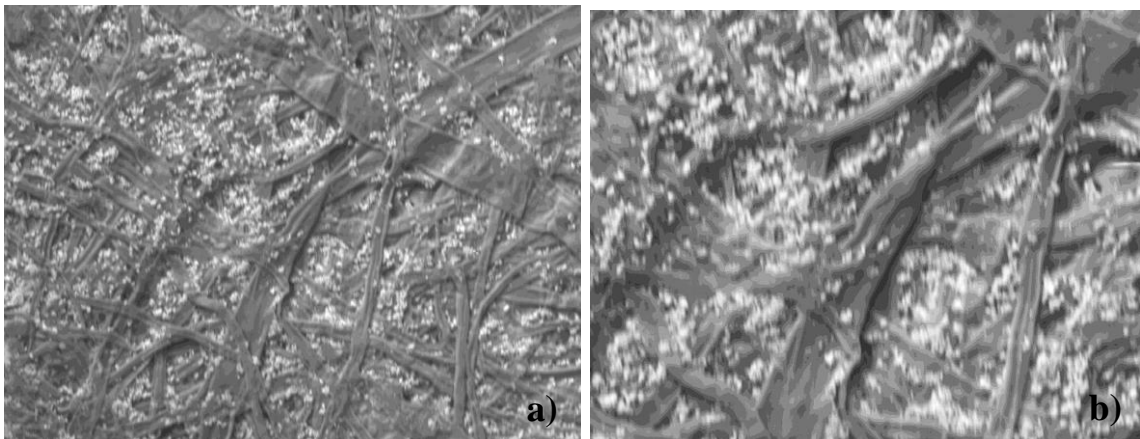


Figura 3.9 - Cinta CSM Simpson's – a) [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29].

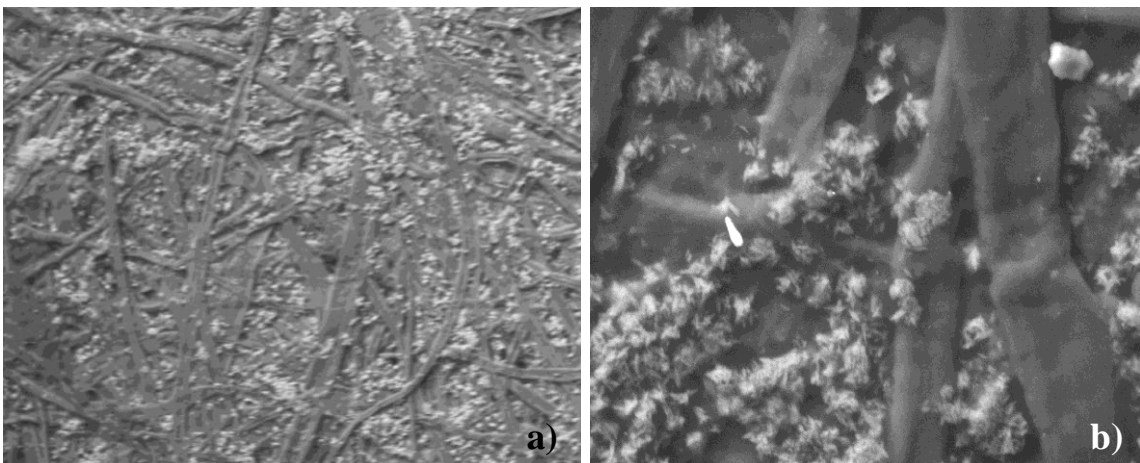


Figura 3.10 - Cinta CSM Simpson's após cozedura. a) - [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29], b) - [20 kV, 1200x, WD=19 mm, Spot size=24, vacuum=30].

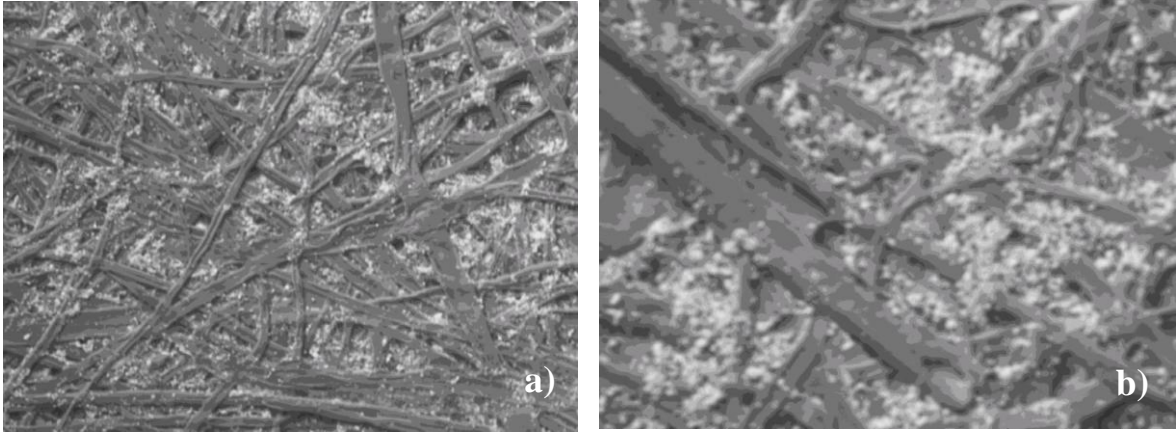


Figura 3.11 - Cinta *Inocentro*. a) - [20 kV, 200x, WD=25 mm, *Spot size*=57, *vacuum*=29] e b) - [20 kV, 400x, WD=25 mm, *Spot size*=57, *vacuum*=29]

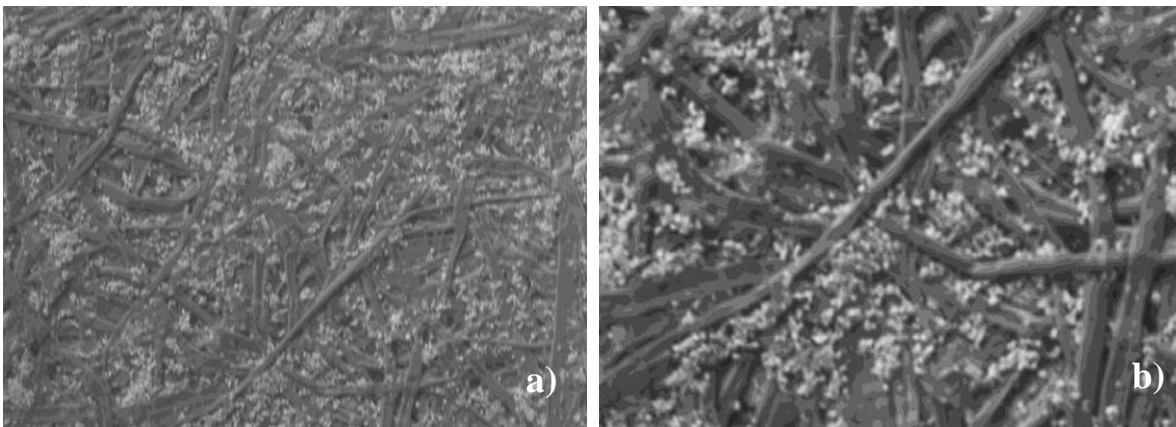


Figura 3.12 - Base CSM. a) - [20 kV, 200x, WD=25 mm, *Spot size*=57, *vacuum*=30] b) - [20 kV, 400x, WD=25 mm, *Spot size*=58, *vacuum*=29].

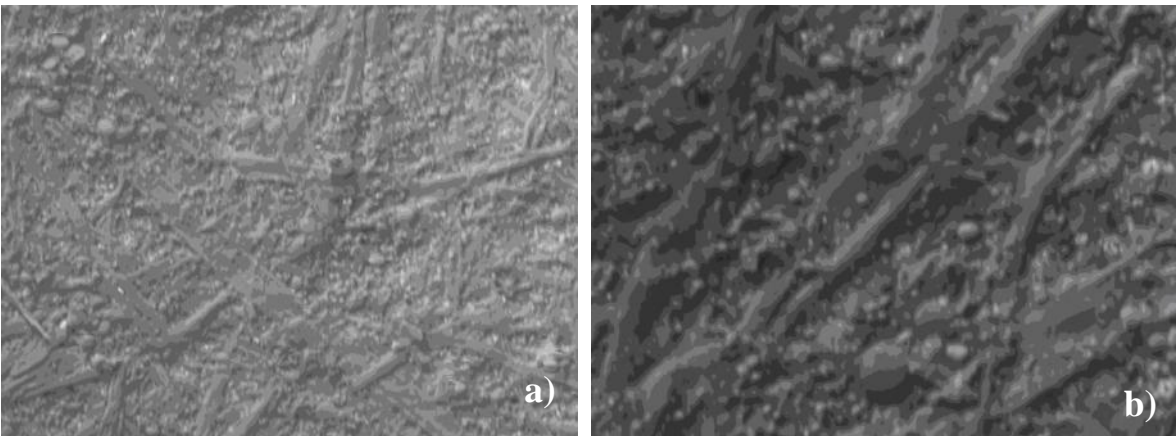


Figura 3.13 - Base CSM após cozedura. a) - [20 kV, 200x, WD=25 mm, *Spot size*=58, *vacuum*=29] e b) - [20 kV, 400x, WD=25 mm, *Spot size*=58, *vacuum*=29]

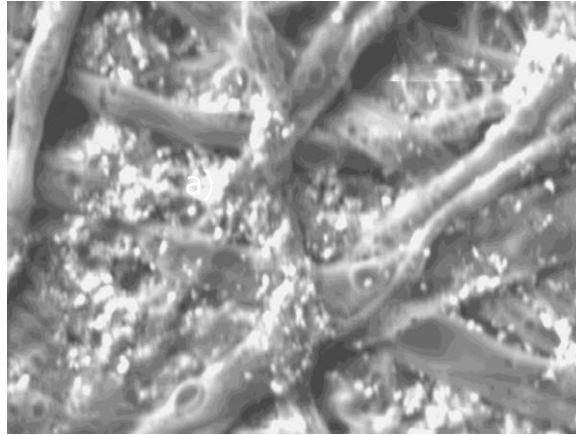


Figura 3.14 - Base *Inocentro*. a) [20 kV, 400x, WD=17 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) [20 kV, 700x, WD=11 mm, Spot size=61, vacuum=29]

Pode-se verificar através das imagens obtidas que as fibras são longas e achatadas, características desse tipo de papel de impressão. Existem aglomerados impregnados nas fibras, com um aspecto rugoso e presentes em todas as amostras de cintas e bases, proveniente talvez de algum tratamento sofrido durante o fabrico do papel.

Verifica-se através das figuras 3.9 e 3.10 que não existem alterações significativas na estrutura e aspecto da cinta da *CSM*, antes e após a cozedura. Isto deve-se ao facto de que a zona da cinta após cozedura, representada na imagem, refere-se à sobreposição da cinta à volta do bolo, não tendo estado em contacto com o bolo. Isso leva a crer que com a temperatura de 195°C a cinta não altera significativamente as suas características estruturais.

A cinta da empresa *Inocentro* (Figura 3.11), assim como as bases da *CSM* (Figura 3.12) e *Inocentro* (Figura 3.14) apresentam estrutura e aspecto das fibras semelhantes à da cinta *CSM* (Figura 3.22).

A base *CSM* após cozedura (Figura 3.13) apresentou muitas partículas de gordura e bolo impregnadas no papel, mesmo após a retirada de grande parte do bolo que ficou agarrado à base.

3.4 Conclusões

Após a execução dos ensaios químicos e físicos do papel utilizado pela gráfica na produção das cintas de bolo de arroz para a empresa *CSM*, das próprias cintas e base, e de uma cinta produzida na empresa de embalagens *Inocentro*, pode-se verificar que não apresentam perigo a nível de migração de contaminantes, apesar do papel não ter especificação para utilização em contacto com os alimentos.

As cintas *Simpson's* apresentaram migração de DEHA, um composto que provavelmente aparece devido à contaminação no fabrico das cintas aquando da troca de tintas na impressora para as de contacto alimentar. Isto foi testado através da análise da 1ª impressão do papel, sendo que os resultados foram negativos. Visto que a gráfica foi avisada da necessidade desta amostra, certamente houve o cuidado de limpar a máquina entre as produções.

Será interessante que em trabalhos futuros se verifique cada etapa da impressão, a fim de se tentar descobrir a origem da contaminação, uma vez que neste estudo não foi possível.

Em relação aos ensaios físicos, pode-se verificar que, tanto as cintas da *CSM* quanto da *Inocentro* apresentam gramagem e espessura próximas, exceto a base da *Inocentro*. O papel utilizado pela *CSM* apresenta melhor resistência ao rebentamento mas a cinta *Inocentro* absorve menos água e de uma forma mais uniforme que a cinta 12717 da *CSM*.

Relativamente à Microscopia Electrónica de Varrimento, pode-se verificar que não existem diferenças significativas nas fibras antes e após a cozedura, apenas um acúmulo de partículas de gordura e do próprio bolo, o que dificulta na obtenção de imagens de melhor qualidade.

Capítulo 4

4. Ensaio de Migração - Benzofenonas

4.1. Introdução

4.2. Material e Métodos

4.3. Resultados e Discussão

4.4. Conclusões

4 Ensaio de Migração - Benzofenonas

4.1 Introdução

As benzofenonas são os fotoiniciadores mais utilizados em tintas para materiais de embalagem com secagem por UV. Os fotoiniciadores são responsáveis pelo inferior tempo de secagem comparativamente ao das tintas com utilização de solventes ou revestimentos à base de água. Este tipo de tintas são mais “amigas” do ambiente. (Pastorelli, S., *et al* 2008)

Nas embalagens para contacto alimentar, as tintas com secagem por UV são normalmente utilizadas na face externa da embalagem e, caso não exista uma barreira efetiva, os componentes da tinta de impressão como os fotoiniciadores de baixo peso molecular podem atravessar o material e migrar para o alimento.

Até o momento não existe legislação europeia que regulamenta a migração de componentes de tintas de impressão e revestimentos para os alimentos, embora todos os materiais destinados a entrar em contacto com os alimentos devam cumprir com o Regulamento nº 1935/2004, i.e., não devem transferir os seus constituintes para o alimento em quantidades que possam causar perigo para a saúde humana ou ocasionar alterações na composição ou características do produto.

Uma vez que as cintas de papel utilizadas no fabrico do bolo de arroz são normalmente impressas e têm um contacto direto com o alimento durante todo o processo produtivo, nomeadamente desde a colocação da massa ainda crua, até o momento do consumo por parte do consumidor, estando sujeitas a diferentes temperaturas, a avaliação do nível de migração de determinados compostos é essencial para avaliar a segurança do produto.

No presente estudo, pretende-se comparar a cinética de migração de quatro tipos de benzofenonas - *4-hydroxybenzophenone* (4-HBP) e, *benzophenone* (BP), *4-methylbenzophenone* (4-MBP) e *4-benzoylbiphenyl* (PBZ) da cinta para o bolo de arroz e para o simulador *Modified polyphenylene oxide* (MPPO, Tenax®).

O papel foi contaminado com as benzofenonas e colocado em contacto com o bolo e o Tenax®. A concentração de migrantes no bolo e no simulador foi determinada para diferentes tempos de contacto a temperatura ambiente.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Reagentes

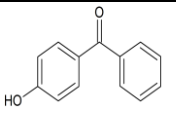
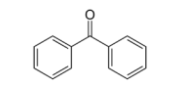
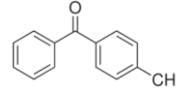
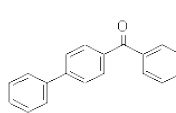
Os padrões de *4-hydroxybenzophenone* (pureza 99,2%), *4-methylbenzophenone* (pureza 99,9%) e *4-benzoylbiphenyl* (pureza 99,8%) foram fornecidos pela *Aldrich*, e o de *benzophenone* (pureza 99%) pela *Fluka*.

