

## **MIGRACIÓN DE BISFENOL A Y BISFENOL A DIGLICIDIL ÉTER EN LA INTERACCIÓN DE SIMULANTES ACUOSOS CON ENVASES DE HOJALATA**

*Soledad Bolumen<sup>1\*</sup>, Herlinda Soto - Valdez<sup>2</sup>, Elizabeth Peralta<sup>2</sup>, José Luis Rodríguez<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia*

*Carretera al Guatao, km 3 1/2.C.P. 19200, La Habana, Cuba*

*E-mail: soledad@iiaa.edu.cu*

*<sup>2</sup> Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo. CIAD. Hermosillo. México*

### **RESUMEN**

El objetivo del trabajo consistió en evaluar la migración específica de ambos compuestos. Para ello se utilizaron simulantes acuosos y dos espesores de película sobre la superficie de los envases metálicos. Las determinaciones de BFA y BADGE se realizaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). En las dos variantes de envase estudiadas, el BFA, en los simulantes, agua y ácido acético, cumple con el límite permisible por las legislaciones internacionales, que es de 3 mg/kg. Para el BADGE, el límite máximo establecido es de 1 mg/kg, encontrándose en ambos simulantes contenidos inferiores. Se comprobó la presencia de ambos componentes, por lo que se sugiere mantener su control como medida de la seguridad de los alimentos.

**Palabras clave:** hojalata, lacas, bisfenol A, bisfenol A diglicidil éter

### **ABSTRACT**

**Migration of bisphenol A and bisphenol A diglicidil eter by the interaction of aqueous simulants with cans**

In this report the specific migration of the two compounds was evaluated, aqueous simulants and two thickness of lacquered layer in cans were employed. Liquid chromatography of high performance was used in the determinations. As results, for the two cans, in water and acetic acid solution, the concentration of BFA fulfilled with the international standards, < 3 mg/kg, and also for BADGE concentrations, in this case, < 1 mg/kg. It was proved the presence of both components into simulants. This fact suggests maintaining a systematic control in order to guarantee the food security.

**Keywords:** cans, lacquers, bisphenol A, bisphenol A diglicidil eter

### **INTRODUCCIÓN**

Los envases de hojalata y aluminio, han sido los materiales metálicos de mayor consumo, por su cierre hermético, alto vacío, incluyendo su resistencia mecánica, baja toxicidad, alta barrera a gases, humedad, luz y capacidad para resistir altas temperaturas. Poseen además excelente superficie para el laqueado y la decoración (1).

Los envases metálicos para entrar en contacto con los alimentos, requieren en su mayoría ser laqueados, siendo las lacas epoxifenólicas las de mayor uso; llegando a ser consideradas como lacas universales; debido fun-

---

**\*Soledad Mercedes Bolumen Martí:** Ingeniera Química (ISPJAE, 1975), Investigador Titular. Master en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (IFAL, 1998). Jefe de Departamento de Envases y Embalajes. Sus principales líneas de trabajo son los envases y embalajes para alimentos. Asesorías y dictámenes técnicos. Desarrollo de trabajo docente de nivel medio y superior, pre y post grado, cursos, tutoría de Tesis. Es miembro del consejo científico del área. Profesor Coordinador de la Especialidad de Envases y Embalajes para Alimentos. Miembro del Comité Académico de las Maestrías de Ciencia y Tecnología de los Alimentos y de la Maestría de Corrosión de Materiales Metálicos.

damentalmente a sus características favorables en cuanto a adherencia, flexibilidad, resistencia química y buen comportamiento sobre diferentes superficies metálicas. Estas propiedades están asociadas a sus características termocurables, con reticulaciones tridimensionales debido a enlaces covalentes entre todos los átomos. Por sus ventajas en cuanto a propiedades de alta flexibilidad y adhesión, pueden ser usadas ampliamente para tapas, cierres metálicos, tapas corona y estampados de la superficie. Además, son ampliamente utilizadas, para una protección efectiva de la costura lateral de los envases electrosoldados, con el propósito de cubrir esta área, disminuyendo la posibilidad de formación de pilas galvánicas como consecuencia de la disolución de metales del envase al alimento (2, 3).

Las resinas tipo epoxídicas se obtienen industrialmente reaccionando Bisfenol A (BFA) con Epiclorhidrina para dar Bisfenol A- diglicidil éter (BADGE). Si la reacción no se lleva a cabo estequiométricamente o si el proceso de curado de las resinas no es el adecuado, estas pueden convertirse en una fuente de contaminación por BFA y BADGE, compuestos que son estrictamente regulados en diferentes países. La toxicidad de BFA, es causada por la actividad estrogénica que se le ha descubierto y sus degenerativos efectos evolutivos observados en animales; BADGE por su parte provoca sensibilización de tejidos superficiales (4, 5). Prácticamente la mayoría de los alimentos enlatados son esterilizados después de envasados. Cuando los polímeros son expuestos a altas temperaturas, los monómeros residuales, disolventes y aditivos presentes en él, pueden migrar hacia el alimento; ya que se crean condiciones favorables para ello.

