



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

Caroline F. **Senerine**<sup>1a</sup>; Aline B. **Lemos**<sup>2b</sup>; Marisa **Padula**<sup>2c</sup>; Mary Ângela F. **Perez**<sup>2c</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP; <sup>2</sup>Instituto de Tecnologia de Alimentos, Centro de Tecnologia de Embalagem

**Nº 13205**

**RESUMO** - A segurança dos alimentos é um tema de grande importância e as demandas por produtos mais seguros são crescentes. Dentro desse contexto, a embalagem tem um papel fundamental na cadeia de alimentos e bebidas. Além das funções de preservação/conservação que o sistema de embalagem deve conferir, ele deve ser especificado a fim de evitar a transferência de substâncias deste sistema para os produtos alimentícios. A embalagem é um sistema complexo, sendo constituído, muitas vezes, por vários componentes, dentre eles, as tintas de impressão. De maneira geral, tintas de impressão são misturas de corantes ou pigmentos, polímeros, plastificantes, solventes e aditivos. Podem ser sistemas a base de água ou de solvente, óleo-resinosos ou curáveis por radiação ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB). As tintas curáveis por radiação UV são sistemas líquidos reativos compostos por oligômeros, solventes reativos, aditivos, corantes ou pigmentos e fotoiniciadores capazes de formar polímeros termorrígidos por reação de polimerização e de reticulação induzidas por radiação. O fotoiniciador é responsável pela absorção da radiação UV e é capaz de iniciar a reação de polimerização através de mecanismos de reação específicos. Vários fotoiniciadores estão disponíveis comercialmente, sendo a Benzofenona (BP) um dos mais empregados. No entanto, a BP pode migrar para alimentos como constatado em diversos artigos publicados. Assim, esse projeto teve como objetivo desenvolver e validar métodos para determinação da migração específica de BP em simulantes de alimentos estabelecidos pelas legislações de materiais para contato com alimento. A determinação da BP foi feita em cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de arranjo de diodos operando com coluna de fase reversa, fase móvel acetonitrila (15%) em água e leitura no comprimento de onda de 252 nm. Os parâmetros avaliados foram seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, repetibilidade, exatidão e robustez. Os limites de detecção e quantificação determinados foram de 0,012 mg/L e 0,12 mg/L para o Etanol 50% e 0,004 mg/L e 0,10 mg/L para o ácido acético(3%), respectivamente. Esses resultados foram considerados satisfatórios, já que o LME da BP é 0,6 mg/L.

**Palavras-chaves:** Fotoiniciador, Benzofenona, Migração, Embalagem, Tintas curáveis por radiação UV.

<sup>a</sup> Bolsista CNPq: Graduação em Química Tecnológica, cah\_senerine@hotmail.com, <sup>b</sup> Orientadora, <sup>c</sup> Colaborador



**ABSTRACT-** Food safety is a subject of great importance and the demands for safer products are constantly increasing. Within this context, packaging has a key role in the food and beverage chain. Besides the protection/preservation functions that packaging system must provide, it should be specified to prevent the transfer of substances from this system to food products. Packaging is a complex system which often consists of several components, among them, printing inks. Generally, inks are mixtures of dyes or pigments, polymers, solvents and additives. They could be water or solvent-based, oleo-resinous or energy-curing (ultraviolet (UV) or electron beam (EB)) systems. UV curable inks are reactive liquid systems formed by oligomers, solvents, additives, dyes or pigments and photoinitiators, which are capable of producing thermosetting polymers by polymerization and radiation-induced crosslinking reactions. The photoinitiator is responsible for absorption of UV radiation and it is capable of initiating the polymerization using specific reaction mechanisms. Several photoinitiators are commercially available and Benzophenone (BP) is one of the most employed. However, BP can migrate to food and/or simulants as stated in several published papers. Therefore, the aims of this project are develop and validate methods for determining the specific migration of BP to food simulants established by food contact materials legislation. The determination of BP was carried out using a HPLC with DAD detector operating with a reverse phase column, mobile phase acetonitrile (15%) in water and wavelength of 252 nm. The parameters evaluated were selectivity, linearity, limits of detection and quantification, repeatability, accuracy and robustness. The limits of detection and quantification determined were 0.012 mg / L and 0.12 mg / L in 50% ethanol and 0.004 mg / L and 0.10 mg / L for acetic acid (3%), respectively. These results were satisfactory as the SML of BP is 0.6 mg / L.