A estrutura química e as propriedades físico-químicas dos fotoiniciadores estudados estão representadas na tabela 4.1. Os dados foram adquiridos de diferentes bases de dados (*SciFinder 2007*, *ChemIDplus Advanced*).

A resina de *modified polyphenylene oxide* (MPPO, Tenax®) com densidade de 0,29 g/cm³ foi fornecida pela *Quadrex Corporation, Woodridge-UK*, sendo este o simulador selecionado para alimentos secos.

Todos os solventes utilizados são adequados para HPLC, sendo o acetonitrilo fornecido pela *Fischer Scientific* and a água ultrapura obtida pelo sistema de purificação de água *Purite Select Fusion*.

Tabela 4.1 - Fórmula química e propriedades físico-químicas das benzofenonas utilizadas.

Estrutura	Fórmula	Nome	CAS N°	Peso Molecular	log P octanol /água
	HOC ₆ H ₄ COC ₆ H ₅	<i>4-hydroxybenzophenone</i>	1137-42-4	198,22	3,07
	C ₁₃ H ₁₀ O	<i>benzophenone</i>	119-61-9	182,22	3,18
	C ₁₄ H ₁₂ O	<i>4-methylbenzophenone</i>	134-84-9	196,2	3,690
	C ₁₉ H ₁₄ O	<i>4-benzoylbiphenyl</i>	2128-93-0	258,3	4,827

4.2.2 Curva de calibração

A solução *stock* (200 mg/L) das benzofenonas foi preparada em acetonitrilo. A partir desta solução foram preparadas em acetonitrilo seis soluções-padrão no intervalo de 0,8 – 16 mg/L.

4.2.3 Amostras de bolo e papel

Para os estudos de migração foram utilizados os bolos *Simpson's Mini Cake* provenientes da empresa *CSM Iberia* e o papel é o *Target Plus Offset 60g*, fabricado pela empresa *Portucel – Soporcel*.

Uma amostra do papel com 0,2 dm² de área foi colocada em cada uma das 21 placas de Petri e contaminadas com 0,5 ml da solução *stock* de benzofenonas 200 mg/L, ficando tapadas em repouso durante 72h a temperatura ambiente.

4.2.4 Estudos de migração

Foram preparadas 9 placas de *Petri* (3 réplicas para 3 tempos) contendo um disco de papel e um disco de bolo (\approx 5g). Foram preparadas outras 9 placas (3 réplicas para 3 tempos) contendo um disco de papel e uma camada *Tenax*® (\approx 0,8g). Além das 18 placas para os tempos de amostragem 1, 2 e 3 dias, outras 3 placas foram preparadas para medir a concentração inicial de benzofenonas no papel e assim validar o processo de contaminação do papel.

A norma DIN EN 14338 indica que 4g de *Tenax*® está para 1 dm² pelo que foi utilizado 0,8g para 0,2 dm² de área.

Ao fim do tempo de contacto as 3 réplicas foram extraídas e analisadas por HPLC.



Figura 4.1 - Montagem do sistema para os ensaios de migração.

4.2.5 Quantificação das benzofenonas no papel, no bolo e no Tenax.

As amostras de papel e Tenax® foram extraídas com 10 ml de acetonitrilo, e o bolo foi extraído com 20 ml. Todas as amostras foram extraídas a 70°C durante 24h (Pastorelli, S. *et al*, 2008).

O papel e o bolo foram cortados em pedaços pequenos para garantir uma maior área de contacto na extração.

As réplicas foram injetadas no HPLC em duplicado utilizando as condições cromatográficas descritas seguidamente, a fim de se proceder à quantificação das benzofenonas.

4.2.6 Condições Cromatográficas

As análises em HPLC foram realizadas num sistema *Beckman* equipado com uma bomba (*Beckman 126*), um injetor automático (*Beckman 508*) e um detector UV/Vis (*Beckman 168*).

A separação ocorreu numa coluna ChromSep Persuit 5 C18 (150x4,6 mm), utilizando uma fase móvel binária constituída por acetonitrilo e água, em que o programa de gradiente está representado na tabela 4.2. O fluxo é 1,2 mL/min, e o volume de injeção 50 µL. Os comprimentos de onda seleccionados são 260 nm para a *benzophenone* (BP) e *4-methylbenzophenone* (4-MBP), e 290 nm para *4-hydroxybenzophenon* (4-HBP) e *4-benzoylbiphenyl* (PBZ).

Tabela 4.2 - Programa de gradiente do eluente. A - acetonitrilo, B - água.

Tempo (min)	%A	%B
0	80	20
10	0	100
15	0	100
18	80	20

4.3 Resultados e discussão

As características do método analítico utilizado estão identificadas na tabela 4.3, onde se pode verificar que as curvas apresentam linearidade no intervalo de concentrações referido.

Todas as curvas exibiram um coeficiente de correlação superior à 0,9989.

A figura 4.2 apresenta um cromatograma tipo das benzofenonas estudadas.

Tabela 4.3 - Parâmetros do método analítico utilizado para o papel, bolo e Tenax.

Composto	Ordenada origem	Declive	r ²	Intervalo de concentrações	LD	LQ
4HBP	30293	193261	0,9992	0,8 – 16 mg/l	0,541	1,80
BP	72905	219295	0,9999		0,712	2,37
4MBP	71172	236438	0,9989		0,638	2,13
PBZ	60244	225994	0,9990		0,607	2,02

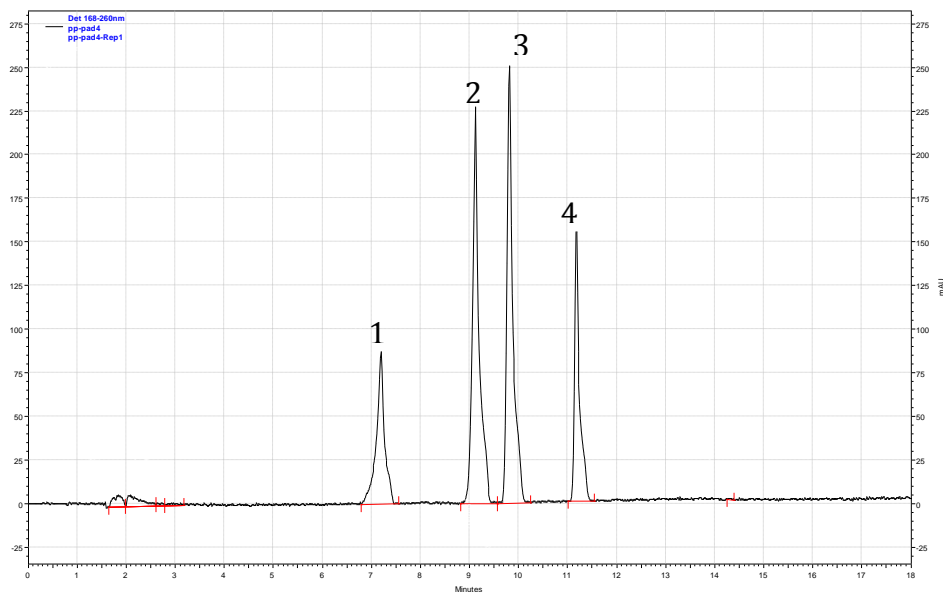


Figura 4.2 - Cromatograma obtido por HPLC-UV 290 nm para as Benzofenonas. (1) 4-HBP, (2) BP, (3) 4-MBP e (4) PBZ.

As Figuras 4.3a e b representam a diminuição da concentração das benzofenonas no papel em contacto respectivamente com o bolo e o Tenax®, à medida que o processo de migração ocorre. Verifica-se um equilíbrio mais rápido no Tenax®.

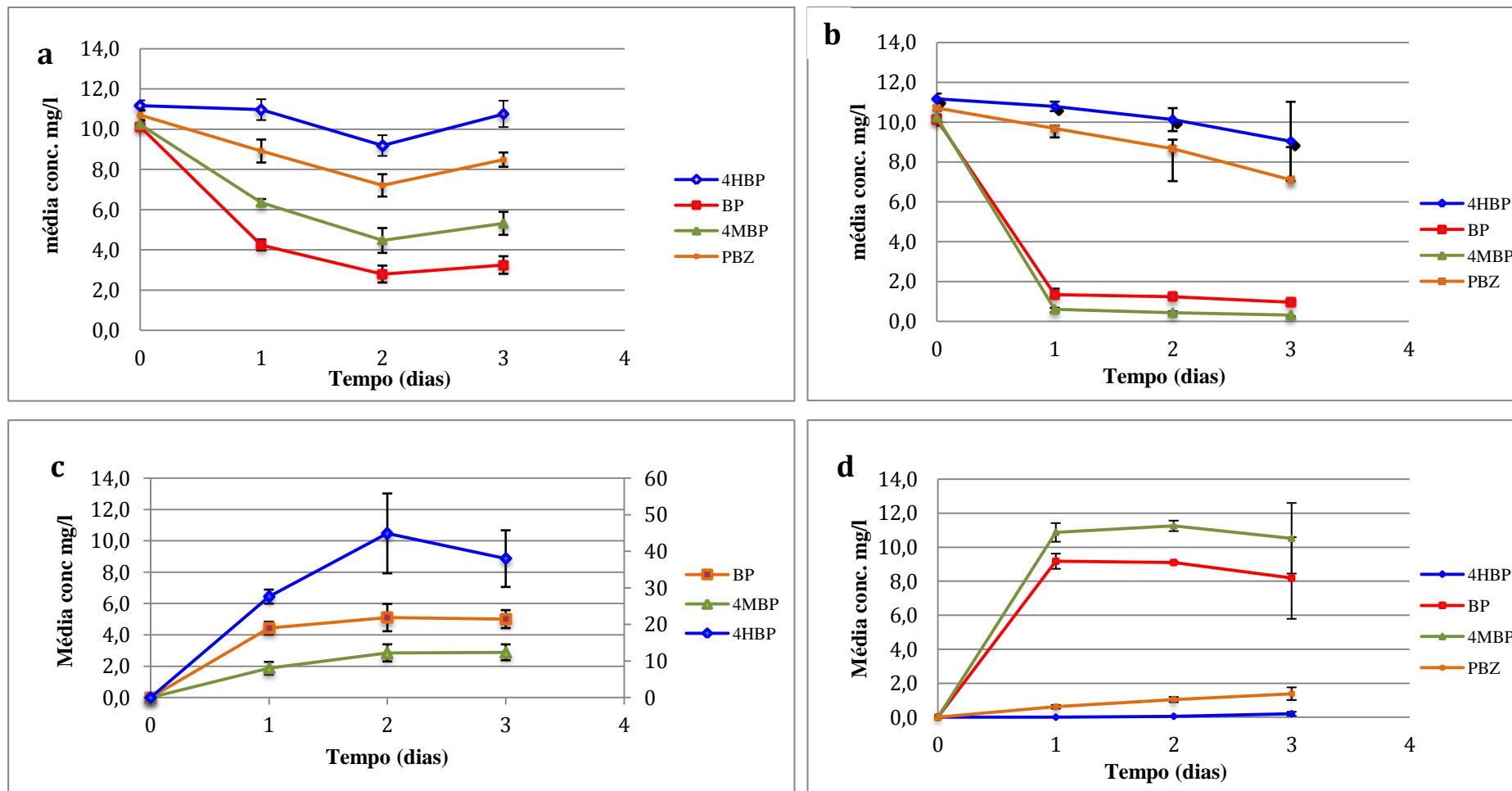


Figura 4.3 - Resultados experimentais. a) Concentração das benzofenonas no papel em contacto com o bolo; b) Concentração das benzofenonas no papel em contacto com o Tenax®; c) Concentração das benzofenonas no bolo (4HBP eixo secundário); d) Concentração das benzofenonas no Tenax®.

Pode-se verificar através da Figura 4.3a que as quatro benzofenona apresentam comportamento semelhante no que diz respeito à cinética de migração no papel que esteve em contacto com o bolo. Verifica-se no entanto, que a 4HBP é a benzofenona que após 24h migra mais lentamente do papel para o bolo, e que no terceiro dia a concentração é superior ao segundo, contrariando as expectativas iniciais.

Os resultados obtidos para a concentração das benzofenonas no bolo (Figura 4.4c) demonstram que não houve migração da PBZ, uma vez que não foram detectados picos nos cromatogramas, e que, a concentração de 4HBP no bolo é muito superior à existente inicialmente no papel.

Relativamente à utilização do simulador como matriz, é possível verificar a conformidade dos resultados com o esperado, uma vez que, a 4HBP e a PBZ são os compostos que migram mais lentamente do papel para o Tenax® (Figura 4.4b) e consequentemente, os que estão presentes em menor quantidade no Tenax® ao fim dos 3 dias.

Pode-se verificar também, através da figura 4.4b, que a BP e a 4MBP migram praticamente na sua totalidade nas primeiras 24 horas, e nos restantes dois dias, devido à quantidade ser já muito pequena, a migração não é tão significativa. Como era esperado, estes dois compostos encontram-se em maior quantidade no Tenax® ao fim do primeiro dia, estabilizando o seu comportamento nos restantes. Houve uma queda na concentração ao fim do terceiro dia, proveniente talvez da grande variabilidade existente entre as três réplicas, sendo esta variabilidade representada pela barra de erro referente ao desvio padrão existente entre as réplicas.

Pode-se considerar o processo de contaminação eficiente uma vez que as perdas rondam os 6%.

Em cada ponto de amostragem, fez-se um balanço mássico com os valores de concentração de benzofenonas no papel e nas matrizes, a fim de verificar se houve perdas por evaporação. Os resultados rondam os 5 a 6%, chegando até aos 40%.

4.4 Conclusões

Este estudo demonstrou que existem diferenças a nível da cinética de migração de compostos pertencentes à mesma família, como é o caso das benzofenonas utilizadas.

Pode-se verificar que o comportamento destes fotoiniciadores no simulador sólido, Tenax®, apresenta resultados mais próximos do esperado. Assim estes ensaios demonstram a dificuldade em utilizar matrizes alimentares nos estudos de migração, devido à toda a sua complexidade, sendo necessário recorrer aos simuladores, podendo estes não representar a realidade.

Em trabalhos futuros, será interessante verificar o comportamento das benzofenonas no bolo, uma vez que estes resultados não viáveis.

Além disso, há necessidade de se repetir os ensaios utilizando intervalos de tempo mais curtos, e diferentes temperaturas, uma vez que nas primeiras 24h a BP e a 4MBP migraram quase na sua totalidade.

5 Conclusões gerais e trabalhos futuros

Este trabalho foi baseado em pesquisa a nível da legislação em vigor para os materiais em contacto com os alimentos, principalmente papéis e tintas de impressão.

O facto de ter sido realizado como um apoio à um problema existente em contexto empresarial tornou a experiência muito gratificante, uma vez que a investigação realizada teve um objetivo prático.

Ter realizado o trabalho nos Serviços de Embalagem do CINATE, sendo este um Laboratório Nacional de Referência para os materiais em contacto com os alimentos, proporcionou mérito e confiança nos resultados transmitidos à *CSM*.

Uma vez que não foi possível determinar a causa do aparecimento de DEHA nas cintas impressas com quadricromia, seria interessante que a empresa continuasse o trabalho com o CINATE a fim de se tentar descobrir a causa do problema, apesar de não obtermos resultados que tivessem ultrapassado os valores da legislação.

