



PAULO HENRIQUE MASSAHARU KIYATAKA

**“CHUMBO, CÁDMIO, MERCÚRIO E ARSÊNIO EM EMBALAGENS
POLIMÉRICAS PARA ALIMENTOS POR ICP OES”**

Campinas – SP

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

PAULO HENRIQUE MASSAHARU KIYATAKA

**“CHUMBO, CÁDMIO, MERCÚRIO E ARSÊNIO EM EMBALAGENS
POLIMÉRICAS PARA ALIMENTOS POR ICP OES”**

Orientadora : Profa. Dra. Juliana Azevedo Lima Pallone

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO, PAULO HENRIQUE MASSAHARU KIYATAKA
E ORIENTADO PELA PROFA.DRA. JULIANA AZEVEDO LIMA PALLONE

Assinatura da Orientadora

Campinas – SP

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
MÁRCIA REGINA GARBELINI SEVILLANO – CRB8/3647- BIBLIOTECA DA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

Kiyataka, Paulo Henrique Massaharu, 1979-
K658c Chumbo, Cádmiio, Mercúrio e Arsênio em embalagens
poliméricas para alimentos por ICP OES / Paulo Henrique
Massaharu Kiyataka -- Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Juliana Azevedo Lima Pallone.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Contaminantes Inorgânicos. 2. Embalagens
poliméricas. 3. Alimentos - Legislação. 4. ICP OES.
I. Pallone, Juliana Azevedo Lima, 1977- II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês:

Lead, Cadmium, Mercury and Arsenic in polymeric food packaging by ICP
OES

Palavras-chave em inglês:

Inorganic contaminants
Polymeric Packaging
Food – Law and legislation
ICP OES

Área de concentração: Ciência de Alimentos

Titulação: Mestre em Ciência de Alimentos

Banca examinadora:

Juliana Azevedo Lima Pallone [Orientador]
Edenir Rodrigues Pereira Filho
Marcelo Antônio Morgano

Data da defesa: 01-03-2013

Programa de Pós Graduação: Ciência de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

.....
Profa. Dra. Juliana Azevedo Lima Pallone
Orientadora

.....
Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
Membro Titular
Universidade Federal de São Carlos

.....
Dr. Marcelo Antonio Morgano
Membro Titular
Instituto de Tecnologia de Alimentos

.....
Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy
Membro Suplente
Universidade Estadual de Campinas

.....
Prof. Dr. Rodrigo Ramos Catharino
Membro Suplente
Universidade Estadual de Campinas

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e
a minha namorada Ana Paula

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Juliana Pallone pela orientação, incentivo, amizade e compreensão. Obrigado por me mostrar os atalhos para finalização desse trabalho.

Aos Professores da banca examinadora, Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho , Dr. Marcelo Antonio Morgano, Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy e Prof. Dr. Rodrigo Ramos Catharino, pelas correções e sugestões que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

À Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy por ter me dado a primeira oportunidade na área de pesquisa no Departamento de Ciência de Alimentos.

Aos meus pais, Paulo e Nair, por serem exemplos a serem seguidos.

À minha namorada Ana Paula pelo amor, incentivo, apoio e paciência.

À meu irmão Ed Lincoln por todo incentivo.

Aos meus sobrinhos *Davi e Gabriel (a nascer) pelas brincadeiras.*

À família Dantas, Fiorella e Tiago, pelo incentivo, apoio, amizade e brincadeira.

Aos amigos Leandro Konatu, Flávio Piza e Marcelo Funo pelo momentos de amizades, descontração no Plasystation e jogos do Guarani.

Às técnicas de laboratórios, Sabrina, Aline e Tatiana, que ajudaram na execução das análises.

Aos pesquisadores do CETEA, que transmitiram os seus conhecimentos e ajudaram para conclusão desse trabalho.

Aos funcionários do CETEA, Ana Cândida, Gabriela e Patrícia, por ter me ajudado nas referências e formatação desse trabalho.

As alunas do Laboratório de Análise de Alimentos da FEA/UNICAMP, Ana Paula e Juliana, por todo auxílio, dicas e ajuda.

Às minhas amigas de graduação, Milena, Cintia, Ana Cláudia e Carol pela amizade, pelos trabalhos em conjunto, empréstimo de caderno e exercícios.

Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), especialmente ao Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA), por disponibilizar a infraestrutura, os equipamentos, reagentes e pessoal para que eu pudesse realizar esse trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela aprovação do projeto (Processo nº 2007/08211-0) cujo o financiamento tornou possível a aquisição dos equipamentos, materiais e reagentes para a realização dos experimentos dessa dissertação.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos, especialmente ao Departamento de Ciência de Alimentos por possibilitar a realização do trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que me apoiaram, ajudaram e contribuíram de uma forma ou de outra para que tudo isso tornasse realidade.