**Key-words:** Photoinitiators, Benzophenone, Migration, Packaging, UV curable inks.

## 1 INTRODUÇÃO

A segurança dos alimentos é tema de grande importância e as demandas por produtos mais seguros são crescentes por parte dos consumidores, dos órgãos públicos e do setor produtivo. Dentro desse contexto, a embalagem tem um papel fundamental na cadeia de alimentos e bebidas, pois, além das funções de preservação/conservação que o sistema de embalagem deve conferir, ele deve ser cuidadosamente especificado a fim de evitar a transferência de substâncias para os produtos alimentícios.

A embalagem é um sistema complexo, sendo constituído, muitas vezes, por vários componentes como materiais plásticos, metálicos e/ou celulósicos, adesivos, vernizes, tintas de impressão e outros.

De maneira geral, as tintas de impressão são misturas de corantes ou pigmentos, polímeros, solventes e aditivos. Podem ser sistemas a base de água ou de solvente, óleo-resinosos ou curáveis por radiação ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB) (COUNCIL OF EUROPE, 2007). Desse modo o presente projeto foi elaborado para estudar tintas de impressão curáveis por radiação UV utilizadas em embalagens alimentícias do ponto de vista da segurança de alimentos, visto que foram detectados casos de contaminação em alimentos e bebidas por fotoiniciadores em países da Europa (RASFF, 2013).



As tintas curáveis por radiação UV são sistemas líquidos reativos compostos por oligômeros ou pré-polímeros, solventes reativos ou monômeros, aditivos, corantes/pigmentos e fotoiniciadores capazes de formar polímeros termorrígidos por reação de polimerização e de reticulação induzidas por radiação. Para que a reação ocorra através da ação da radiação é fundamental a presença do fotoiniciador (FAZENDA, 2005).

Vários fotoiniciadores estão disponíveis comercialmente, mas para o desenvolvimento deste trabalho foi selecionada a Benzofenona (BP) por ser relativamente barata e efetiva (ANDERSON; CASTLE, 2003). Além disso, vários artigos indicam a migração desta substância para alimentos e bebidas (PASTORELLI et al, 2008; SANCHES-SILVA et al, 2008; SANCHES-SILVA et al, 2009).

Outro motivo relevante para a escolha da BP é a existência de um limite de migração específica (LME) de 0,6 mg de BP/kg de simulante ou de alimento no Regulamento Europeu (EU) nº 10/2011 da Comissão de 14/01/2011 referente a materiais plásticos destinados ao contato com alimentos (THE EUROPEAN COMMISSION, 2011) e no Anexo 6 da *Ordinance of the FDHA (Federal Department of Home Affairs) on Materials and Articles (RS 817.023.21)* relativo à lista suíça de substâncias permitidas para a fabricação de tintas de impressão (SWISS CONFEDERATION, 2005). Os regulamentos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do MERCOSUL não tratam de tintas de impressão e até o momento também não estabelecem limite de migração para a BP.

A quantificação da migração de uma substância pode ser feita utilizando simulantes de alimentos. Existem regulamentos específicos que definem os simulantes permitidos (THE EUROPEAN COMMISSION, 2011; BRASIL, 2010).

Desse modo, esse trabalho teve como objetivo desenvolver e validar metodologias para determinação da migração específica de BP em simulantes de alimentos descritos nas legislações de materiais para contato com alimentos.

## 2 MATERIAL E MÉTODO

### 2.1 Material

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

### 2.2 Método

Com base nos métodos desenvolvidos por Pastorelli et al (2008), Sanches-Silva et al (2009) e Sanches-Silva et al (2008) e após testes preliminares, utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência com detector de arranjo de diodos modelo HP1260 com sistema de bomba quaternária com degasser, foram estabelecidas as seguintes condições cromatográficas:



Coluna ZORBAX SB-C18 (5  $\mu$ m), 250 mmx4,6 mm; Temperatura da Coluna 40° C; Volume de Injeção 10  $\mu$ L; Comprimento de Onda (UV) 252 nm; Fluxo da Fase Móvel 1,2 mL. min<sup>-1</sup>; Tempo de Corrida 4 minutos; Composição da Fase Móvel 85% ACN/15 % Água.