Pela dimensão e renome da empresa *CSM Iberia*, seria importante que houvesse mais auditorias à gráfica. Além disso a utilização pela gráfica de um papel com especificação para o contacto alimentar seria uma mais valia para a empresa apesar do utilizado atualmente não representar perigos à nível de compostos migrantes.

Relativamente ao estudo da cinética de migração das benzofenonas será uma mais valia a continuação do estudo, repetindo os ensaios para tempos de contacto mais curtos e diferentes temperaturas de extração. Isto porque o bolo está sujeito a temperaturas muito baixas (-13°C) e muito elevadas (195°C) durante o processo. Mais estudos utilizando outros compostos normalmente encontrados nas tintas e o bolo como matriz, serão muito interessantes e irão complementar este estudo.

Este trabalho foi muito gratificante e contribuiu muito para a minha formação, possibilitando também o contacto com diferentes técnicas de análise e com a área dos materiais de embalagem, que cada vez mais é uma preocupação à nível da industria alimentar.

6. APÊNDICES

Apêndice I – Cromatogramas *screenings* das cintas

Apêndice II – Estudo dos papéis *Greaseproof*

6 APÊNDICES

APÊNDICE I - Cromatogramas *screenings* das cintas

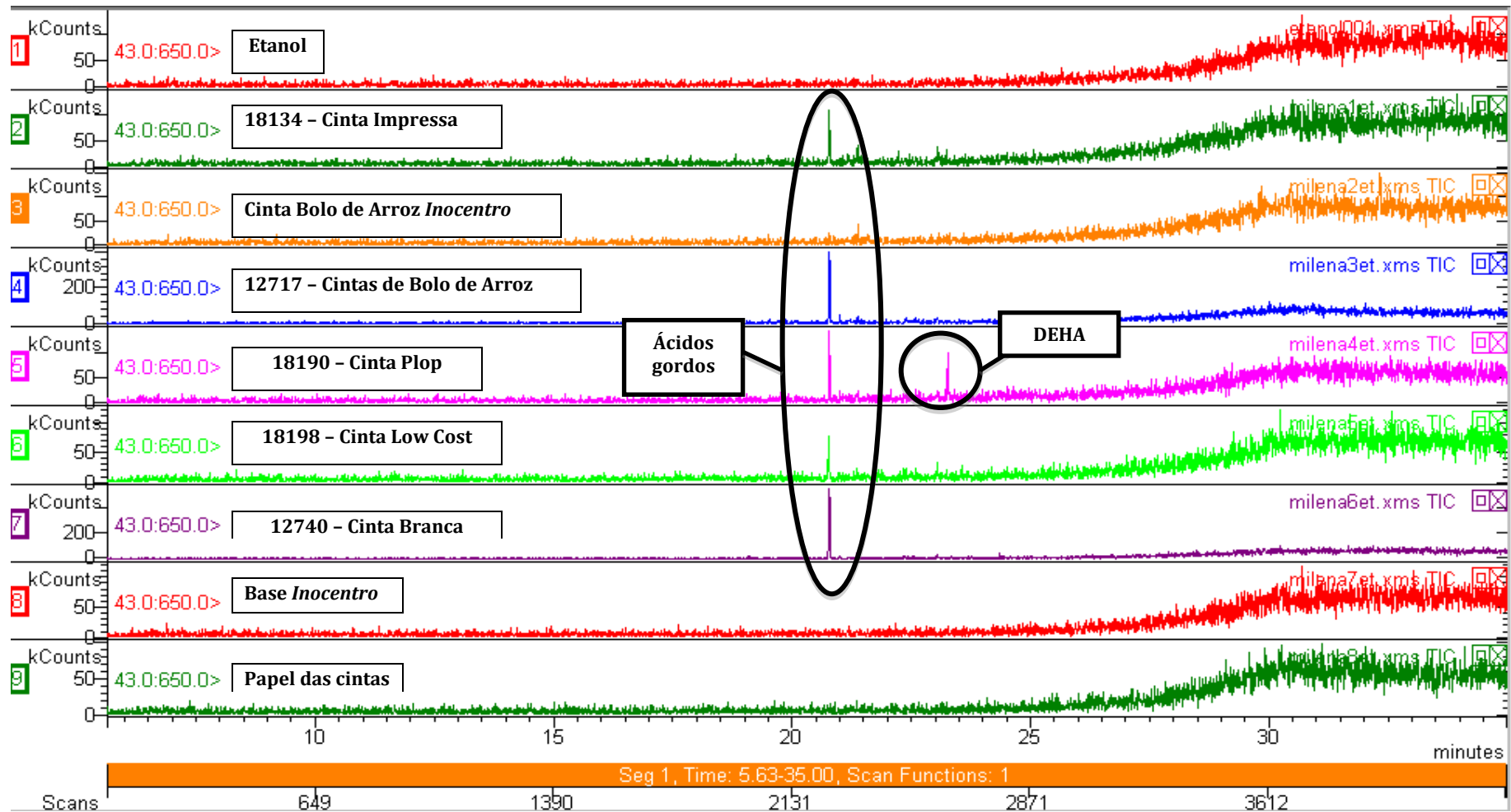


Figura 6.1 – Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de etanol, utilizando a coluna VF – 5MS (não polar).

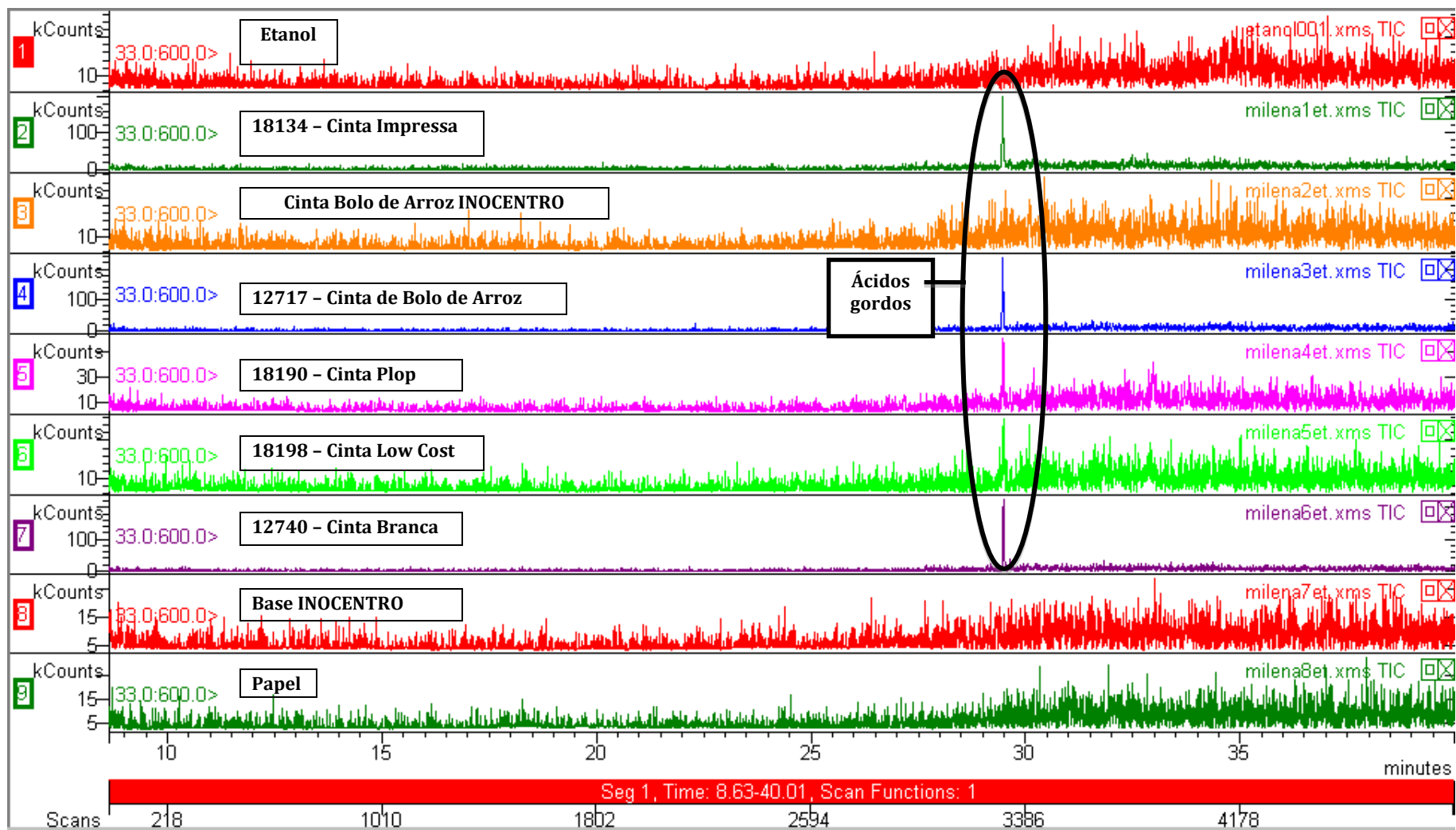


Figura 6.2 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de etanol, utilizando coluna VF-624MS (Polar)

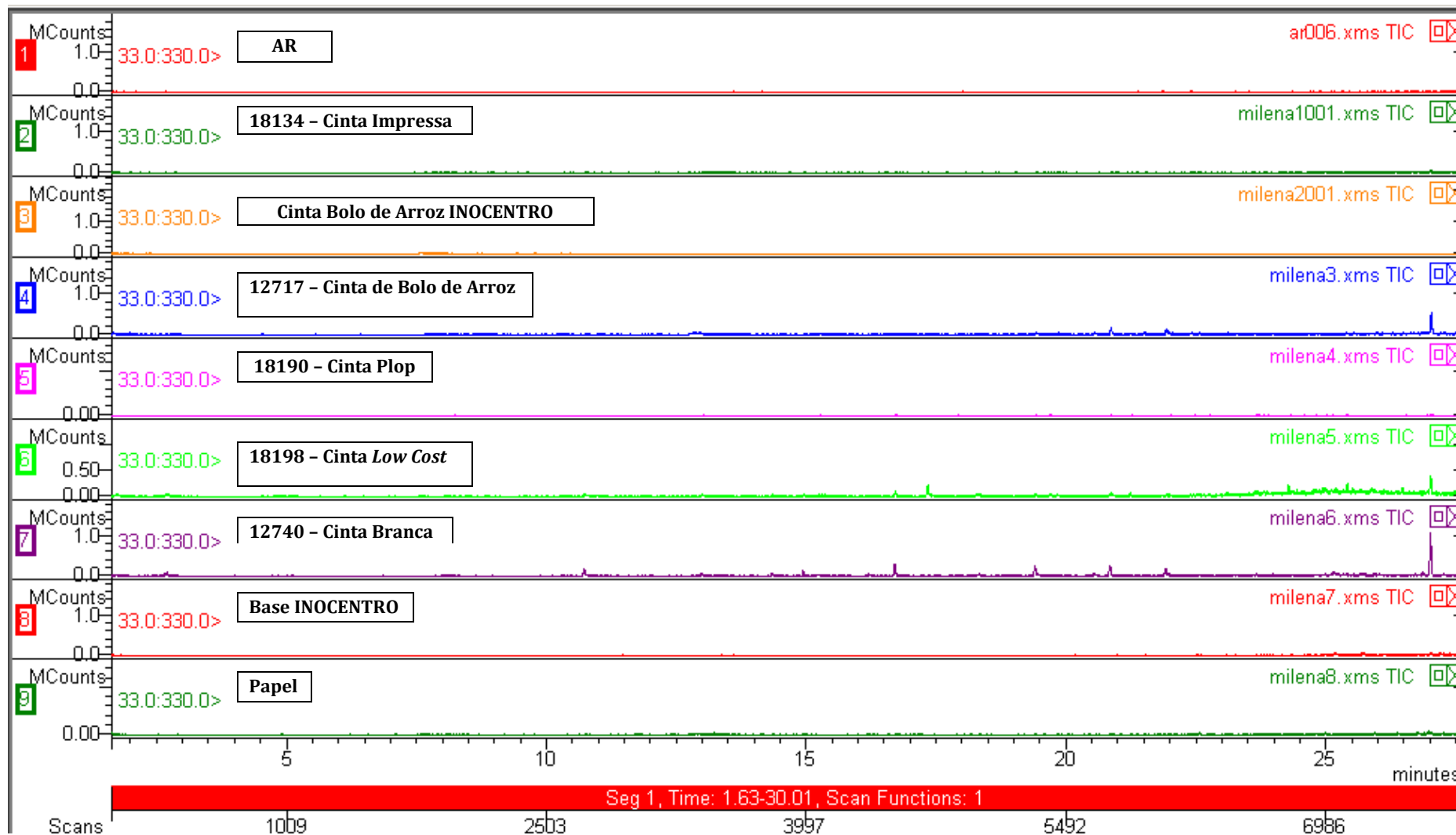


Figura 6.3 -Cromatogramas resultantes da análise por *Headspace* das diversas cintas, bases e papel.

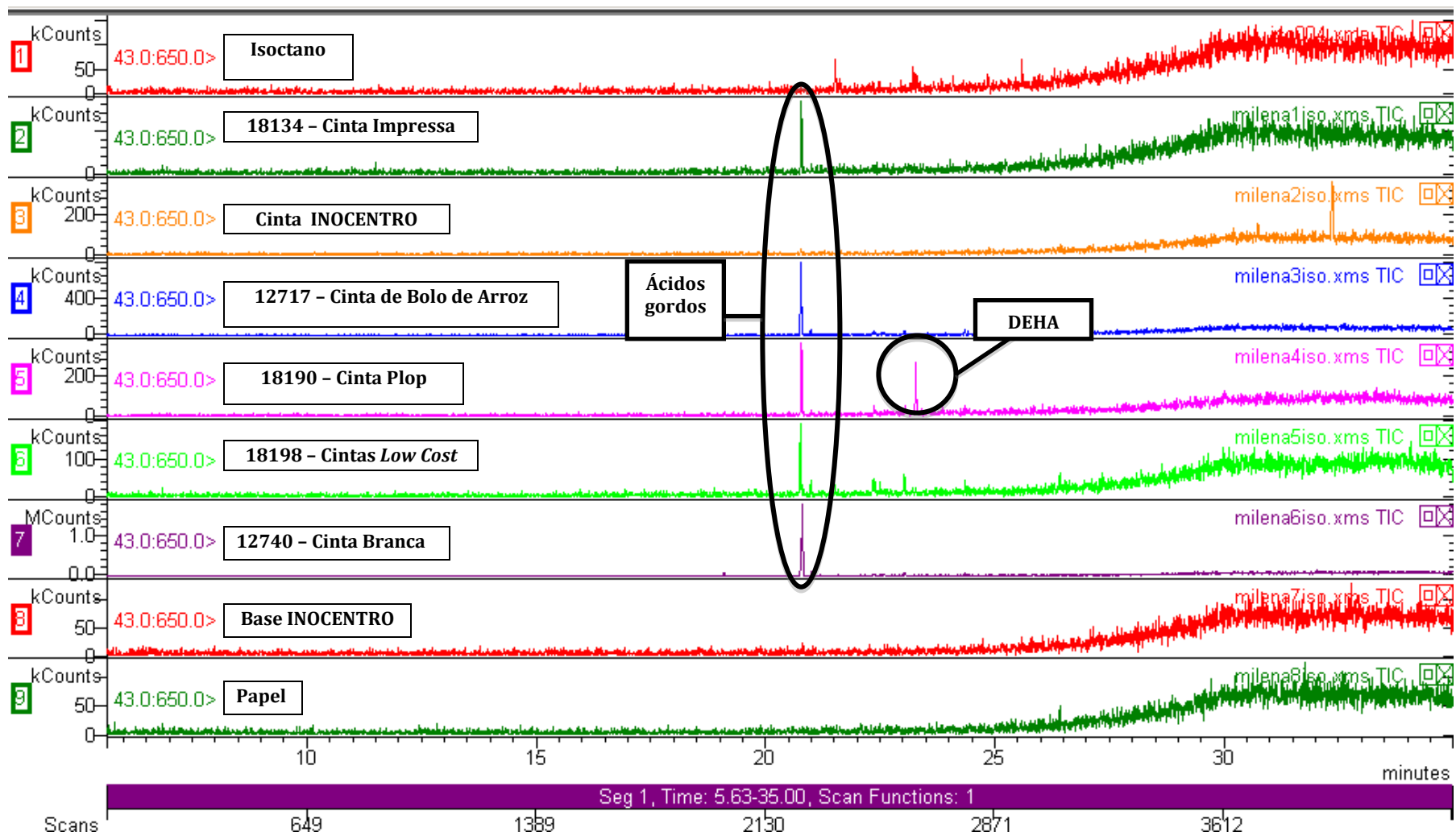


Figura 6.4 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de isooctano em coluna VF-5MS (Não Polar).

