

## MATERIALES DE USO ENOLÓGICO- PARTE 1: READECUACIÓN DE FORMULACIONES PARA EL REEMPLAZO DE FTALATOS

Pujato, L., De Rosa, G., Fernández, V., Fernández, M. R., Fernández, G.

**INTI Plásticos**  
gpfernan@inti.gob.ar

### **INTRODUCCION**

Los ftalatos son sustancias muy utilizadas como plastificantes en una gran variedad de productos poliméricos. Están clasificados como tóxicos para la reproducción (1), y su uso en materiales plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos está regulado en las distintas legislaciones nacionales e internacionales (2)(3)(4). En MERCOSUR y Europa se permite el uso de algunos ftalatos, pero se establece para los mismos un límite máximo de migración específica (LME).

En el año 2013 las autoridades sanitarias de la República Popular de China detectaron ftalatos en vinos de importación y bebidas espirituosas en niveles superiores al LME (5), lo que disparó un alerta mundial. En junio de ese año el Instituto Nacional de Vitivinicultura (INV) publica la **Resolución C.26/13** (6), donde establece medidas precautorias para bajar el riesgo de contaminación en vinos argentinos y otras bebidas alcohólicas. En la misma se establece una revisión completa de los productos poliméricos de uso enológico utilizados en las distintas etapas de producción y envasado de bebidas alcohólicas, indicando como laboratorio de referencia a INTI-Plásticos.

### **OBJETIVO**

El objetivo de la parte 1 del trabajo consistió en definir acciones para disminuir el riesgo de contaminación con ftalatos en bebidas alcohólicas, evaluando cuáles son los materiales críticos a considerar y brindar asesoramiento técnico y analítico a las empresas, a fin de readecuar las formulaciones de productos y materias primas para que cumplan con lo establecido en la **Res. C.26/13** del INV.

### **DESCRIPCIÓN**

Desde principios de la década del 80, INTI Plásticos es laboratorio de referencia del INV, realizando los estudios de aptitud sanitaria de materiales destinados a entrar en contacto con productos enológicos a lo largo de toda la cadena de elaboración, envasado y distribución.

En la industria vitivinícola los ftalatos suelen encontrarse en recubrimientos sintéticos (resinas epoxi), tintas, guarniciones de tapas, envases, tapones sintéticos y naturales impresos, tapones aglomerados, mangueras bodegueras, resinas poliésteres, etc. Debido a la problemática planteada, el INV en su

resolución solicitó la adecuación y actualización de las formulaciones de estos productos a fin de cumplir con las reglamentaciones vigentes (2)(3)(4)(7).

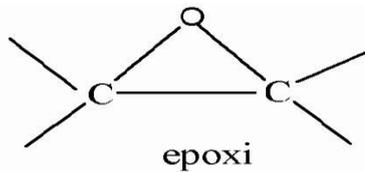
En este marco INTI Plásticos trabajó en conjunto con el INV realizando reuniones técnicas. Además se dictó un Seminario Técnico en la ciudad de Mendoza (sede central del INV), en junio del 2013, organizado conjuntamente por ambas instituciones. En el mismo participaron todas las partes interesadas en esta problemática (fabricantes de insumos, bodegueros y representantes de distintas sedes del INV), donde se informó sobre fenómenos de interacción envase-producto, legislación vigente y posteriormente se debatió sobre la problemática. Todas estas acciones tuvieron como finalidad definir los materiales críticos en la evaluación de riesgo de contaminación con ftalatos en bebidas alcohólicas.



**Figura 1: materiales en contacto con productos enológicos**

Tal como se determinó en la Parte 2 del presente trabajo, las formulaciones de resinas epoxi para vasijas vinarias existentes en el mercado argentino al 2013 contenían mayoritariamente di-butil-ftalato (DBP) como plastificante o diluyente. El DBP es un ftalato permitido como aditivo pero tiene un LME=0,3mg/kg, cinco veces más bajo que otros ftalatos permitidos como, por ejemplo, el di-etil-hexil-ftalato (DEHP) con un LME=1,5 mg/kg. Se consideró a las resinas epoxi como materiales críticos (acorde con Chatonnet et al. (8)), debido al prolongado tiempo de contacto de los productos enológicos con las mismas, y a que los ftalatos son muy solubles en alcohol etílico. Se consideró que las resinas epoxi debían formularse libres de ftalatos para minimizar riesgos de sobrepasar los límites de migración específica establecidos para los ftalatos en simulantes, y en el producto final, y evitar así los costos adicionales de su descarte. Las resinas epoxi son polímeros termorrígidos resultantes de una reacción entre una resina

con grupo epoxi (generalmente derivadas de la reacción de bisfenol A y epiclorhidrina) (componente A) y un endurecedor o entrecruzante generalmente de tipo poliamina (componente B). Siempre son productos de dos componentes que sólo reaccionan cuando se mezclan en proporciones estequiométricas.