El objetivo del presente trabajo consistió en evaluar la migración específica de BFA y BADGE en simulantes acuosos en contacto con envases de hojalata recubiertos con dos espesores de película de laca epoxifenólica.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para el desarrollo de los experimentos, se fabricaron envases de 0,5 kg (73 x 117 mm), electrosoldados, producidos a partir de hojalata electrolítica diferencial, de 5,6/8,4 g/m<sup>2</sup> de recubrimiento de estaño, revestidos anteriormente con laca epoxifenólica.

Los envases con dos espesores de película de laca, fueron clasificados como: Variante I (2 a 3 g/m<sup>2</sup> de peso de película de laca) y Variante II (5 a 6 g/m<sup>2</sup> de peso de película de laca).

De dos producciones de cada variante, se tomaron aleatoriamente los envases para el desarrollo de los diferentes análisis, según la norma cubana (6), realizándose tres réplicas para cada experimento.

Primeramente se determinó el peso promedio de película de laca aplicada en las muestras de cada variante, según el procedimiento establecido (7).

Para la evaluación de la migración específica de Bisfenol A (BFA) y Bisfenol A Diglicidil éter (BADGE), los envases fueron llenados hasta la altura normal, con agua destilada y con ácido acético al 3 %, simulantes establecidos en normas internacionales para los ensayos de migración específica (8, 9) se preparó una cantidad de muestras de acuerdo al diseño por tipo de envase.

Los envases conteniendo las soluciones fueron colocados en un baño a ebullición durante 30 minutos. Para la concentración de los extractos se utilizó un evaporador rotatorio Brikman Buchi 461. Los residuos fueron posteriormente arrastrados con 2 mL de acetonitrilo y colocados en los viales correspondientes para la posterior inyección de la muestra al cromatógrafo.

Las determinaciones de BFA y BADGE se hicieron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), Varian 9012, equipado con detector de fluorescencia 9075 y columna de 15 cm x 5 mm i.d. Micropak C18 M C H-5-N-CAP (Varian) (10, 11). Cada muestra se evaluó por duplicado y de forma independiente.

Se obtuvieron los cromatogramas y se identificaron los picos que corresponden a los compuestos estudiados, se calcularon las áreas y la concentración en g/ml fue calculada de la curva de calibración de cada uno de los compuestos. El límite de detección del equipo para BFA es 0,020 g/mL y para BADGE 0,025 g/mL.

Los resultados fueron evaluados estadísticamente mediante el cálculo de la media y la desviación estándar.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados para el peso de película de laca, para la variante I y II, fueron 2,346 g/m<sup>2</sup> y 5,690 respectivamente; lo que se corresponde con lo esperado ya que se encuentran ambos valores dentro de las tolerancias permisibles para el desarrollo de este trabajo, permitiendo contar con dos niveles en el experimento.

La Tabla 1, presenta los resultados con la utilización como simulantes agua y ácido acético, para la determinación de la migración específica del Bisfenol A en las dos variantes de envase referidas al peso de película de laca aplicado. Se encontró que para el simulante agua, en ambos envases (Variantes I y II) cumplen con el límite permisible por las legislaciones internacionales, que es de 3 mg/kg. Para el simulante ácido acético al 3 %, aunque igualmente están por debajo del límite, son mayores en magnitud con relación al simulante agua, lo que pudiera estar asociado a la acción del ácido sobre los grupos epoxi que forman parte de la estructura molecular del recubrimiento. Resultados similares han sido obtenidos con latas mexicanas (11). Puede observarse también que a mayor peso de película de laca aplicada, mayor fue la migración específica del Bisfenol A.

**Tabla 1. Resultados de la migración específica del Bisfenol A. Envases de 0,5 kg, con 2 a 3 g/m<sup>2</sup> y 5 a 6 g/m<sup>2</sup> de peso de película de laca**

Simulante	Muestras	mg/kg 10 <sup>-3</sup>
Agua	5 a 6 g/m <sup>2</sup>	
	Media	0,53
	Desviación	0,05
	2 a 3 g/m <sup>2</sup>	
	Media	0,44
	Desviación	0,09
Acido acético al 3%	5 a 6 g/m <sup>2</sup>	
	Media	1,08
	Desviación	0,08
	2 a 3 g/m <sup>2</sup>	
	Media	0,68
	Desviación	0,02

Con relación al BADGE, Tabla 2, el límite máximo establecido es de 1 mg/kg. Se encontró en ambos simulantes contenidos muy por debajo de este límite. Sin embargo, se aprecia para el simulante agua las concentraciones mayores. Este comportamiento pudiera atribuirse a la posible hidrólisis del BADGE, ya que se ha estudiado por otros autores, que en determinadas condiciones pudieran interferir la migración de estos compuestos, los que no fueron posibles separar en el cromatograma obtenido con la técnica de análisis empleada en este estudio (11, 12).