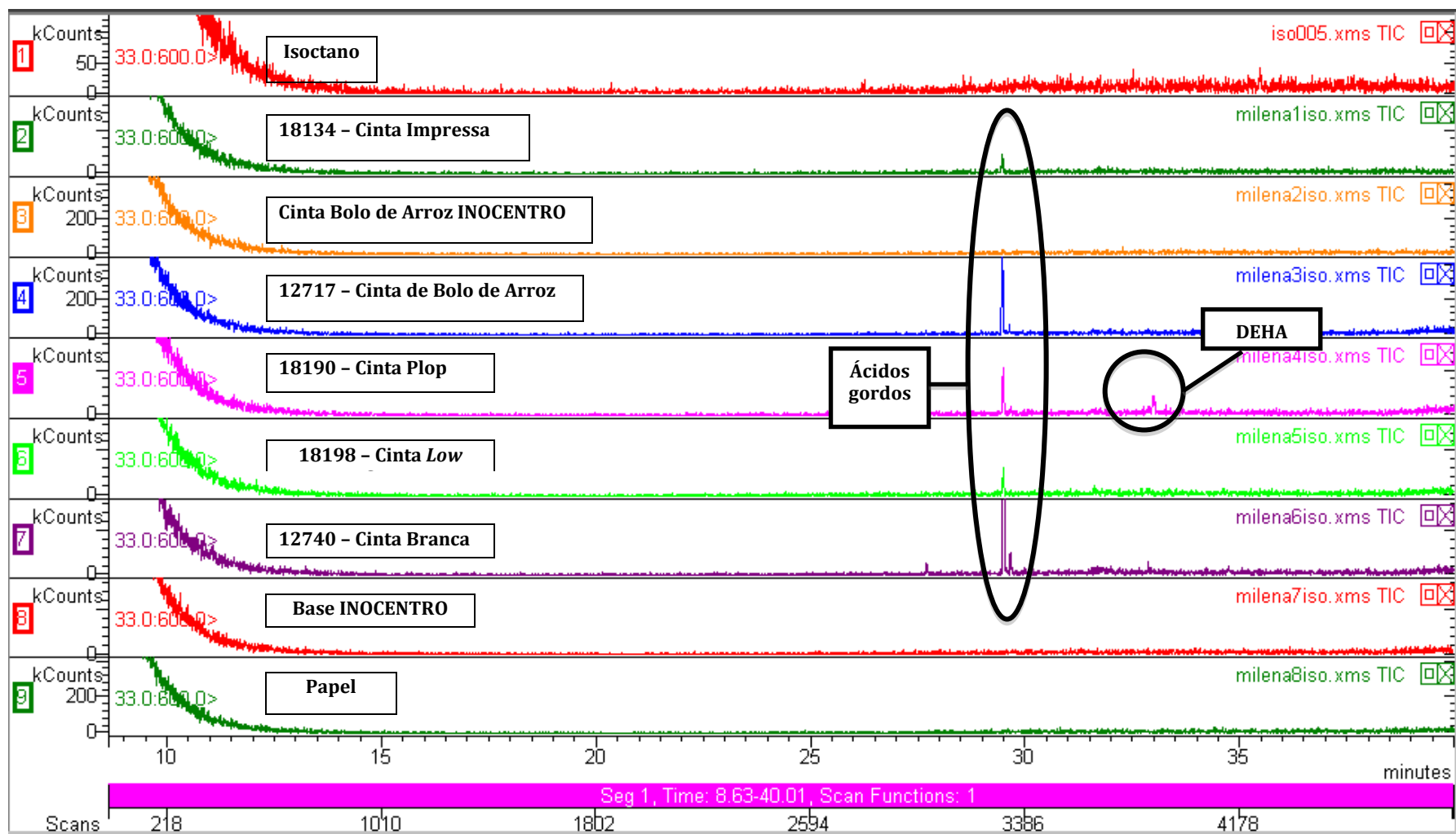


Figura 6.5 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de isoctano em coluna VF-624 (Polar).

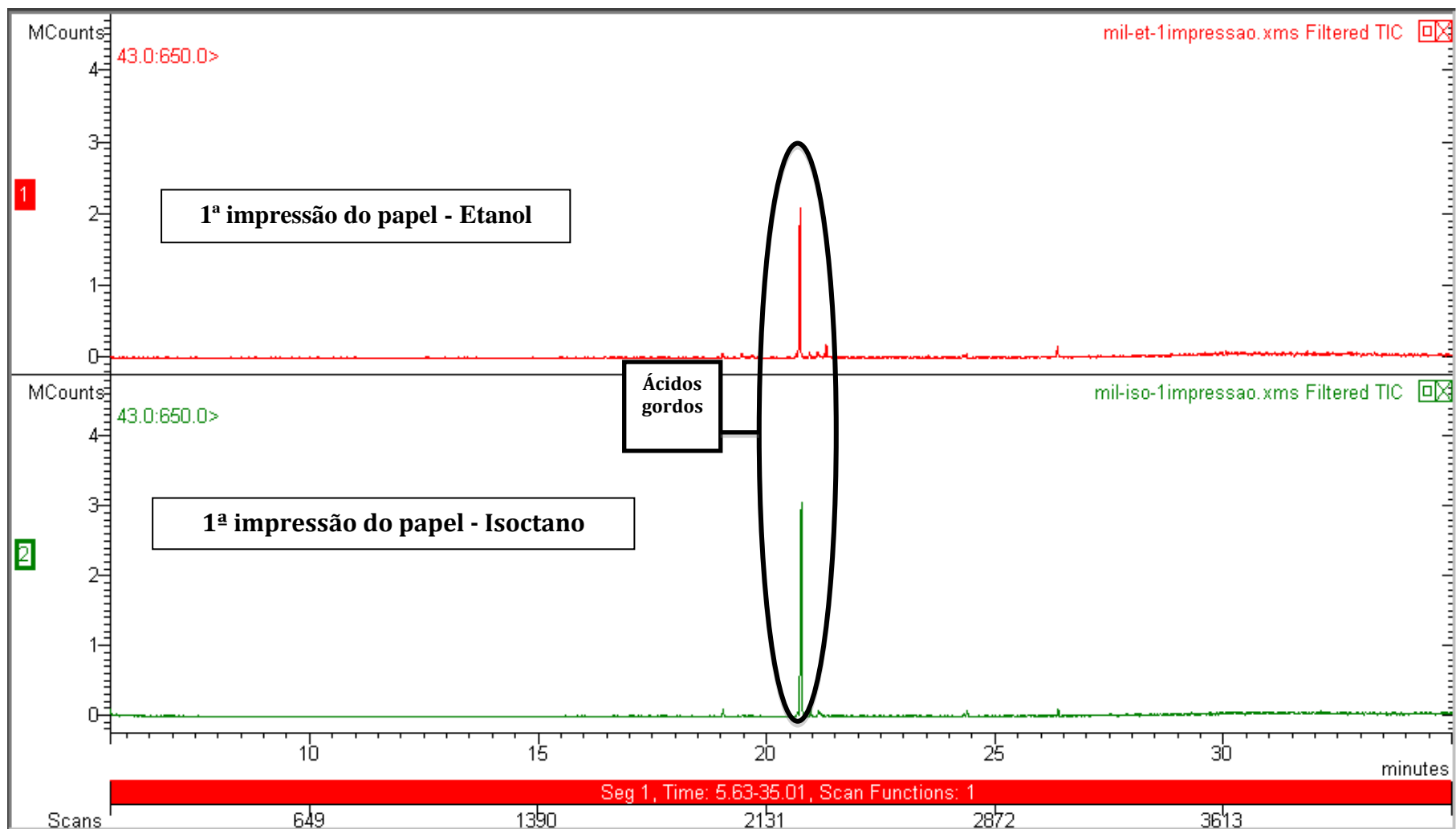


Figura 6.6 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de etanol e isoctano em coluna VF-5MS (Não Polar).

APÊNDICE II - Caracterização dos Papéis *Greaseproof*

Introdução geral

A propriedade funcional mais importante do papel *greaseproof*, e como o nome indica, é a resistência à gordura. Tradicionalmente este era utilizado como invólucro para a manteiga e outros alimentos com elevado teor em gordura, mas atualmente a utilização mais relevante é como formas para produtos de pastelaria e para forrar os tabuleiros para forno.

Este tipo de papel apresenta elevada densidade devido ao elevado grau de mistura no seu fabrico que cria vários locais de ligação em cada fibra, originando uma superfície fechada com um pequeno número de poros, o que é uma vantagem para ser utilizado com um revestimento barreira.

Outros tipos de papel semelhantes ao *greaseproof* são: *glassine* e vegetal. O papel *glassine* é super-calendrado e portanto apresenta uma elevada densidade e transparência. O papel vegetal possui inicialmente uma estrutura razoavelmente aberta, mas após a passagem por um banho de ácido sulfúrico concentrado, as fibras de celulose reagem com o ácido e derretem, juntando-se. A reação com o ácido e a celulose é interrompida por uma diluição com água e, finalmente, a folha de papel é consolidada por um processo de secagem. Este tratamento resulta numa folha com elevada densidade e pequeno número de poros.

As alternativas à estes papéis são vulgarmente conhecidas como “imitações de *greaseproof*”, onde compostos químicos fluorados são utilizados como revestimento para conferir resistência à gordura em papéis com estrutura mais aberta que o *greaseproof* (Kjellgren, 2005).

Os papéis *greaseproof* utilizados para forrar os tabuleiros e assadeiras para forno são geralmente revestidos por uma emulsão aquosa de silicone, denominado vulgarmente por papel siliconizado. Existem também revestimentos à base de amido, carboximetilcelulose (CMC), polivinilálcool (PVOH), compostos fluorados ou alginato de sódio (Kjellgren, 2005). O papel siliconizado é o mais comum, sendo encontrado desde em pastelarias de pequena escala até à indústria. Este resiste a elevadas temperaturas e, dependendo do tipo, pode ser reutilizado até 12 vezes de cada lado da folha. Neste caso os tabuleiros não necessitam de ser untados com qualquer tipo de gordura e permanecem limpos após a utilização.

Ensaio Químico

Introdução

Foram realizados *screenings* para pesquisa de contaminantes nos papéis utilizados no fabrico de produtos de pastelaria da empresa *CSM*, nomeadamente dois tipos de papel siliconizado (liso e com impressão) e uma forma *greaseproof*, utilizada para o fabrico de *muffins*. Estes ensaios foram realizados utilizando a técnica de Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (GC-MS). Fez-se a análise aos simuladores, nomeadamente etanol e isoctano, e através de *Headspace* – onde é possível apenas a detecção de compostos voláteis.

Material e Métodos

Os métodos para a realização deste ensaio são os mesmos do descrito no ponto 3.1.1.1., sendo que a coluna utilizada foi a VF-5MS (não polar).

Os papéis siliconizados utilizados no ensaio são provenientes da empresa *CSM*, mas os fornecedores não foram divulgados.

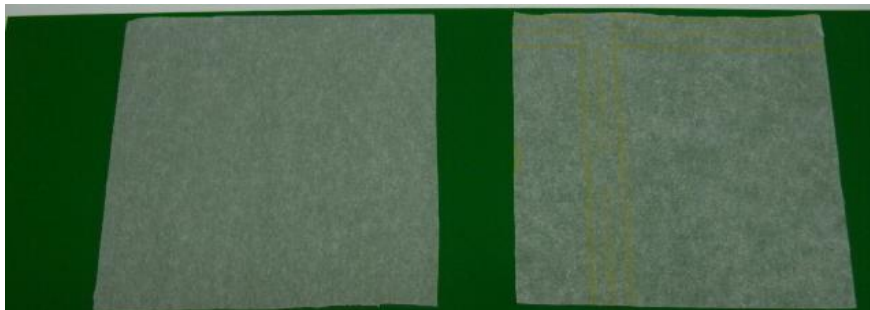


Figura 6.7 - Papéis siliconizados, liso e com impressão, fornecidos pela empresa *CSM*.

Resultados e Discussão

A seguir estão representados os cromatogramas obtidos no *screening* dos papéis *greaseproof*.

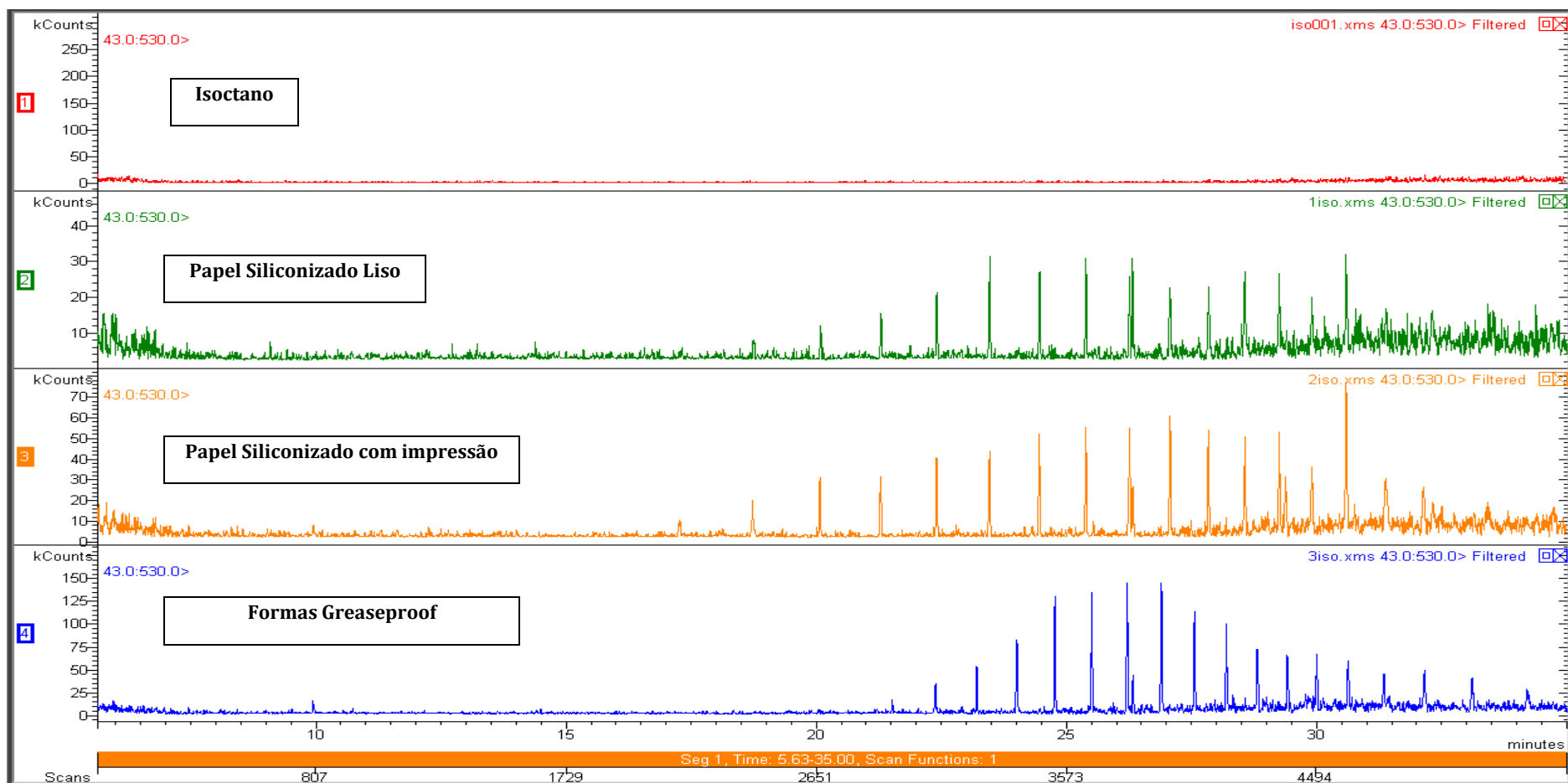


Figura 6.8 - Cromatogramas da análise do Isoctano após contacto os papéis e formas. 1 - Isoctano, 2 – papel siliconizado liso, 3 – papel siliconizado com impressão, 4 – Forma greaseproof.

