

OCORRÊNCIA DE BENZOFENONA E SEUS DERIVADOS EM POLPAS DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea Mart.*) INDUSTRIALIZADAS.

Palavras-Chave: [método analítico], [benzofenonas], [açai]

Autores:

Marina Rezende Scursioni [UNICAMP]

Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy [UNICAMP]

M.Sc Luis Eduardo Silva Nascimento [UNICAMP]

INTRODUÇÃO:

O açaí é um fruto nativo da Bacia Amazônica cultivado há milênios pelos índios. (KANG *et al*, 2011) (OLIVEIRA *et al*, 2018). Além de mostrar-se um alimento de alta atividade antioxidante, é altamente calórico e sua composição de nutrientes pode ser comparada à do leite materno. O fruto possui um importante valor socioeconômico para a região, sendo consumido localmente, em demais estados brasileiros e exportado para diversos países (especialmente na forma de polpa, que possui maior valor agregado). Da planta, ainda é possível extrair o palmito de forma sustentável, já que esta não perece com a sua colheita. (OLIVEIRA *et al*, 2018).



Figura 1- *Euterpe Oleracea Mart.*, um dos três tipos de palmeira produtoras de açaí.

(https://www.researchgate.net/figure/Euterpe-oleracea-Mart_fig1_272735412)

Atrasos no processamento do fruto, ou sua má conservação, podem causar a descoloração bem como perda da concentração natural, pela degradação de suas antocianinas. (OLIVEIRA *et al*, 2018). Outro problema é a migração de benzofenona e seus derivados da embalagem para a polpa, preocupante pela toxicidade de benzofenonas artificiais.

Benzofenonas são cetonas aromáticas, presentes em cosméticos, embalagens, produtos de higiene pessoal, dentre outros. (GALINDO *et al*, 2020) (BERMAN *et al*, 2020). Estudos quanto a sua extração de alimentos, simulantes e água foram analisados (ZIEMBLIŃSKA-BERNART *et al*, 2019) (TSAI *et al*, 2014), existindo também uma grande pesquisa da migração de benzofenonas para alimentos e simulantes (ELIZALDE *et al*, 2019).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E METODOLOGIA:

Como forma de apresentar dados, ainda que por meio de revisão bibliográfica, foi realizada uma revisão dos métodos de extração e clean-up para os compostos de benzofenona e seus derivados, e métodos de determinação analítica. Vale notar que não há uma grande disponibilidade de artigos que analisem benzofenonas diretamente em matrizes alimentícias.

De forma facilitar a compreensão, o quadro abaixo traz as abreviações adotadas para a benzofenona e para alguns de seus derivados.

Abreviação	Composto
BP	Benzofenona
BP-1	2,4-di-hidroxibenzofenona
BP-2	2,2',4,4'-tetra-hidroxi-benzofenona
BP-3	2-hidroxi-4-metoxibenzofenona
H-BP	4-hidroxibenzofenona
BP-8	2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona
BP-12	2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona
EtBP	3-etilbenzofenona
AcBP	3-acetilbenzofenona
iPrBP	3-i-propilbenzofenona
BP-d ₅	Benzofenona-2,3,4,5,6-d ₅
HM-BP-d ₅	2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-2',3',4',5',6'-d ₅
4-MBP	4-methylbenzophenone
DEAB	4,4' -bis(diethylamino)benzophenone
MK	4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone
4-PBZ	4-phenylbenzophenone
BP-1-D ₅	2,4-dihydroxybenzophenone-D ₅
BP-3-D ₅	2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-D ₅

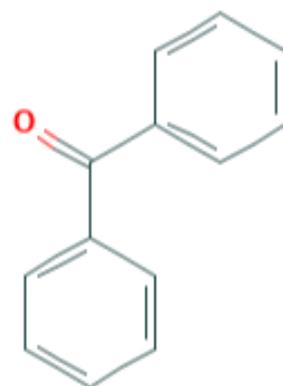


Figura 2 – Estrutura bidimensional da benzofenona. (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzophenone#section=Structures>)

Quadro 1 – Compostos e suas abreviações correspondentes. (Autoria Própria)

São poucos os trabalhos que envolvem a análise de benzofenonas em matrizes alimentícias; a pesquisa focou em métodos de extração e clean-up de BPs, bem como métodos de determinação analítica. O quadro abaixo apresenta as pesquisas analisadas:

Amostra	Compostos	Preparação da Amostra		Método Analítico	Referência
		Extração	Clean-up		
Água	BP-1, BP-2, BP-3	Rápida microextração local líquido-líquido dispersiva	-	UPLC-PDA	ZIEMBLIŃSKA-BERNART <i>et al.</i> (2019)
Fórmulas infantis	BP, BP-1, BP-3, BP-8, BP-12	Partição à temperatura baixa (LTP)	Extração de fase sólida dispersiva (dSPE)	HPLC-DAD	GALINDO <i>et al.</i> (2020)
Água	BP, H-BP, BP-1, BP-3, BP-8, EtBP, AcBP, iPrBP, BP-d ₅ , HM-BP-d ₅	Extração assistida por microondas	Extração em fase sólida (SPE)	GC-MS	KOTNIK <i>et al.</i> (2014)

Peixes (badejo, tilápia, bacalhau e salmão)	BP-1, BP-3, BP-8	Dispersão de matriz de fase sólida (MSPD)	SPE	GC-MS/MS	TSAI <i>et al.</i> (2014)
Óleo de palma	BP, 4-MBP	Extração líquido-líquido	-	GC-MS	NAZIRUDDI N <i>et al.</i> (2021)
Café	BP	Extração sorptiva com barra de agitação (SBSE)	SPE	GC-MS	VALVERDE-SOM <i>et al.</i> (2021)
Simulantes de alimentos	4,4' - Difluorobenzophenone Dihydroxybenzophenone	QuEChERS	d-SPE	UPLC-MS/MS	TSOCHATZI S <i>et al.</i> (2021)
Simulantes de alimentos	BP, DEAB, MK, 4-MBP, 4-PBZ	Extração sólido-líquido	SPE	LC-MS/MS	BLANCO-ZUBIAGUIRE <i>et al.</i> (2020)
Frutos do mar	BP-1, BP-2, BP-3, BP-1-D ₅ , BP-3-D ₅	PLE, UAE e Extração Soxhlet	SPE	LC-QqLIT-MS/MS	HAN <i>et al.</i> (2016)

Quadro 2 – Resumo de artigos distintos que tratam de extração e análise de benzofenona e seus derivados.

A metodologia que foi utilizada foi extraída de GALINDO *et al.* (2020), e validada previamente em nosso laboratório. Um HPLC-DAD foi o instrumento utilizado para avaliar a incidência de BPs, sendo a separação feita por meio de uma coluna ACE C18 a uma vazão de 1 mL/min, operando a 40°C.

Inicialmente, havia 40% de solvente A (água) e 60% de solvente B (acetonitrila) como fase móvel; ao final de 5 minutos, a concentração do solvente B aumentou linearmente. Em 17 minutos, o sistema retornou à posição inicial, até os 20 minutos. As BPs foram monitoradas pelos detectores de arranjo de diodos, avaliando-se os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) na matriz alimentícia.

Assim, por meio da metodologia acima descrita, foram obtidos os limites de detecção, igual a 1 mg/kg e o de quantificação, equivalente a 2,5 mg/kg. Em decorrência da pandemia de COVID 19, e a consequente suspensão das atividades presenciais na FEA-UNICAMP, a validação intralaboratorial não pôde ser concluída. Assim, a pesquisa e revisão bibliográfica foi feita para suprir a necessidade de relatório científico.

CONCLUSÕES:

Por meio da presente pesquisa, fica esclarecido que a benzofenona e derivados são contaminantes químicos prejudiciais, não apenas aos seres humanos, como ao meio ambiente. Tais compostos estão presentes em diversos cosméticos, e há também muitos estudos envolvendo a migração aos alimentos, sendo poucos os que trazem a pesquisa para a própria matriz alimentícia. A investigação científica deve manter-se presente e constante, produzindo novos estudos nesse campo.