A validação do método foi realizada com base nos parâmetros estabelecidos no DOQ-CGCRE-008 (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2010) e na Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003).

Os simulantes selecionados foram: solução de etanol a 50% (v/v) em água destilada ou desionizada (Etanol 50%), representativo de alimentos lácteos gordurosos e solução de ácido acético a 3% (v/v) em água destilada e desionizada representativo de alimentos ácidos (pH  $\leq$  4,5) (Ác. Acético 3%).

### Validação do Método de Migração Específica de BP

Os parâmetros avaliados foram: seletividade, linearidade, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), repetibilidade, exatidão e robustez e estão descritos a seguir:

**Seletividade:** A seletividade de um método instrumental garante de forma inequívoca que o pico de resposta adquirido durante a análise refere-se a todo o analito presente na amostra, sem ação de interferentes (BOTTOLI, 2004). Para avaliar a seletividade, foi injetado, em duplicata, cada solvente utilizado e foram determinados os tempos de retenção das substâncias.

**Linearidade:** Este parâmetro estabelece a capacidade do método em relacionar de forma direta a proporcionalidade entre o sinal de resposta no equipamento e a concentração do analito na amostra, dentro de uma determinada faixa de aplicação do método (BOTTOLI, 2004). Para determinação da linearidade foram preparadas seis soluções de concentrações distintas (0,15, 0,3, 0,6, 1,5, 3,5 e 4,5mg/L) e injetadas, em triplicata, no cromatógrafo. As curvas analíticas foram construídas ( $y = ax + b$ ) e os coeficientes de correlação de cada curva foram obtidos ( $r^2$ ).

**LD e LQ:** Os limites de detecção e de quantificação representam a menor concentração de analito possível de serem detectada e quantificada pelo método (BOTTOLI, 2004). Para calcular LD e LQ foram feitas sete injeções de uma mesma solução de menor concentração testada (0,09 mg/L). As Equações 1 e 2, descritas abaixo, foram utilizadas para determinação do LD e do LQ, respectivamente.

$$LD = 0 + (t * s) \quad t: \text{Distribuição de Student} = 3,143 \quad (1)$$

s: Desvio amostral padrão da concentração

$$LQ = M + (5 * s) \quad M: \text{Média das concentrações} \quad (2)$$

**Repetibilidade** (precisão intra-corrida): Concordância entre os resultados dentro de um curto período de tempo com o mesmo analista e mesma instrumentação. A precisão pode ser expressa como desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%), segundo a Equação 3 (BRASIL, 2003), descrita abaixo.



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013  
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

$$CV = DPR = (DP/CMD) \times 100 \quad (3)$$

onde, DP é o desvio padrão e CMD, a concentração média determinada.

Foram preparadas 3 soluções nas concentrações 0,3, 0,6 e 1,5 mg/L que foram injetadas em triplicata. Com os resultados obtidos (áreas), foram calculadas as concentrações reais através das equações das retas provenientes das curvas de calibração dos dois simulantes. Com as concentrações reais foram calculados os coeficientes de variação (CV%) para cada simulante conforme a Equação 3.

**Exatidão:** É a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro. A exatidão pode ser expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, conforme Equação 4 (BRASIL, 2003).

$$E = (C_{\text{média experimental}} / C_{\text{média teórica}}) \times 100 \quad (4)$$

**Robustez:** A robustez avalia a susceptibilidade do método analítico às alterações dos parâmetros no método empregado (LEITE, 2008). O planejamento fatorial com a variação de quatro fatores no método encontra-se na Tabela 1. O valor do fator negativo (-) recebeu a letra minúscula e o valor (+) a letra maiúscula.

TABELA 1. Parâmetros selecionados para avaliação da robustez.

Fator	Valor do Fator	
	-	+
1. Temperatura da coluna (°C)	40 (a)	35 (A)
2. Fluxo da fase móvel (mL/min)	1,2 (b)	1,5 (B)
3. Mistura binária	85:15 (c)	84:16 (C)
4. Comprimento de onda no DAD (nm)	252 (d)	250 (D)

A Tabela 2 apresenta a matriz dos fatores para a determinação da robustez do método de migração específica da BP.