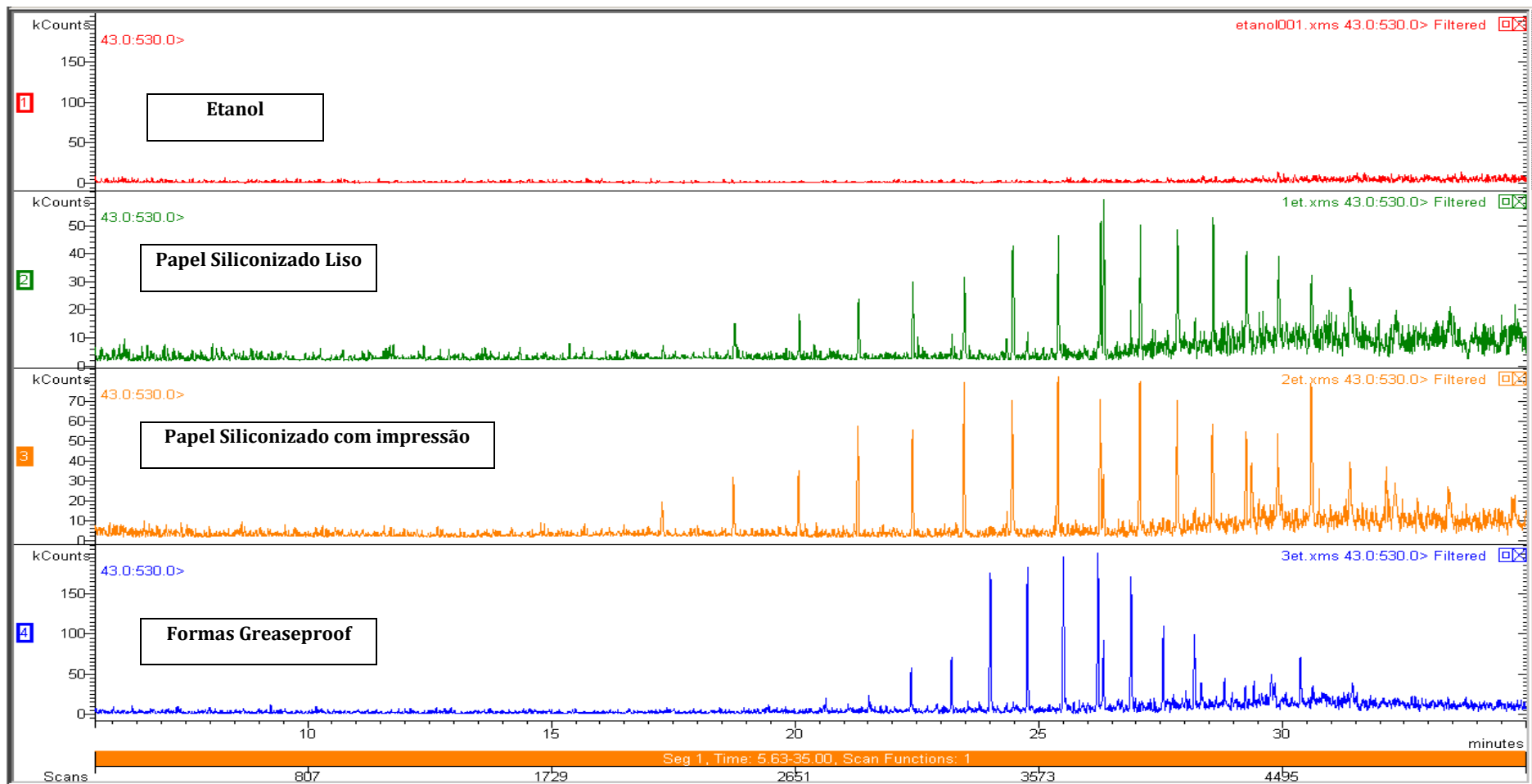


Figura 6.9 - Cromatogramas resultantes da análise dos extratos de etanol. 1 - Etanol, 2 – papel siliconizado liso, 3 – papel siliconizado com impressão, 4 – Forma *greaseproof*.

Foram encontrados majoritariamente compostos derivados do silicone (siloxane), podendo ser observados através do padrão característico do cromatograma em que os picos apresentam entre si uma distância regular.

Além disso, pode-se verificar a presença de alguns compostos fluorados que conferem propriedades de barreira à gordura e compostos adicionados no fabrico da pasta, como agente antimicrobianos (quinolina, indole, etc). Minoritariamente encontraram-se compostos com cloro e bromo.

Numa próxima oportunidade seria interessante estudar com maior pormenor estes compostos e quais as funções que exercem neste tipo de papéis.

Ensaio Físicos

Introdução

Realizou-se ensaios físicos como gramagem e espessura, absorção de água pelo método de *Cobb* e tração, a fim de caracterizar as diferentes amostras de papéis *greaseproof*. Estes ensaios são importantes na medida em que estas características determinam a maior ou menor resistência dos papéis face às utilizações e manipulações dos mesmos pelos colaboradores da empresa.

A capacidade de absorção de água é a quantidade de água que pode ser absorvida por um papel e depende dos espaços vazios, ou seja, dos poros existentes no emaranhado de fibras que formam a estrutura da folha e da superfície específica do material fibroso.

Avaliou-se a resistência à tração utilizando cortes longitudinais e transversais, de acordo com a disposição das fibras.

Estes ensaios foram realizados para os papéis siliconizados da empresa *CSM* e para duas amostras (AM 1 e AM2) obtidas de diferentes confeitarias na zona do Porto como modo de comparação.

Material e Métodos

- Espessura

A espessura foi determinada de acordo com a norma ISO 534:2005 – *Paper and Board – Determination of thickness, density and specific volum.*

- Gramagem

A gramagem foi determinada de acordo com a norma EN ISO 536:2006 *Paper and Board – Determination of grammage.*

- Determinação da Absorção de água pelo Método de *Cobb*.

Este ensaio foi realizado segundo a norma NP EN 20535: 1995, sendo o tempo de ensaio escolhido 60 segundos ($Cobb_{60}$).

- Determinação das Propriedades de Tração de Materiais Plásticos Flexíveis

Este ensaio foi determinado de acordo com a norma ASTM D 882 – *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting* de 200

Resultados e Discussão

- Espessura e Gramagem

A tabela seguinte apresenta os resultados obtidos para a gramagem e espessura de todos os provetes das quatro amostras de papéis siliconizados, e a respectiva média.

Tabela 6.1 - Valores médios obtidos para o ensaio de gramagem e espessura obtidos para as diferentes amostras de papéis siliconizados.

Papel	Gramagem				Espessura					
	Provete	Área (m ²)	Peso (g)	Gramagem (g/m ²)	Espessura (μm)					
CSM Liso	1	0,01	0,420	42,0	56	56	55	53	55	55
	2		0,421	42,1	55	58	56	56	55	56
	3		0,422	42,2	56	55	56	54	55	55
	4		0,419	41,9	58	54	57	57	58	57
	5		0,426	42,6	55	56	55	56	54	55
	Média			42,2						
CSM c/ Impressão	1	0,01	0,447	44,7	55	54	54	55	55	55
	2		0,445	44,5	55	56	56	53	56	55
	3		0,449	44,9	54	55	57	57	55	56
	4		0,445	44,5	57	54	53	52	55	54
	5		0,446	44,6	51	55	53	54	54	53
	Média			44,6						
AM 1	1	0,01	0,424	42,4	55	54	56	54	62	56
	2		0,420	42,0	59	61	59	60	60	60
	3		0,403	40,3	54	55	55	57	57	56
	4		0,412	41,2	57	58	57	60	57	58
	5		0,404	40,4	57	56	58	58	60	58
	Média			41,3						
AM 2	1	0,01	0,412	41,2	49	55	51	50	48	51
	2		0,424	42,4	47	52	50	47	46	48
	3		0,417	41,7	51	48	51	50	49	50
	4		0,411	41,1	51	48	50	50	49	50
	5		0,410	41,0	48	49	48	52	47	49
	Média			41,5						

Pode-se verificar que as amostras de papel siliconizado apresentam gramagem e espessura semelhante. Pode-se salientar algumas diferenças nomeadamente a nível da gramagem do papel siliconizado com impressão da empresa *CSM*, que apresenta maior gramagem devido a utilização das tintas e a AM 2 que apresenta uma espessura inferior a 50 μm, provavelmente devido à diferença nas fibras utilizadas que caracterizam a cor castanha característica desta amostra.

- Determinação da Absorção de água pelo Método de Cobb.

A tabela seguinte apresenta os parâmetros necessários, massa inicial e final, para a determinação da absorção de água, e os resultados médios obtidos e respectivo desvio padrão.

Tabela 6.2 - Resultados da absorção de água das diferentes amostras de papel siliconizado.

Papel	Provete	Área (m2)	massa inicial (g)	massa final (g)	massa água absorvida (g)	Absorção de água (g/m2)	
CSM Liso	1	0,01	0,909	1,043	0,134	13,4	
	2		0,843	0,988	0,145	14,5	
	3		0,944	1,090	0,146	14,6	
	4		0,890	1,027	0,137	13,7	
	5		0,890	1,034	0,144	14,4	
						Média	14,1
						Desvio padrão	0,54
CSM c/ Impressão	1	0,01	0,904	0,966	0,062	6,2	
	2		0,917	0,978	0,061	6,1	
	3		0,998	1,068	0,070	7	
	4		0,873	0,941	0,068	6,8	
	5		0,862	0,938	0,076	7,6	
						Média	6,7
						Desvio Padrão	0,61
AM 1	1	0,01	0,798	0,954	0,156	15,6	
	2		0,799	0,951	0,152	15,2	
	3		0,827	0,978	0,151	15,1	
	4		0,965	1,118	0,153	15,3	
	5		0,856	1,010	0,154	15,4	
						Média	15,3
						Desvio Padrão	0,19
AM 2	1	0,01	0,783	0,889	0,106	10,6	
	2		0,785	0,887	0,102	10,2	
	3		0,728	0,840	0,112	11,2	
	4		0,729	0,838	0,109	10,9	
	5		0,692	0,797	0,105	10,5	
						Média	10,7
						Desvio Padrão	0,38

Pode-se verificar através da tabela 6.2, que o papel siliconizado CSM com impressão é o que apresenta menor poder de absorção de água, sendo portanto o que apresenta melhor impermeabilidade à água. Esta característica torna-se vantajosa na medida em que absorve pouca humidade proveniente dos bolos colocados nos tabuleiros e portanto, não danifica a sua estrutura tão facilmente, tendo uma maior tempo de vida útil.

No geral, pode-se concluir que todas as amostras apresentam pouca capacidade de absorção de água.

- Determinação das Propriedades de Tração de Materiais Plásticos Flexíveis

Siliconizado CSM Liso

Tabela 6.3 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte longitudinal do papel siliconizado CSM liso.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displcement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,019	3,262	3,431	0,051	17,397	0,034
S.D.	0,001	0,220	0,253	0,005	1,890	0,003
Minimum	0,019	2,812	2,999	0,042	13,728	0,028
Maximum	0,020	3,602	3,929	0,060	19,640	0,040

Tabela 6.4 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte transversal do papel siliconizado CSM liso.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displcement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,053	1,451	1,465	0,049	57,487	0,033
S.D.	0,008	0,335	0,333	0,020	5,263	0,014
Minimum	0,040	0,986	1,008	0,022	49,518	0,015
Maximum	0,066	1,984	1,993	0,084	62,650	0,056

Siliconizado CSM com impressão

Tabela 6.5 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte longitudinal do papel siliconizado CSM com impressão.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displcement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,029	4,277	4,422	0,098	21,653	0,066
S.D.	0,001	0,831	0,814	0,022	2,235	0,015
Minimum	0,028	3,354	3,618	0,076	16,625	0,051
Maximum	0,031	5,723	5,813	0,133	24,224	0,089

Tabela 6.6 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte transversal do papel siliconizado CSM com impressão.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displcement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,060	1,690	1,702	0,065	57,192	0,043
S.D.	0,006	0,282	0,284	0,019	4,599	0,013
Minimum	0,054	1,402	1,412	0,047	48,892	0,031
Maximum	0,069	2,163	2,177	0,097	62,407	0,065

Siliconizado AM1

Tabela 6.7 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte longitudinal do papel siliconizado AM1.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displcement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,023	16,755	16,915	0,308	10,667	0,205
S.D.	0,003	3,435	3,342	0,078	1,629	0,052
Minimum	0,019	10,709	11,061	0,175	8,309	0,116
Maximum	0,028	22,343	22,381	0,425	13,918	0,283

Tabela 6.8 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte transversal do papel siliconizado AM1.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displcement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,057	1,329	1,350	0,045	56,175	0,030
S.D.	0,007	0,236	0,237	0,015	3,499	0,010
Minimum	0,046	0,939	0,953	0,024	49,822	0,016
Maximum	0,066	1,708	1,725	0,069	61,708	0,046

Siliconizado AM2**Tabela 6.9 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte longitudinal do papel siliconizado AM2.**

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displcement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,026	5,638	5,788	0,113	18,178	0,075
S.D.	0,001	0,876	0,889	0,023	3,141	0,015
Minimum	0,023	4,324	4,579	0,081	11,251	0,054
Maximum	0,027	7,107	7,292	0,146	21,705	0,097

Tabela 6.10 - Resultado obtido no ensaio de tração para o corte transversal do papel siliconizado AM2.

Amostra	Load at Max. Load (KN)	% strain at Max. Load (%)	Displcement at user Break (mm)	Energy to Break Point (J)	Slope (N/mm)	Tensile Energy Absorption (N/mm)
Mean	0,059	1,424	1,434	0,049	55,468	0,033
S.D.	0,005	0,176	0,179	0,011	2,490	0,007
Minimum	0,051	1,114	1,119	0,031	50,939	0,021
Maximum	0,067	1,640	1,658	0,066	59,636	0,044

Através dos valores obtidos foi possível verificar que todas as amostras apresentam uma maior resistência ao rebentamento quando os cortes são longitudinais (ao longo das fibras).