**Tabla 2. Resultados de la migración específica del BADGE. Muestras de envases de 0,5 kg, con 5 a 6 g/m<sup>2</sup> y 2 a 3 g/m<sup>2</sup> de peso de película de laca**

Simulante	Muestras	mg/kg 10 <sup>-3</sup>
Agua	5 a 6 g/m <sup>2</sup>	
	Media	4,9
	Desviación	0,2
	2 a 3 g/m <sup>2</sup>	
	Media	4,6
	Desviación	1,2
Acido acético al 3%	5 a 6 g/m <sup>2</sup>	
	Media	0,32
	Desviación	0,05
	2 a 3 g/m <sup>2</sup>	
	Media	0,46
	Desviación	0,01

En las Tablas 3 y 4 se presentan los resultados del análisis estadístico; lo que corrobora la incidencia del peso de película de laca aplicada sobre la superficie de la hojalata, en la migración de los compuestos analizados. Se encontró diferencias significativas en todos los medios simulados en cuanto al peso de película de laca, tanto para el Bisfenol A como para el Bisfenol A Diglicidil eter, para  $p \leq 0,05$ .

**Tabla 3. Resultados para el simulante agua**

Variante	Bisfenol A mg/kg 10 <sup>-3</sup>	BADGE mg/kg 10 <sup>-3</sup>
5 a 6 g/m <sup>2</sup>	0,52* (0,05)	4,9* (0,2)
2 a 3 g/m <sup>2</sup>	0,44 (0,09)	4,6 (1,25)

\* diferencia significativa para  $p \leq 0.05$

**Tabla 4. Resultados para el simulante ácido acético al 3 %**

Variante	Bisfenol A mg/ka 10 <sup>-3</sup>	BADGE mg/ka 10 <sup>-3</sup>
5-6 g/m <sup>2</sup>	1,08* (0,08)	0,32* (0,05)
2-3 g/m <sup>2</sup>	0,68 (0,02)	0,46 (0,01)

\* diferencia significativa para  $p \leq 0.05$

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, indican la presencia de los compuestos estudiados, provenientes de los envases laqueados, que aunque en concentraciones por debajo de los límites establecidos por las legislaciones, han

migrado del envase al simulante, lo que sugiere mantener un control sobre ambos como medida de la seguridad de los alimentos.

## REFERENCIAS

1. Tondella, S. (2000). Curso Evaluación de la Calidad de Envases Metálicos para Alimentos y Bebidas. IIIA/ITAL. La Habana.
2. Murphy, T. P. (2000) Uhlig's Corrosion Handbook. (2th ed.) R. Winston Revie. John Wiley & Sons (Ed.). New York, p. 858.
3. Soto, H.; Ariosti, A.; Bolumen, S. (2003). Migración de recubrimientos internos de envases metálicos, en Catalá, R.; Gavara, R. (Eds.) "Migración de Componentes y residuos de envases en contacto con alimentos. Instituto de Agroquímica y Tecnología de los Alimentos. CSIC. España. 297- 317.
4. Soto, H. y Bolumen, S. (2003). Énfasis Packaging. (México). (2). marzo - abril, 20 - 24.
5. Newbold, R. R., Jefferson, W., N. Padilla-Banks, E. (2009). Prenatal exposure to Bisphenol A at environmentally-relevant doses adversely affects the murine female reproductive tract later in life. *Environmental Health Perspectives*. doi: 10.1289/ehp.0800045 (available at <http://dx.doi.org/>). Online 15 January.
6. NC ISO 2859 (todas sus partes). Procedimiento de muestreo para la inspección por atributos. Cuba. 2002.
7. NRIAL 425. "Envases y embalajes: Recubrimientos orgánicos. Métodos de ensayos". Cuba. 1994.
8. Reglamento (UE) No 1282/2011 de la Comisión de 28 de noviembre de 2011. Sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con los alimentos.
9. Resolución - RDC No 56, de 16 de noviembre de 2012. Disposiciones sobre la lista positiva de monómeros, otras sustancias iniciadoras y polímeros autorizados para la elaboración de embalajes y equipamientos plásticos en contacto con alimentos. MERCOSUR.
10. Munguía, M., Soto, H. (2000). Proyecto de Tesis para la opción del título de Maestro en Ciencias. Primera presentación. CIAD. Hermosillo. México.