TABELA 2. Parâmetros selecionados para avaliação da robustez.

Valor do fator	Combinação ensaiada							
	Ensaio							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A ou a	+ (A)	+ (A)	+ (A)	+ (A)	- (a)	- (a)	- (a)	- (a)
B ou b	+ (B)	+ (B)	- (b)	- (b)	+ (B)	+ (B)	- (b)	- (b)
C ou c	+ (C)	+ (C)	- (c)	- (c)	- (c)	- (c)	+ (C)	+ (C)
D ou d	+ (D)	- (d)	+ (D)	- (d)	- (d)	+ (D)	- (d)	+ (D)
Resultado*	(s)	(t)	(u)	(v)	(w)	(x)	(y)	(z)

\*Área do pico da Benzofenona



A combinação 1 foi ensaiada, tendo como resultado s. A combinação 2 foi ensaiada e seu resultado foi t, e assim sucessivamente até que todas as combinações foram ensaiadas, obtendo-se todos os resultados (s, t, u, v, w, x, y, z) correspondentes às áreas dos picos da BP na concentração de 0,6 mg/L. Foram calculadas as alterações de A para a, que é o efeito do primeiro fator. Os outros três efeitos foram calculados de modo análogo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Os efeitos foram calculados utilizando as Equações de 5 a 8.

$$\text{Efeito } A/a = \frac{s+t+u+v}{4} - \frac{w+x+y+z}{4} \quad (5) \quad \text{Efeito } B/b = \frac{s+t+w+x}{4} - \frac{u+v+y+z}{4} \quad (6)$$

$$\text{Efeito } C/c = \frac{s+u+w+y}{4} - \frac{t+v+x+z}{4} \quad (7) \quad \text{Efeito } D/d = \frac{s+u+x+z}{4} - \frac{t+v+w+y}{4} \quad (8)$$

Quanto maior for o valor em módulo do efeito, maior é a sua influência na análise.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta um cromatograma referente à solução de 60 mg de BP/L de ACN e a BP tem o tempo de retenção de 2,028 min.

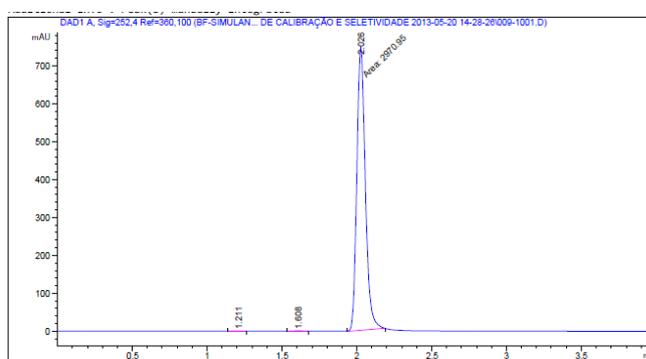


Figura 1. Cromatograma referente à solução de 60 mg de BP/L de ACN (60ppm).

Com relação ao parâmetro Linearidade, os resultados obtidos na curva de calibração para os dois simulantes (0,999) foram satisfatórios, pois atendem aos requisitos da ANVISA ( $r^2=0,99$ ).

Com relação aos Limites de detecção (0,012 mg/L para o Etanol 50% e 0,004 mg/L para o Ác. Acético 3%) e de quantificação (0,12 mg/L para o Etanol 50% e 0,10 mg/L para o Ác. Acético 3%), estes são considerados satisfatórios, já que o LME da BP é 0,6 mg/L.

Com relação ao parâmetro Repetibilidade, os resultados dos coeficientes de variação (CV%) foram satisfatórios visto que são inferiores a 5% (limite máximo estabelecido pela ANVISA). Com relação à Exatidão, os valores encontrados são satisfatórios, visto que estão dentro da faixa



VII Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2013  
13 a 15 de agosto de 2013 – Campinas, São Paulo

de trabalho estabelecida pelo laboratório (95% - 105%), sendo necessário enfatizar que nem a ANVISA e nem o INMETRO estabelecem limites para este parâmetro.

Com relação ao parâmetro Robustez, dentre os efeitos avaliados, o Fluxo da fase móvel é o que pode causar maior influência se alterado, visto que apresenta maior valor em módulo.