Microscopia Electrónica de Varrimento - SEM

Introdução

A fim de se verificar qual a estrutura dos papéis siliconizados, e se existem diferenças significativas entre as amostras seleccionadas, realizou-se a análise em microscópio electrónico de varrimento. As características deste tipo de equipamento e alguns pontos importantes para a execução da análise foram descritos no ponto 3.1.3.1.

Materiais e Métodos

Foram utilizados quatro tipos de papel siliconizados, dois provenientes da empresa CSM e dois provenientes de duas pastelarias existentes na região do Porto.

O método para ligar/desligar o equipamento está descrito no manual de utilização do *Scanning Electron Microscopy JEOL JSM 5600LV* do Centro de Biotecnologia e Química Fina da Escola Superior de Biotecnologia.

Resultados e Discussão

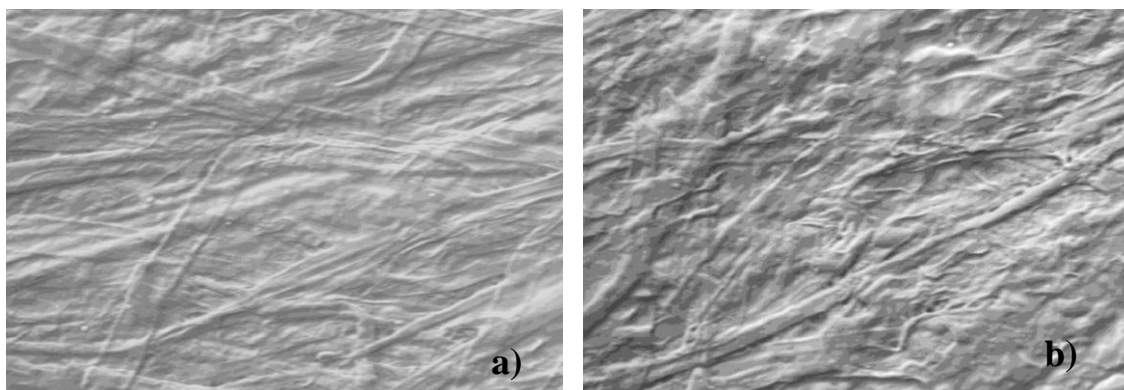


Figura 6.10 - Siliconizado CSM Liso. a) Frente - [20 kV, 200x, WD=22 mm, Spot size=49, vacuum=30] e b) Verso [20 kV, 200x, WD=28 mm, Spot size=55, vacuum=30].

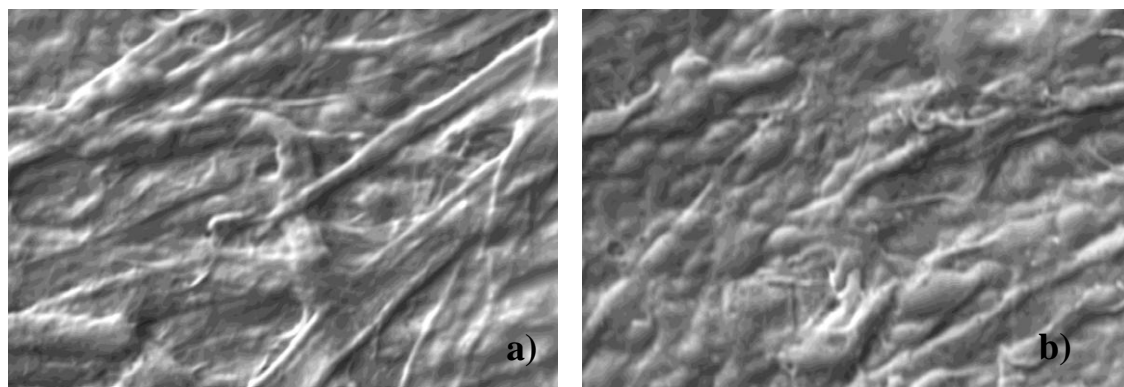


Figura 6.11 - Siliconizado CSM Liso. a) Frente - [20 kV, 400x, WD=15 mm, Spot size=49, vacuum=30] e b) Verso [20 kV, 400x, WD=21 mm, Spot size=53, vacuum=30].

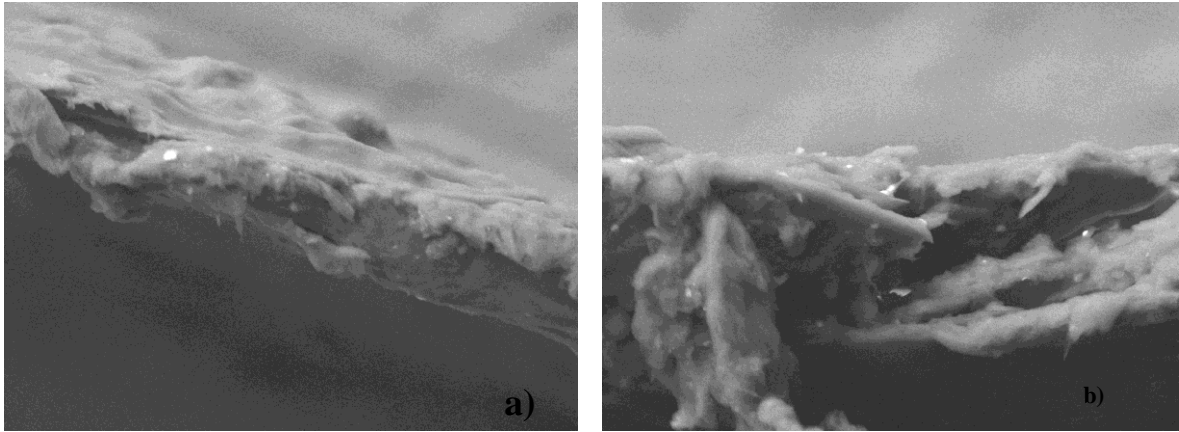


Figura 6.12 - Siliconizado CSM Liso - Corte Transversal. a) - [20 kV, 800x, WD=18 mm, Spot size=24, vacuum=29] e b) - [20 kV, 1200x, WD=18 mm, Spot size=24, vacuum=29].

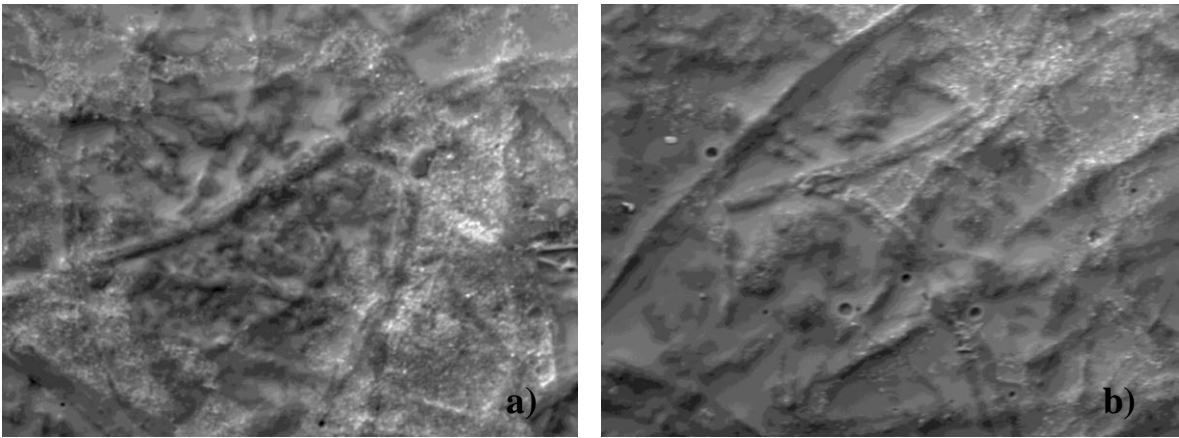


Figura 6.13 - Siliconizado CSM com impressão. a) Frente - [20 kV, 200x, WD=26 mm, Spot size=57, vacuum=30] e b) Verso [20 kV, 200x, WD=26 mm, Spot size=57, vacuum=30].

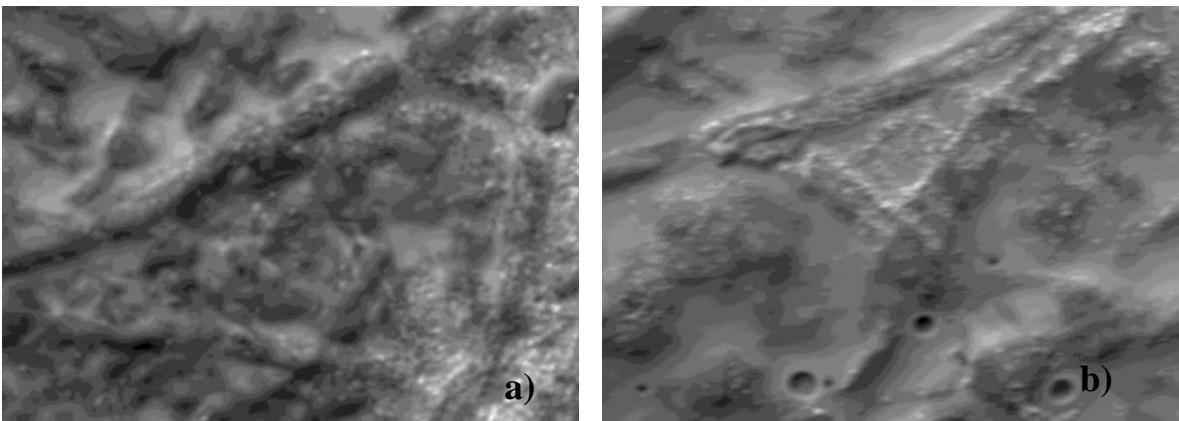


Figura 6.14 - Siliconizado CSM com impressão. a) Frente - [20 kV, 400x, WD=26 mm, Spot size=57, vacuum=30] e b) Verso [20 kV, 400x, WD=26 mm, Spot size=57, vacuum=30].

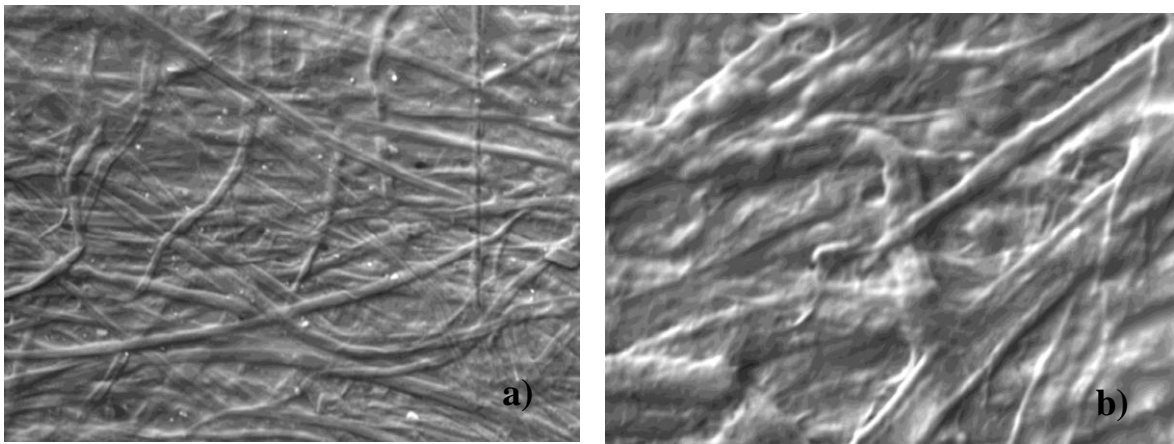


Figura 6.15 - Siliconizado AM1. a) [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29].

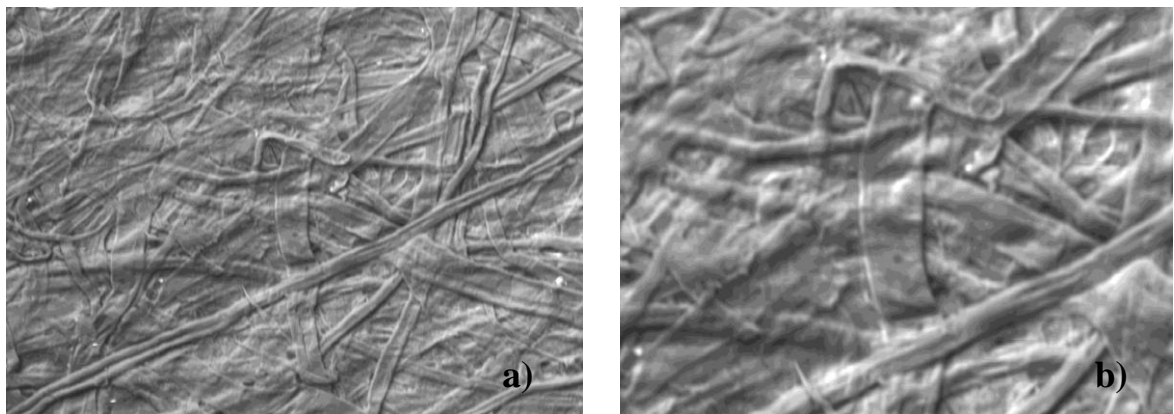


Figura 6.16 - Siliconizado AM2. a) [20 kV, 200x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29] e b) [20 kV, 400x, WD=25 mm, Spot size=57, vacuum=29].

Através das imagens obtidas pela técnica de microscopia electrónica de varrimento, consegue-se verificar elevada compressão nas fibras, e devido ao revestimento de silicone, consegue-se verificar a presença de poços (Figura 6.14b). As zonas esbranquiçadas na figura referenciada anteriormente referem-se aos locais onde ocorreu a impressão.

Não existem diferenças significativas entre as quatro amostras de papel siliconizado, podendo no entanto salientar alguma diferença a nível do achatamento das fibras, sendo mais pronunciado no papel *CSM Liso* (Figura 6.10a) e na AM2 (Figura 6.16a).

A Figura 6.12a representa um corte longitudinal do papel *CSM Liso*, em que aparenta haver realmente distinção das camadas de revestimento nas duas faces do papel.