Muito Obrigado.

Paulo Henrique Kiyataka

ÍNDICE

RESUMO GERAL	xvi
SUMMARY	xviii
INTRODUÇÃO GERAL	xx
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	xxiv

CAPÍTULO 1

CHUMBO, CÁDMIO, MERCÚRIO E ARSÊNIO EM EMBALAGENS POLIMÉRICAS PARA ALIMENTOS: LEGISLAÇÃO, POLÍMEROS, TOXICOLOGIA E MÉTODO ANALÍTICO.....	1
---	---

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
----------------------------	---

1. LEGISLAÇÃO.....	2
--------------------	---

2. POLÍMEROS.....	7
-------------------	---

2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD).....	8
---	---

2.2 Polipropileno (PP).....	9
-----------------------------	---

3. TOXICOLOGIA.....	11
---------------------	----

3.1 Chumbo	11
------------------	----

3.2 Mercúrio.....	11
-------------------	----

3.3 Arsênio.....	12
------------------	----

3.4 Cádmio	13
------------------	----

4. TÉCNICAS E PREPARO DE AMOSTRAS PARA QUANTIFICAÇÃO ELEMENTAR	14
---	----

4.1 Determinação de contaminantes inorgânicos em materiais poliméricos.....	17
---	----

4.2 Determinação de compostos inorgânicos em alimentos lácteos	20
--	----

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	24
-------------------------------	----

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
-------------------------------------	----

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS PRESENTES EM EMBALAGENS DE POLIPROPILENO PARA SORVETES.....	31
---	----

Resumo	32
--------------	----

Abstract	33
----------------	----

1. Introdução	34
---------------------	----

2. Material e Métodos.....	38
2.1 Amostras.....	38
2.2 Instrumentação	39
2.3 Materiais e reagentes	40
2.4 Preparo de amostra	41
2.5 Parâmetros de validação	44
2.5.1 Linearidade	44
2.5.2 Limites de detecção e quantificação	44
2.5.3 Exatidão	45
2.5.4 Precisão	46
3. Resultados e Discussão.....	47
3.1 Teor total de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio	47
3.1.1 Método de digestão do polímero.....	47
3.1.2 Parâmetro de validação para determinação dos contaminantes inorgânicos nas embalagens de polipropileno.	48
3.1.2.1 Linearidade	48
3.1.2.2 Limites de detecção e quantificação.....	48
3.1.2.3 Exatidão.....	49
3.1.2.4 Precisão.....	53
3.1.3 Resultados de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio nas embalagens de polipropileno	54
3.2 Migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para o sorvete	55
3.2.1 Método de digestão do sorvete.....	55
3.2.2 Parâmetros de validação para análise de sorvete	56
3.2.2.1 Linearidade	56
3.2.2.2 Limites de detecção e quantificação.....	56
3.2.2.3 Estudo de recuperação.....	57
3.2.3 Quantificação de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio no sorvete.....	58
3.3 Migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para a solução de ácido acético 3%.....	58
3.3.1 Parâmetros de validação para análise migração específica em ácido acético 3%.....	58

3.3.1.1 Linearidade	58
3.3.1.2 Limites de detecção e de quantificação	59
3.3.1.3 Estudo de recuperação.....	59
3.3.2 Resultados de migração específica em ácido acético 3%	60
4. Conclusão	61
5. Referências Bibliográficas	63

CAPÍTULO 3
NÍVEIS DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM EMBALAGENS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE PARA IOGURTES..... 67

Resumo	68
Abstract	69
1. Introdução	70
2. Material e Métodos.....	73
2.1 Amostras.....	73
2.2 Instrumentação	75
2.3 Materiais e Reagentes	76
2.4 Preparo de amostra	77
2.5 Parâmetros de validação	80
2.5.1 Linearidade	80
2.5.2 Limites de detecção e quantificação	80
2.5.3 Exatidão	81
2.5.4 Precisão	82
3. Resultados e Discussão.....	83
3.1 Teor total de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em polímero	83
3.1.1 Método de digestão do polímero.....	83
3.1.2 Parâmetro de validação para análise de contaminantes inorgânicos nas embalagens de polietileno de alta densidade.	84
3.1.2.1 Linearidade.....	84
3.1.2.2 Limites de detecção e quantificação.....	84
3.1.2.3 Exatidão.....	85
3.1.2.4 Precisão.....	89