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros de validação do método de migração específica de BP.

**Tabela 3.** Resultados dos parâmetros da validação.

Parâmetro	Resultado para os simulantes		
	Identificação	Etanol 50%	Ác. Acético 3%
Linearidade	Equação	$y = 43,70x + 1,148$	$y = 59,95x - 1,493$
	$r^2$	0,999	0,999
LQ e LD	LQ (mg/L)	0,12	0,1
	LD (mg/L)	0,012	0,004
Repetibilidade	Conc. (mg/L)		CV(%)
	0,3	0,958	0,848
	0,6	0,274	0,397
	1,5	1,161	0,477
Exatidão	Conc. (mg/L)		%
	0,3	100,344	104,525
	0,6	99,62	99,397
	1,5	100,196	95,963
Robustez <sup>1</sup>	Efeito A/a	0,18	1,04
	Efeito B/b	-5,41	-9,46
	Efeito C/c	-0,14	0,02
	Efeito D/d	-0,42	-0,39

<sup>1</sup>As explicações sobre os parâmetros A,a,B,b,C,c,D e d são descritas na Tabela 2

#### 4 CONCLUSÃO

Foi possível desenvolver e validar uma metodologia para determinação da migração específica de BP para os simulantes solução de etanol a 50% (v/v) em água destilada ou desionizada e solução de ácido acético a 3% (v/v) em água destilada e desionizada representativos de alimentos lácteos gordurosos e de alimentos ácidos (pH ≤ 4,5), respectivamente. Os resultados foram satisfatórios e os limites de quantificação obtidos atendem ao limites de migração específica da benzofenona.

#### 5 AGRADECIMENTOS

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



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, W. A. C.; CASTLE, L. Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. **Food Additives and Contaminants: Part A**, v. 20, n. 6, p. 607-618, 2003.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 02 jun. 2003. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE\\_899\\_2003\\_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES)>. Acesso em: 18 jun.2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 244, Seção 1, pág. 75, 22 dez. 2010. Disponível em: <<http://www.fooddesign.com.br/arquivos/legislacao/RDC%2051%20-%20Embalagens%20final.pdf>>. Acesso em: 3 jul. 2013.

BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F.C.; RIBANI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 773-778, 2004.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 401 p.

COUNCIL OF EUROPE. Public Health Committee. **Policy statement concerning packaging inks applied to the non-food contact surface of food packaging**. [s.l.]: COE, 2007. 91 p. Disponível em: <[http://www.coe.int/t/e/social\\_cohesion/soc-sp/public\\_health/food\\_contact/PS%20E%20Inks%20-%20Version%202.pdf](http://www.coe.int/t/e/social_cohesion/soc-sp/public_health/food_contact/PS%20E%20Inks%20-%20Version%202.pdf)>. Acesso em: 02 jul. 2013.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas & Vernizes: ciência e tecnologia**. 3. ed. rev. ampl. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 2005. 1044 p.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. DOQ-CGCRE-008: orientação sobre validação de métodos analíticos. Rio de Janeiro, fev. 2010. 20 p. Revisão no 03. Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_03.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf)>. Acesso em: 03 jul. 2013.

LEITE, F. **Validação em análise química**. 5. ed. Campinas: Átomo, 2008. 360 p.

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

RAPID ALERT SYSTEM FOR FOOD AND FEED. **Benzophenone**. Disponível em: <[http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/food/rapidalert/index_en.htm)>. Acesso em: 03 jul. 2013.

SANCHES-SILVA, A. et al. Development of a method to study the migration of six photoinitiators into powdered milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 2722-6, 2008.

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

SWISS CONFEDERATION. Federal Department of Home Affairs. Ordinance of the FDHA on articles and materials (RS 817.023.21) of 23 November 2005. **Annex 6**: lists of permitted substances from 1 May 2011 for the manufacture of packaging inks, subject to the requirements set out therein. Swiss:FDHA, 2011. 154 p. Disponível em: <<http://www.bag.admin.ch/themen/lebensmittel/04867/10015/index.html?>>. Acesso em: 03 jul. 2013.

THE EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Text with EEA relevance. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:012:0001:0089:EN:PDF>>. Acesso em: 03 jul. 2012.