7. ANEXOS

ANEXO I – Especificações técnicas do papel

ANEXO II – Especificações técnicas das tintas

ANEXO III – Declaração da composição das tintas *Tempo Nutripack*

ANEXO IV – Certificado de conformidade

7 ANEXOS

ANEXO I – Especificações técnicas do papel

grupo Portucel Soporcel

FICHA TÉCNICA DE PRODUTO

OFFSET PREMIUM SHEETS

Parâmetros Físicos

	REFERENCIA	OBJECTIVO	VALORES TÍPICOS		
Gramagem, g/m^2	ISO 536	60.0	57.6	-	62.4
Espessura, μm	ISO 534	81.0	77.0	-	85.0
Rigidez DM, mN	ISO 2493-1	--	≥ 40		
Rigidez DT, mN	ISO 2493-1	--	≥ 20		
Res. Tracção DM, kN/m	ISO 1924-2	--	≥ 3.3		
Rugosidade Bendtsen, ml/min	ISO 8791-2	180	140	-	220
Permeabilidade ao ar, ml/min	ISO 5636-3	--	≤ 1000		
Humidade, %	ISO 287	6.2	5.7	-	6.7
Formação, #	Método Interno	--	≥ 30		


Parâmetros Ópticos

	REFERENCIA	OBJECTIVO	VALORES TÍPICOS		
Brancura, CIE	ISO 11475	166	163	-	169
Brancura D65, %	ISO 2470-2	112	109	-	115
Opacidade, %	ISO 2471	87	≥ 85		

Aprovada por:

Director Assistência Técnica, Desenvolvimento e Qualidade de Produtos: Eng. Vitor Crespo

ANEXO II – Especificações técnicas das tintas de impressão

 SIEGWERK	Version 439/15 14.09.2012 Tempo NUTRIPACK
<p>DESCRIPTION</p> <p>Litho sheet-fed inks for food packaging applications. First mineral oil free and GMO free litho sheet-fed range, this series allows to guarantee excellent runnability with low odour level and optimized migration. Availability : process inks, concentrated bases for mixing.</p> <p>APPLICATION FIELDS / MARKET</p> <p>Primary and secondary food packaging jobs needing low residual odour and/or controlled migration.</p> <p>PRODUCT SAFETY</p> <p><u>- Intended Use</u></p> <p>Food packaging : YES</p> <p><u>Compliance Management</u></p> <p>In the manufacture of food packaging, the printer and/or packer/filler have the responsibility to ensure that there is no migration of concern through the substrate and/or via set-off from the printed outer side to the food contact surface in the stack or the reel.</p> <p>The “Customer Guidance : Printing Inks for Food Packaging” has to be observed. Please refer to this document and to our Good Practice Guide for Food Packaging Sheetfed & UV” which can be easily down loaded from our web site www.siegwerk.com/productsafety</p> <p>TEMPO NUTRIPACK inks series for primary food packaging is formulated and produced in accordance with the "EuPIA Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles".</p> <p>➤ In particular, TEMPO NUTRIPACK products represent a new generation of inks exclusively formulated with selected components, so as to both minimize potential migration of concern through the substrate and the set-off from the printed outer side to the food contact surface in the stack or the reel.</p> <p>➤ TEMPO NUTRIPACK formula does not contain the following:</p> <ul style="list-style-type: none">• Basic dye complex (“fanal”) pigments and barium-organic pigments with high bleeding tendency,• Mineral oils• Alkylbenzenes• Hydroquinone and ketoxime antidriers• Cobalt driers <p>With this advanced design, a high degree of ink-side safety is provided, enabling the converter to produce packaging, which is minimized in sensory impact and migration of concern according to today’s standards</p> <p>Note that set-off and migration are dependent on the processing conditions such as thickness of the ink layer, colour and sufficient barrier properties of the substrate. Particular consideration for these parameters, and for the selection of non-bleeding ink references with resistant pigment, is required in case of demanding areas such as packaging for :</p>	
<p>Page 1/5</p> <p>Siegwerk France – 13, Route de Taninges - BP 506 74105 ANNEMASSE CEDEX</p>	



- organoleptically sensitive foodstuffs in general
- liquid or pasty, fatty and/or aqueous or acid food
- pasty or solid fatty food

and such as place mats with possibility of short-time food contact.

In particular, for microwave and/or baking oven applications, please use only ink references recommended as suitable (see table in annex).

You will produce a safe packaging material if you observe good printing practices and restrictions as outlined in the Customer Guidance and the Good Practice Guide mentioned above. In particular, these inks are not approved for direct contact with food, separated from it or not by a varnish layer. Please contact us if you plan to produce place mats.

RESPONSIBILITY

The manufacturer of the finished printed article and the filler have the legal responsibility for compliance.

The instruments for verification of compliance of the printed and dried layers are assessments done by the printer on the final packaging.

Material combinations are under your own control. You should conduct representative analytical investigations, such as organoleptic and migration testing, to cover each relevant application category. SIEGWERK will identify specific components whose migration should be monitored to assess compliance, and make available such information to those parties specifically involved in the compliance control.

SIEGWERK will inform you on bodies that provide the required capabilities and analytical sensitivities for the qualified verification of printed packaging.

SUBSTRATES

All types of board recommended for folding boxes for food packaging applications.
Coated or uncoated papers for wrapping applications, place mats or inserts.

FEATURES - PERFORMANCES

⇨ ON THE PRESS SIDE

- Very easy to use: able to run as well as a conventional ink
- Suitable for all dampening systems with or without alcohol
- High speed runnability
- Inks remain stable on the rollers
- Duct fresh overnight

⇨ ON THE PRINTING SIDE

- Very low residual odour, Robinson level ~1
- Optimized migration
- Very high colour intensity
- Fast setting
- Excellent level of chemical and physical resistance
- Over printability (see fastness on the next pages)
- For a good rub resistance, it is recommended to apply an overprinting varnish, see VAR-NISHING.



REMARKS – TO BE CAREFUL OF

- The use of an IR drier or warm air will improve the setting and the gloss but it is recommended to respect 30°C maximum in the stack.
- In case where an overprint varnish is not applied, it is recommended to add a specific additive in order to increase the rub resistance (see this chapter at the end of the data sheet).
- For specific applications needing to place the print in a thermal oven or in a microwave oven, please to refer to the below fastness table and use only colours marked with a “Yes” for this applications.

VARNISHING

In order to avoid set-off and rub resistance issues, we recommend to apply a low residual odour and low migration varnish :

- **WATER BASED VARNISH :**
 Gloss varnish : 10-602160-3 / 15SI041795
 Matt varnish : 15-600466-5 / 15SI041796
 Mixing of these varnishes is possible to obtain semi matt varnish.
- **VEGETABLE BASED OFFSET OVERPRINT VARNISH NUTRIPACK :**
 Gloss varnish : 65-602137-5 / 803815
 Matt varnish : 65-602138-3 / 803816

AUXILLARY PRINTING ADDITIVES

When certain substrates or machine conditions imply adjustments of the ink properties, the additives should be chosen in function of this substrate and of the further processing of the printed matter

Role	Designation	New Reference numbers	Old Reference numbers	Proportions
Diluent	Vegetable Diluent	61-470079-7	809110	1 to 3 %
Tack reducer	Tack reducer	61-470080-5	809115	2 to 4%
Anti-friction paste	Hardener	61-470296-7	01ZI008015	2 to 5%
Fountain additive	AQUA FOOD *	65-060012-5	/	4 to 6%
Cleaning product	Food Packaging cleaner	65-650141-8	/	pure

- See TDS index N°592



THE RANGE

• **PROCESS INKS**

Colours	New Reference numbers	Old Reference numbers	Water based varnishing	IWS (1)	Alcohol	Solvent	Alkali	Lactic acid	Butter	For Micro-wave(2)	For Baking oven (3)
Yellow	60-302612-1	11QJ040124	Yes	5	5	4	5	5	5	Yes	No
Yellow intense	60-300451-6	/	Yes	5	5	4	5	5	5	Yes	No
Magenta	60-804818-7	11QM040121	Yes	5	4	4	3	2	5	Yes	No
Cyan	60-113885-2	11QC040122	Yes	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Black	60-901989-8	11QN040123	Yes	7	4	4	3	2	5	Yes	No
Deep Black	60-900303-3	/	Yes	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes

We do not recommend to use above process inks for mixing system

• **MIXING SYSTEM**

Colours	New Reference numbers	Old Reference numbers	Water based varnishing	IWS (1)			Alcohol	Solvent	Alkali	Lactic acid	Butter	For Micro-wave(2)	For Baking oven (3)
				100% concentrat°	50% concentrat°	10% concentrat°							
Lemon Yellow	61-302636-8	11GF041152	Yes	7	6	4	2	4	5	5	3	No	No
Yellow	61-302649-1	11GJ041153	Yes	5	4	2	5	5	5	5	5	Yes	No
Fast Yellow	61-302648-3	11GJ041154	Yes	6	6	4	4	3	5	5	4	No	No
Orange	61-701100-2	11GG041156	Yes	5	4	2	5	4	5	5	5	Yes	No
Fast Orange	61-701099-6	11GG041155	Yes	7	5	4	5	3	5	5	4	No	No
Warm red	61-804823-5	11GR041157	Yes	5	4	3	5	3	5	5	5	No	No
Fast warm red	61-804834-2	11GR041160	Yes	7	6	4	5	5	5	5	4	No	No
Rubine red	61-804843-3	11GM041161	Yes	5	4	3	4	4	3	2	5	Yes	No
Fast Rubine	61-804845-8	11GM041159	Yes	6	5	4	5	5	5	5	5	Yes	No
Rhodamine	61-804832-6	11GH041158	Yes	7	7	6	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Violet	61-101072-9	11GT041165	Yes	7	6	6	4	4	5	5	5	Yes	Yes
Reflex Blue	61-113909-8	11GB041164	Yes	7	7	7	4	4	5	5	5	Yes	Yes
Process Blue	61-113918-9	11GC041163	Yes	7	7	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Green	61-501957-7	11GV041162	Yes	8	7	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Neutral Black	61-902021-7	11GE041167	Yes	7	7	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Opaque white	61-080007-0	11GA041166	Yes	8	/	/	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Transparent white	61-080005-4	11DI041168	Yes	/	/	/	5	5	5	5	5	Yes	Yes



• **SPECIFIC THERMOFAST SHADES**

Colours	New Reference numbers	Old Reference numbers	Water based varnishing	IWS (1)	Alcohol	Solvent	Alkali	Lactic acid	Butter	For Micro-wave(2)	For Baking oven (3)
Yellow	61-302647-5	11GJ041555	Yes	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Orange	61-701101-0	11GG041556	Yes	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Warm red	61-804868-0	11GR041557	Yes	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes
Carmin	61-804839-1	11GM041558	Yes	7	5	5	5	5	5	Yes	Yes

(1) These light fastness values refer to a solid tone printing. Light fastness decreases when colour strength is reduced or if colours are intermixed.

(2) Ink references which are not suitable bring about the risk of pigment migration caused by its solubisation at foreseeable thermal exposure such as up to 140°C during 30 min.

If however the intended and foreseeable use involves higher thermal exposure (such as packaging for food explicitly intended for intensive grilling in dual microwave/grill ovens), the printer shall select reference numbers suitable for baking oven. Where susceptor board or film is used in the package, areas adjacent to the susceptor can have temperatures over 200°C. In these cases, as well, only reference numbers suitable for baking oven must be used.

(3) Ink references which are not suitable bring about the risk of pigment migration and/or decomposition to undesirable substances at baking oven temperatures. For ink references which are suitable, representative tests demonstrate, up to 220°C/80 min, no perceivable risk for transfer of recognized harmful substances.

Process colours of the TEMPO NUTRIPACK series are meeting the specifications of the ISO 2846-1:2006(E) ; « Graphic technology – colour and transparency of inks sets for four-colour printing ».

Process colours of the TEMPO NUTRIPACK series have successfully passed all the tests related to PSO certification. A copy of the PSO certificate can be obtained on demand.

For Metallic inks please refer to the TDS TEMPO NUTRIPACK METALLICS Index N°607

PACKING SIZE

- ✓ Vacuum Metallic Tins 2.5 kg Packaging code **1200**
- ✓ Bigger packing on demand (25 kg – 200 kg)

This information is based on our experience and on results obtained in the laboratory, using specific processes and types of application. In view of the diversity of substrates and printing conditions, this data is communicated for information purposes only and is provided without any warranty on our part and must be authenticated by industrial tests before the products are used. Improvements are being made to our products on an ongoing basis and we therefore reserve the right to modify their composition as well as the contents of our technical data sheets. We disclaim any liability for applications for which this ink series is not foreseen.

These products are only suitable for use on the non-food contact side of food packaging, provided they are applied under the relevant Good Manufacturing Practices (GMP) and according to the information in this Technical Data Sheet. The printer, converter and packer/filler have the legal responsibility to ensure that the finished article is fit for the intended purpose and that the ink and coating components do not migrate into the food at levels that exceed legal and industry requirements.

ANEXO III – Declaração da composição das tintas *Tempo Nutripack*



Statement of Composition of the following SIEGWERK Printing Inks/Coatings and Varnishes

TEMPO NUTRIPACK Series TEMPO NUTRIPACK Metallic Inks Series

Used in the Manufacture of Food Packaging

Regulation (EC) No 1935/2004¹ and the **Swiss Ordinance 817.023.21**² require that materials and articles which, in their finished state, are intended to be brought into contact with foodstuffs, must not transfer any components to the packed foodstuff in quantities which could endanger human health, or bring about an unacceptable change in the composition or deterioration in organoleptic properties.

This means that the manufacturer of the finished article and the filler have the legal responsibility that it is fit for its intended purpose.

Provided that the products listed above are used according to the information given in the Technical Data Sheet, or in equivalent technical communications, and correctly processed, and provided that the food packaging is designed in a way that there is no intended direct food contact with the print, we hereby confirm that they are entitled to enable the printer to achieve compliance of the final product with the Regulation (EC) No 1935/2004 and the Swiss Ordinance 817.023.21.

1. TEMPO NUTRIPACK series inks and TEMPO NUTRIPACK Metallic Inks are formulated and manufactured in accordance with the “*EuPIA Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles*”.
2. TEMPO NUTRIPACK series inks and TEMPO NUTRIPACK Metallic Inks represent a new generation of sheet-fed oleoresinous offset inks exclusively formulated with selected components in such a way as to both minimize odour and off-flavour, and potential migration of concern through the substrate or the set-off from the printed outer side to the food contact surface in the stack or the reel, having taken into account the purpose for which they have been designed. Consequently, these SIEGWERK products are tailor-made low-migration and low-odour sheetfed inks in accordance with the “EuPIA Customer information note regarding the use of sheetfed offset inks and varnishes for the manufacture of food packaging”³ (as substantiated by the Certificate “Tempo Nutripack” by Institut Kuhlmann of 30.09.2010). Note that set-off and migration are also dependent on the processing conditions and sufficient barrier properties of the final packaging.
3. TEMPO NUTRIPACK series inks and TEMPO NUTRIPACK Metallic Inks are manufactured in accordance with the EuPIA “*Good Manufacturing Practices for the Production of Packaging Inks formulated for use on the nonfood contact surfaces of food packaging and articles intended to come into contact with food (GMP)*”.

¹ Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on Materials and Articles intended to come into Contact with Food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC, OJEU L338 of 13.11.2004

² Ordinance on Materials and Articles, „Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände“ („Bedarfsgegenständeverordnung“), SR 817.023.21

³ www.eupia.org
04-2011

4. TEMPO NUTRIPACK series inks and TEMPO NUTRIPACK Metallic Inks are manufactured using only substances which are listed in Annex 1 (Lists 1 and 2) and Annex 6⁴ of the **Swiss Ordinance 817.023.21**.
5. Based on information retrieved from raw material suppliers, an ink layer printed with TEMPO NUTRIPACK series inks and TEMPO NUTRIPACK Metallic Inks will contain the following evaluated substances which are listed and/or restricted under the scope of the **Plastics Regulation (EU) No 10/2011**⁵ and/or the **Swiss Ordinance 817.023.21**, Annex 1 (Lists 1 and 2) and Annex 6, Parts A:

- a. Substances for which no Specific Migration Limit (SML, Qm) applies, thus only the potential contribution to exceeding the Overall Migration Limit (OML) needs consideration⁶ :

PM Ref-No	CAS-No	Name
54450	-	Fats and oils, from animal or vegetable food sources ⁷
31336	-	Acids, fatty (C8-C22) from animal or vegetable fats and oils, esters with alcohols, linear, aliphatic, monohydric, saturated, primary (C1-C22)

- b. Substances for which a SML applies⁶:

PM Ref-No	CAS-No	Name	Restriction (SML)	Restriction may be exceeded in the printed food packaging according to a worst-case calculation solely due to the contents present in the ink ⁸ (Y / N)
-	-	-	-	-

This information is provided to allow other members of the packaging chain to calculate levels of compliance in regard to the Plastics Regulation and Swiss Ordinance 817.023.21 Annex 1 (Lists 1 and 2) and Annex 6, Parts A.