3.1.3 Resultados para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em embalagens de polietileno para iogurte	90
3.2 Migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para o iogurte	92
3.2.1 Método de digestão do iogurte.....	92
3.2.2 Parâmetros de validação do iogurte	92
3.2.2.1 Linearidade	92
3.2.2.2 Limites de detecção e quantificação.....	93
3.2.2.3 Estudo de recuperação.....	94
3.2.3 Migração no iogurte	95
3.3 Migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para a solução de ácido acético 3%	95
3.3.1 Parâmetros de validação	95
3.3.1.1 Linearidade	95
3.3.1.2 Limites de detecção e quantificação.....	95
3.3.1.3 Estudo de recuperação.....	96
3.3.2 Resultados de migração específica em ácido acético 3%	97
4. Conclusão	99
5. Referências Bibliográficas	100
CONCLUSÕES GERAIS.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1

CHUMBO, CÁDMIO, MERCÚRIO E ARSÊNIO EM EMBALAGENS POLIMÉRICAS PARA ALIMENTOS: LEGISLAÇÃO, POLÍMEROS, TOXICOLOGIA E MÉTODO ANALÍTICO

TABELA 1. Resoluções da ANVISA para embalagens poliméricas para contato com alimentos.4

TABELA 2. Limites de migração específica de contaminantes inorgânicos.....7

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS PRESENTES EM EMBALAGENS DE POLIPROPILENO PARA SORVETES

TABELA 1. Descrições das embalagens de PP analisadas.38

TABELA 2. Parâmetros instrumentais do ICP OES.40

TABELA 3. Procedimentos utilizado para a digestão de embalagem de PP42

TABELA 4. Procedimentos utilizados para a digestão de sorvete.43

TABELA 5. Limites de detecção e quantificação.48

TABELA 6. Valores certificados e valores obtidos experimentalmente e erro relativo para o material de referência ERM-EC681k.....49

TABELA 7. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo para o material de referência ERM-EC680k.....50

TABELA 8. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo, com adição de dióxido de titânio ao material de referência ERM-EC681k.....51

TABELA 9. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo, com adição de dióxido de titânio no material de referência ERM-EC680k.....51

TABELA 10. Exatidão utilizando padrão interno (PI) de índio (In) e escândio (Sc).52

TABELA 11. Coeficiente de variação (CV) das análises nos materiais de referência.....53

TABELA 12. Resultados da digestão em sorvete.55

TABELA 13. Limites de detecção e quantificação.56

TABELA 14. Recuperação de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em sorvete.57

TABELA 15. Limites de detecção e quantificação.	59
TABELA 16. Recuperação dos elementos em solução de ácido acético 3%.	60
TABELA 17. Limites máximos de migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, em $\mu\text{g kg}^{-1}$	61

CAPÍTULO 3 NÍVEIS DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM EMBALAGENS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE PARA IOGURTES

TABELA 1. Descrições das embalagens de PEAD analisadas.	74
TABELA 2. Parâmetros instrumentais do ICP OES.	76
TABELA 3. Procedimentos utilizados para a digestão de PEAD.	78
TABELA 4. Procedimentos utilizados para a digestão do iogurte.	79
TABELA 5. Limites de detecção e quantificação.	84
TABELA 6. Valores certificados e valores obtidos e erro relativo para o material de referência ERM-EC681k.	85
TABELA 7. Valores certificados, valores obtidos e erro relativo para o material de referência ERM-EC680k.	86
TABELA 8. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo, com adição de dióxido de titânio ao material de referência ERM-EC681k.	87
TABELA 9. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo, com adição de dióxido de titânio ao material de referência ERM-EC680k.	87
TABELA 10. Exatidão utilizando padrão interno (PI) de índio (In) e escândio (Sc).	88
TABELA 11. Coeficiente de variação (CV) das análises nos materiais de referência.	89
TABELA 12. Teores dos elementos As, Cd, Pb e Hg nas embalagens de PEAD de iogurte em mg kg^{-1}	90
TABELA 13. Resultados da digestão em iogurte.	92
TABELA 14. Limites de detecção e quantificação.	93
TABELA 15. Recuperação de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para o iogurte.	94
TABELA 16. Limites de detecção e quantificação para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio.	96

TABELA 17. Recuperação dos elementos estudados em solução de ácido acético 3%.....	97
TABELA 18. Limites máximos de migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, em $\mu\text{g kg}^{-1}$	98