BIBLIOGRAFIA

- BERMAN, Tamar; BARNETT-ITZHAKI, Zohar. Prioritised substance group: **UV filters (benzophenones)**, 2020. Disponível em: <https://www.hbm4eu.eu/the-substances/benzophenones/>.
- BLANCO-ZUBIAGUIRRE, L. *et al.* Migration of photoinitiators, phthalates and plasticizers from paper and cardboard materials into different simulants and foodstuffs. **Food Chemistry** (244), Espanha, p. 0308-8146, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128597>.
- BUSSMANN, R. W. Research Gate, **Facing global markets - Usage changes in Western Amazonian plants: The example of Euterpe precatoria Mart. and E. oleracea Mart.** 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Euterpe-oleracea-Mart_fig1_272735412.
- ELIZALDE, M.P. *et al.* Interpretation of the migration of benzophenone type photoinitiators into different food simulants and foodstuffs in terms of the physicochemical properties of the migrants. **Food Packaging And Shelf Life** (24), Espanha, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100444>.
- GALINDO, Marcella Vitoria; OLIVEIRA, Wellington da Silva; GODOY, Helena Teixeira. Multivariate optimization of low-temperature cleanup followed by dispersive solid-phase extraction for detection of Bisphenol A and benzophenones in infant formula. **Journal Of Chromatography A** (1635), Campinas, 2021. Department Of Food Science, School Of Food Engineering, University Of Campinas, Brazil. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.chroma.2020.461757>.
- HAN, Chao *et al.* Determination of four paraben-type preservatives and three benzophenone-type ultraviolet light filters in seafoods by LC-QqLIT-MS/MS. **Food Chemistry** (194), Wenzhou, China, p. 0308-8146, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.093>.
- KANG, Jie *et al.* Bioactivities of açai (Euterpe precatoria Mart.) fruit pulp, superior antioxidant and anti-inflammatory properties to Euterpe oleracea Mart. **Food Chemistry** (133), USA, p. 671-677, 2011. Disponível em: <https://doi:10.1016/j.foodchem.2012.01.048>.

- KIM, Bokyung *et al.* Major benzophenone concentrations and influence of food consumption among the general population in Korea, and the association with oxidative stress biomarker. **Science Of The Total Environment** (565), p. 649-655, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.009>.
- KOTNIK, K., *et al.* Trace analysis of benzophenone-derived compounds in surface waters and sediments using solid-phase extraction and microwave-assisted extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. **Analytical And Bioanalytical Chemistry** (406), 3179–3190, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7749-0>.
- NAZIRUDDIN, M.A. *et al.* Available online 29 May 2021 2214-2894/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved. Assessment and detection of the potential contaminants from oil palm empty fruit bunch fiber-based biodegradable tray. **Food Packaging And Shelf Life** (29), Malasya, p. 2214-2894, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100685>.
- OLIVEIRA, Maria do S.P. de, SCHWARTZ, Gustavo. Açaí. Euterpe oleracea. **Exotic Fruits, Academic Press**, Brasil, p. 1-5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803138-4.00002-2>.
- PubChem. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. **PubChem Compound Summary for CID 3102, Benzophenone**. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzophenone>.
- TSAI, Dung-Ying, CHEN, Chien-Liang, DING, Wang-Hsien. Optimization of matrix solid-phase dispersion for the rapid determination of salicylate and benzophenone-type UV absorbing substances in marketed fish. **Food Chemistry** (154), p 211-216, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.013>.
- TSOCHATZIS, Emmanouil D. *et al.* A fast SALTE GC–MS/MS multi-analyte method for the determination of 75 food packaging substances in food simulants. **Food Chemistry** (361), Dinamarca, p. 0308-8146, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129998>.
- VALVERDE-SOM, L. *et al.* Determination of polymer additive residues that migrate from coffee capsules by means of stir bar sorptive extraction-gas chromatography-mass spectrometry and PARAFAC decomposition. **Food Packaging And Shelf Life** (28), Burgos, Espanha, p. 2214-2894, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100664>.
- WYCOFF, Wei *et al.* Chemical and nutritional analysis of seeds from purple and white açaí (Euterpe oleracea Mart.). **Journal Of Food Composition And Analysis** (41), USA, p. 181-187, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2015.01.021>.
- ZIEMBLIŃSKA-BERNART, J., NOWAK, I., RYKOWSKA, I. Fast dispersive liquid–liquid microextraction based on magnetic retrieval of in situ formed an ionic liquid for the preconcentration and determination of benzophenone-type UV filters from environmental water samples. **Journal Of Iran Chemical Society** (16), 661–671, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1543-4>.