**Figura 2: grupo epoxi**

Estas resinas se utilizan en la industria vitivinícola como revestimiento interior de vasijas vinarias destinadas a contener mosto o vino a granel. Las resinas epoxi a base de Bisfenol A y epiclorhidrina son frágiles y de baja capacidad de deformación debido a los anillos aromáticos provenientes del Bisfenol A que le otorgan rigidez e inmovilidad a las cadenas poliméricas. Estas características hacen que sea necesario agregar en las formulaciones agentes flexibilizantes o plastificantes, como los ftalatos, ya que por su bajo peso molecular interactúan con segmentos de la cadena polimérica, otorgándoles mayor movilidad, reduciendo la interacción polímero-polímero, produciendo una masa más fácilmente deformable y blanda. Los ftalatos también pueden estar presentes como diluyentes de entrecruzantes (9).

#### **Metodología para la verificación del cumplimiento de la Res. 26/13:**

1-Se verifica que todos los componentes de la formulación, declarados bajo confidencialidad a INTI-Plásticos por fabricantes y proveedores, estén incluidos en las listas positivas de polímeros y aditivos, inclusive los minoritarios. De ser necesario se realiza el acompañamiento técnico a los formuladores de resinas epoxi con el fin de reemplazar los ftalatos y las sustancias no incluidas en la legislación por otros compuestos de igual función tecnológica. Se listan las sustancias con restricciones toxicológicas para su posterior ensayo.

2-Se verifica la composición de componentes mayoritarios declarados, utilizando principalmente espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

3- Se verifica el contenido de ftalatos  $\leq 0,1\%/m/m$  (10) como se describe en la parte 2 del presente trabajo. 4- Se realizan los ensayos de migración total, migración específica de metales pesados, monómeros y aditivos sobre la resina curada, según legislación MERCOSUR (11).

## **RESULTADOS**

Se acompañó a diferentes empresas (en total 12) en la adecuación de las formulaciones y el reemplazo de los ftalatos por otras sustancias de similar función tecnológica, autorizadas por las reglamentaciones vigentes. Se realizaron los estudios de aptitud sanitaria de las nuevas formulaciones para la posterior aprobación por parte del INV. Se brindó asesoramiento técnico a todos los sectores involucrados.

Se concluyeron completamente los estudios para 5 empresas, y se está en proceso de completar los mismos para 3 empresas más, con resultados hasta el momento satisfactorios. En todos los casos las resinas reformuladas como "libres de ftalatos" no presentaron niveles detectables según los resultados detallados en la parte 2 del presente trabajo.

Las 7 empresas restantes se encuentran en proceso de readecuación de sus formulaciones.

## **CONCLUSIONES**

En este momento se cuenta con 5 resinas epoxi libres de ftalatos que cumplen la legislación vigente para contacto con alimentos y están en proceso de completarse 3 más.

La industria vitivinícola cuenta actualmente con productos adecuados que garantizan que las bebidas alcohólicas no contengan ftalatos en niveles superiores a los permitidos. La efectividad de las acciones tomadas podrán medirse cuando se evalúen las nuevas partidas de vino elaboradas.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- (1) Reglamento (CE) N° 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo sobre registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH).
- (2) MERCOSUR/GMC/RES. N° 32/07. Reglamento Técnico Mercosur sobre "Lista Positiva de Aditivos para Materiales Plásticos Destinados a la Elaboración de Envases y Equipamientos en Contacto con Alimentos"
- (3) Reglamento (UE) N° 10/2011 de la Comisión sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos.
- (4) FDA 21 CFR Food Ingredients and Packaging.
- (5) People's Republic of China, Ministry of Health. (2008). Standard GB9685-2008 - Hygienic Standards for uses of Additives in Food Containers and Packaging Material.
- (6) INV Res. C.26/13.
- (7) MERCOSUR/GMC/RES. N° 02/12. Reglamento Técnico Mercosur sobre lista positiva de monómeros, otras sustancias de partida y polímeros autorizados para la elaboración de envases y equipamientos plásticos en contacto con alimentos.
- (8) Chatonnet, P., et al (2014). Contamination of wines and spirits by phthalates: types of contaminants present, contamination sources and means of prevention [versión electrónica] Food Additives & Contaminants: Part A, DOI: 10.1080/19440049/2014.941947.
- (9) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 6, Emulsion Polymerization to Fibers, Manufacture, 2nd Edition H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz (Eds) (pp. 322-382). ISBN: 0-471-80050-3.
- (10) Resolución 583/2008 del Ministerio de Salud de la Nación sobre ftalatos en artículos de puericultura y juguetes fabricados con material plastificado.
- (11) MERCOSUR/GMC/RES. N° 32/10. Reglamento Técnico Mercosur sobre migración en materiales, envases y equipamientos plásticos destinados a estar en contacto con alimentos. MERCOSUR/GMC/RES. N° 15/10. Reglamento Técnico Mercosur sobre colorantes en envases y equipamientos plásticos destinados a estar en contacto con alimentos.