⁴ 3rd edition: 1 February 2011, entry into force: 1 May 2011

⁵ Plastics Regulation (EU) No 10/2011 has no direct and legally enforceable effect on packaging made of other materials than plastics, therefore, with regard to the use of our products on them, this information is given to enable the printer to comply with industry standards which are oriented to said Plastics Regulation as a guideline.

⁶ SIEGWERK is prepared, on request of those parties involved in the compliance control and after the signature of a confidentiality agreement, to disclose the content (in % on ink as sold, or on dry matter of ink as sold) in case your risk assessment demonstrates that the potential transfer could exceed the restriction. With regard to the OML this could happen if the overall migration from other packaging material layers is already close to the limit. With regard to the SML this is likely to happen if the substance is marked with "Y". Where the mark is "N", this could happen in particular if the substance is part of printing inks/varnishes not covered by this declaration, and/or part of food contact materials used by you for the printed packaging (additive effects due to "dual use" of the same substance).

⁷ Substances which largely crosslink via the oxidative pathway into a polymeric network, thus are not likely to exist any longer in relevant migrant amounts in the final printed and dried layer.

⁸ Standard assumptions for the worst-case calculation (OML, SML): 2 g/m² solid ink film; 100 % of surface is covered with ink; 6 dm² substrate wraps 1 kg foodstuff ("EU-cube"); 100% transfer of the migrant into the foodstuff. The converter has to verify if these conditions represent an adequately stringent worst-case scenario for his application.

c. Substances of point a. and b. which fall under Art. 5a (Dual use substances)⁹:

PM Ref-No	CAS-No	Name	E No.
-	-	-	-

6. For substances which do not fall under the scope of the **Plastics Regulation (EU) No 10/2011**, and which are listed in the **Swiss Ordinance 817.023.21**, Annex 6, Parts B, migration testing demonstrates that in industrial condition the migration thresholds are met, as far as the ink layers printed with TEMPO NUTRIPACK series inks and TEMPO NUTRIPACK Metallic Inks are concerned¹⁰. These investigations were both performed by Siegwirk as well as by third parties, and are substantiated by the Certificate "Tempo Nutripack" by Institut Kuhlmann.
7. The verification of compliance of the finished printed article is due through assessments done by the printer and/or packer/filler on the final packaging¹¹. Because of the influence of other factors than TEMPO NUTRIPACK series inks and TEMPO NUTRIPACK Metallic Inks¹², the converter and the packer/filler should consider to obtain data on migration by a practical migration test of the individual printed packaging material and article in its finished state, taking into account normal and foreseeable conditions of use.
- To identify the potential migrants, SIEGWERK is prepared to disclose information in a confidential document to those parties specifically involved in the compliance control with appropriate expertise (the appropriate party is by default a migration testing lab recommended by SIEGWERK, which is able to reliably measure potential migrants from packaging printed with SIEGWERK products, see Appendix). To this end, where not yet existing, SIEGWERK is prepared to sign a confidentiality agreement.
8. The information contained in this document must be treated as confidential. It must not be transmitted to third parties without prior consent.

Disclaimer

The information contained herein is based upon data believed to be up-to-date and correct at the time of writing. It is provided to our customers (and/or Analytical Contractors) in order that they are able to comply with all applicable health and safety laws, regulations, and orders. In particular, customers are under an obligation to carry out a risk assessment under relevant Good Manufacturing Practices (GMP) in-line with EU food contact legislation and as a result take adequate risk management measures to protect food consumers.

Since the application and conditions of use are beyond our control the information provided does not represent a guarantee of any kind. The product's performance and its suitability for the customer's purpose depend on the particular conditions of use and the material being printed. We recommend that customers satisfy themselves that each product meets their requirements in all respects before commencing a print run.

⁹ Dual use under Regulation (EU) No 10/2011 and Directive 95/2/EC on food additives other than colours and sweeteners, and its amendments.

¹⁰ According to the applications conditions laid down in the Certificate by "Institut Kuhlmann", 30.09.2010.

¹¹ Frequently Asked Questions on the legal status of printing inks, coatings and varnishes for the non food contact surface of food packaging, EuPIA (www.eupia.org)

¹² Such as substrates, overprint varnishes, other inks. In particular, consideration of fountain solutions and cleaning agents is advised. Equally, other press-room influences, such as addition of non-specified ink additives and use of other ink products on the same press, should be checked.

There is no implied warranty of merchantability or fitness for purpose of the product or products described herein.

Customers are requested to refer to www.Siegwerk.com/productsafety: Customer Guidance: Printing Inks for Food Packaging.

Signed:



Dr. Sandro Leuenberger
Senior Manager
Global HSE + Sustainability

November 2011

Certificate

Date of issue: 30.09.2010
Certificate No.: Siegwerk 02-2010
Accreditation No.: DGA-PL-3184.00 (DIN EN ISO/IEC 17025:2005)
For Company: Siegwerk Druckfarben AG
Alfred-Keller-Str. 55
D-53721 Siegburg
Products: **Oleoresinous offset inks Series TEMPO NUTRIPACK**

The products manufactured by the Company mentioned above are printing inks which are intended for being applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles.

Regulation (EC) No 1935/2004¹ and the Swiss Ordinance 817.023.2² require that materials and articles which, in their finished state, are intended to be brought into contact with food or which are brought into contact with food, must not transfer any components to the packed food in quantities which could endanger human or animal health, or bring about an unacceptable change in the composition or deterioration in organoleptic properties.

Regulation (EC) No 2023/2006, sets out rules on Good Manufacturing Practice. It has an Annex inks applied to the non-food-contact surface of primary food packaging, referring to printing which states that they shall be formulated and/or applied in such a manner that substances from the printed surface are not transferred to the food-contact side: (a) through the substrate or (b) by set-off in the stack or the reel, in concentrations that lead to levels of the substance in the food which are not in line with the requirements of Article 3 of Regulation (EC) No 1935/2004.

Food packaging samples printed under industrial conditions with printing inks of the series TEMPO NUTRIPACK using representative cardboard substrates, which meet the criteria laid down in the EuPIA Guideline on Printing Inks applied to the non-food contact surface of packaging materials and articles of September 2009, Appendix 2, Chapter 3. "Preparation of samples for indicative migration testing", were analysed by Institut Kuhlmann GmbH using standardized migration type C cells under the migration conditions given in the analysis reports No. 5-3414/09-1 to 3-a and No. 5-3414/09-1 to 3-b (10 days, 40 °C; simulant modified polyphenylene oxide; packaging surface/food volume ratio 6 dm²/kg) and in the analysis reports No. 5-1500/10-1 to 3 (80 minutes, 220 °C; subsequently 10 days, 40 °C; simulant modified polyphenylene oxide; packaging surface/food volume ratio 6 dm²/kg) according to the test methods described in Appendix 2 of said EuPIA Guideline, and to the standards EN 1186 and EN 13130, for their migration behaviour in all conscience. For the high temperature application, Chapter 4.3.2.2 "Packages and articles for use at high temperature", was observed.

Institut Kuhlmann GmbH
Hedwig-Laudien-Ring 3
67071 Ludwigshafen
Tel +49 (0) 621-66 94 49-0
Fax +49 (0) 621-66 94 49-99

Geschäftsführer
Dr. rer. nat. Fritz Kuhlmann
Dr. rer. nat. Bernd Kuhlmann
Amtsger. Ludwigshafen, HRB 4188
Gerichtsstand: Ludwigshafen

Die Veröffentlichung und Vervielfältigung unserer Prüfberichte zu Werbezwecken sowie deren auszugsweise Verwendung bedürfen unserer schriftlichen Genehmigung. Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die Prüfgegenstände.

Durch die DAP Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen GmbH akkreditiertes Prüflaboratorium.
* Unterauftragsvergabe
** außerhalb des akkreditierten Bereichs



DAP-PL-3184.00

Certificate

The substances under examination, for which a migration potential has to be assumed, were vegetable oils and vegetable fatty acid esters, all listed in Directive 2002/72/EC³ and in Swiss Ordinance 817.023.21 (Annex 1 and Annex 6, Parts A) without restriction (evaluated, without Specific Migration Limit), and further non-evaluated migrants as well as theoretical heat degradation products (such as primary aromatic amines), as far as they were disclosed by SIEGWERK and are summarized in the analysis report(s) No. 5-3414/09-1 to 3-a and No. 5-3414/09-1 to 3-b, as well as No. 5-1500/10-1 to 3 of Institut Kuhlmann GmbH, dated 15.09.2009, 16.09.2009, 03.05.2010, 07.05.2010, 16.07.2010 and 08.09.2010, respectively.

The sophisticated analytical methods used (Measurement of the Overall Migration and of the Specific Migration, as well as screening for degradation products, using HRGC-MS) comply with the current scientific state-of-the-art to the time of examination.

The oleoresinous offset printing inks of the series TEMPO NUTRIPACK are marketable for enabling the downstream users the compliance with regulation (EC) No 1935/2004, Directive 2002/72/EC and its amendments and the Swiss Ordinance 817.023.2.

Thus, the above mentioned printing inks of Series TEMPO NUTRIPACK, in combination with substrates and processing conditions which are equivalent to those of the sample material submitted may be used safely for the printing of the exterior surface of primary packaging of materials for food. For intended use in the microwave respectively baking oven, only the individual basic inks identified as suitable in SIEGWERK's Technical Data Sheet (index 439/12 or newer) must be selected.

Provided that the products listed above are used according to the information given in the Technical Data Sheet and correctly processed, as the samples provided, and that the food packaging is designed in a way that there is no intended direct food contact with the print, we hereby confirm that they will allow compliance of the final product with the existing legal provisions applicable for packaging intended for uses which are represented by the migration conditions of the mentioned analysis report(s).

This certificate and the herein mentioned analysis report(s) are limited to the test samples and do not represent a generally applicable statement on the quality of the continuous production. Any change in the recipe, the raw materials or the production process of the above mentioned product can have an impact on the food contact compliance.

All these changes must be addressed to Institut Kuhlmann GmbH immediately, otherwise the certificate will expire automatically.

This certificate is valid as long as no major changes in the relevant regulations occur.

This declaration of compliance has a validity of 2 years.



Dr. rer. nat. Fritz Kuhlmann
Dipl.-chemist and
graduate food chemist

¹ Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on Materials and Articles intended to come into Contact with Food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC, OJEU L338 of 13.11.2004

² Ordinance on Materials and Articles, „Verordnung des EDI über Bedarfsgegenstände“ („Bedarfsgegenständeverordnung“), Status 1st January 2009, SR 817.023.21

³ Directive 2002/72/EC, relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, last amended by Directive 2002/39/EC; Provisional list of additives used in Plastics of 10.04.08 for which "a valid petition has been received by 31 December 2006", EFSA CEF Evaluation Reports, (including 24th list of substances, adopted on 17th June 2009). It lays down an overall migration limit (OML) of 60 mg/kg food or 10 mg/dm² of surface area. In addition specific migration limits (SML) or maximum contents in the material or article (QM) are set for certain individual substances.

8 Referências Bibliográficas

Anderson, W.A.C. and Castle, L., 2003. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. *Food Addit. Contam.* **20**, 607-618.

Aurela, B., Kulmala, H. and Söderhjelm, L., 1999. Phthalates in paper and board packaging and their migration into Tenax and sugar. *Food Addit. Contam.* **16**, 571-577.

Barros, H.D., 2010. Estudo da exposição do consumidor aos plastificantes ftalato e adipato de di-(2-etil-hexilo) adicionados a filmes de PVC, utilizados para acondicionamento de alimentos gordurosos. [Tese de Doutorado]. Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, Brasil.

Begley, T.H., Hsu, W., Noonan, G. and Diachenko, G., 2008. Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. *Food Additives & Contaminants: Part A* **25**, 384-390.

Boccacci Mariani, M., Chiacchierini, E. and Gesumundo, C., 1999. Potential migration of Diisopropyl naphthalenes from recycled paperboard packaging into dry foods. *Food Additives & Contaminants* **16**, 207-213.

Bornes, K., Sinclair, C.R. and Watson, D.H. (Eds), 2007. Chemical Migration and Food Contact Materials. Woodhead Publishing Limited, England.

Bradley, E.L., Stratton, J.S., Leak, J., Lister, L. and Castle, L., 2013. Printing ink compounds in foods: UK survey results. *Food Additives & Contaminants: Part B* **6**, 73-83.

CEPI. 2010. Industry Guideline. For the compliance of paper and board materials and articles for food contact. European paper and board food packaging chain: CEFIC (suppliers of chemicals) CEPI (paper and board manufacturers) CITPA (paper and board converters) FPE (paper and board multilayer manufacturers).

CSM, 2013. HACCP - Fluxogramas Genéricos; Linha de Pastelaria. CSM Iberia - Departamento da Qualidade. Santo Tirso.

DIN EN 14338 (2004). DIN - Adopted European Standard. Paper and board intended to come into contact with foodstuffs - Conditions for determination of migration from paper and board using modified polyphenylene oxide (MPPO) as a simulant. Germany.

Escabasse, J.Y. and Ottenio, D., 2002. Food-contact paper and board based on recycled fibres: regulatory aspects--new rules and guidelines. *Food Additives & Contaminants* **19**, 79-92.

EuPIA. 2011. Guidelines on printing inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles.

Kjellgren, H., 2005. Barrier properties of greaseproof. [Licenciate Thesis]. Karlstad University, Division for Chemistry Department of Chemical Engineering. Karlstad, Sweden.

Ordinance of the FDHA on articles and materials (SR 817.023.21). Swiss Federal Office of Public Health (FOPH) e EuPIA.

Ottenio, D., Escabosse, J. and Podd, B., 2004. Packaging Materials. 6 - Paper and Board for food packaging applications. ILSI Europe. Brussels, Belgium.

Pastorelli, S., Sanches-Silva, A., Cruz, J.M., Simoneau, C. & Losada, P.P., 2008. Study of the migration of benzophenone from printed paperboard packages to cakes through different plastic films. *European Food Research and Technology* **227**, 1585-1590.

Poças, F. and Moreira, R., 2003. Segurança Alimentar e Embalagem. CINATE - Serviço de Embalagem, ESB-UCP. Serviços de Edição da ESB-UCP. Porto, Portugal.

Regulamento (CE) nº 1935/2004 de 27 de Outubro de 2004 relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos. Jornal Oficial da União Europeia, L338, 4-17.

Regulamento (CE) nº 2023/2006 de 22 de Dezembro de 2006 relativo às boas práticas de fabrico de materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos. Jornal Oficial da União Europeia, L384, 75-78.

Resolution AP (2005)2 on Council of Europe, 14 September 2005. Packaging inks applied to the non-food contact surface of food packaging materials and articles intended to contact with foodstuffs.

Richter, T., Gude, T. and Simat, T., 2009. Migration of novel offset printing inks from cardboard packaging into food. *Food Additives & Contaminants*. Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment **26**, 1574-1580.

Stark, A., 2011. Migration of printing inks into foodstuffs. Huber Group. Germany.

Sturaro, A., Parvoli, G., Rella, R. and Doretto, L., 1995. Hydrogenated terphenyl contaminants in recycled paper. *Chemosphere* **30**, 687-694

Sutter, J., Dudler, V. and Meuwly, R., 2011. Packaging Materials. 8 - Printing inks for food packaging composition and properties of printing inks. ILSI Europe. Brussels, Belgium.