RESUMO GERAL

O uso de embalagens poliméricas para contato com alimentos tem crescido nas últimas décadas devido ao aumento do consumo de produtos industrializados. Contaminantes inorgânicos, tais como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), e arsênio (As), cuja maior fonte são aditivos, principalmente catalisadores, estabilizantes térmicos, pigmentos e corantes inorgânicos, podem fazer parte da embalagem e migrar para o alimento. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução nº 52 de 2010 estabelece limites e método analítico para quantificar contaminantes inorgânicos em pigmentos e corantes utilizados na fabricação de embalagens e indica também limites de migração dos contaminantes das embalagens poliméricas pigmentadas para uma solução de ácido acético 3%. Este trabalho teve como objetivos avaliar os teores totais de Pb, Cd, Hg e As nas embalagens de polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP), utilizadas no acondicionamento de iogurte e sorvete, respectivamente, estudar a migração desses elementos para o alimento e para a solução de ácido acético 3%, utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. O método aplicado foi validado e os parâmetros linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão foram considerados adequados. Os resultados obtidos para as análises das embalagens de PP utilizado para sorvete mostraram que oito entre as dez amostras avaliadas apresentaram valores abaixo dos limites de quantificação para Pb, Cd, Hg e As, correspondentes a $18,2 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, e uma embalagem avaliada apresentou resultado para Cd de $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$ e uma outra embalagem resultado para Pb de $1,64 \text{ mg kg}^{-1}$. A migração específica desses elementos para o sorvete foi inferior ao limite de quantificação. Os resultados da migração dos elementos Cd, Hg e As para a solução de ácido acético a 3% apresentaram-se inferiores aos limites estabelecidos pela ANVISA, $5 \mu\text{g kg}^{-1}$, $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.

Porém, para o elemento Pb, o resultado não foi conclusivo, uma vez que o limite de quantificação do método utilizado foi superior ao limite estabelecido pela Resolução. Os resultados obtidos para as amostras de PEAD utilizado para o acondicionamento de iogurte mostraram que todas as embalagens avaliadas apresentaram níveis de mercúrio e cádmio abaixo do limite de quantificação, correspondentes a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os teores máximos de arsênio e chumbo foram de $0,87 \text{ mg kg}^{-1}$ e $462,3 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. A migração específica desses elementos para o iogurte foi inferior ao limite de quantificação. Os resultados da migração de Cd, Hg e As para a solução de ácido acético a 3% apresentaram valores inferiores aos limites estabelecidos pela ANVISA, porém para três amostras de tampas houve migração de Pb para o simulante acima do limite da ANVISA, $10 \mu\text{g kg}^{-1}$. Pelos resultados obtidos notou-se que há o uso de aditivos e substâncias com As, Cd e principalmente Pb ou matérias-primas contaminadas com esses elementos na produção de embalagem, indicando a necessidade de uma legislação ambiental, estabelecendo limites máximos de contaminantes inorgânicos em embalagens e fiscalização por parte da vigilância sanitária.

SUMMARY

The use of polymeric packaging for food contact has increased in the last decades due to the increase of consume of industrialized food. Inorganic contaminants, such as lead, cadmium, mercury and arsenic found in packaging additives, mainly catalysts, thermal stabilizers, inorganic pigments and colorants, may migrate to food. In Brazil, the Resolution nr. 52/2010 published by the ANVISA (National Agency of Sanitary Surveillance) establishes limits and analytical method for quantifying inorganic contaminants in pigments and dyes used for packaging manufacturing and also indicates specific migration limits of the inorganic contaminants into pigmented packaging. This work aimed to evaluate total levels of Pb, Cd, Hg and As in high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) packaging, used for ice cream and yogurt, respectively, and to study the migration of these elements into food and acetic acid 3% solution. The technique of Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) was used for the analyses. The method applied was validated and the parameters: linearity, detection and quantification limits, precision and accuracy were considered adequate. The results for the analyses of PP packaging used for ice cream showed that eight in ten evaluated samples were below the limit of quantification (LOQ) for Pb, Cd, Hg and As, corresponding to $18.2 \mu\text{g L}^{-1}$, $2.6 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ and $1.7 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. One sample presented 0.45 mg kg^{-1} for Cd and another sample presented 1.64 mg kg^{-1} for Pb. The specific migration of these elements into ice cream was below the limit of quantification and the migration results of the elements Cd, Hg and As into acetic acid 3% solution were lower than the limits established by ANVISA, $5 \mu\text{g kg}^{-1}$, $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ and $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectively. However, for element Pb the result was inconclusive, since the limit of quantification of the used method was higher than the limit established by the Resolution. The results obtained for the HDPE samples, used for yogurt, showed that all the packaging evaluated presented levels of mercury and cadmium lower than the limits of

quantification (LOQ) corresponding to $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ and $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The maximum levels of arsenic and lead were 0.87 mg kg^{-1} and 462.3 mg kg^{-1} , respectively. The specific migration of these elements into yogurt was lower than the limit of quantification and the results of migration of Cd, Hg and As into acetic acid 3% solution were below the limits established by ANVISA. However, for three cap samples presented Pb migration above the limit established by Anvisa, $10 \mu\text{g kg}^{-1}$. For the results obtained, it was proved that additives, substances and contaminated raw material with As, Cd and Pb are used in packaging manufacturing, showing the need of environmental legislation, establishing maximum concentration limit of inorganic contaminant in packaging and inspection made by sanitary surveillance.

INTRODUÇÃO GERAL

Devido ao aumento do consumo de alimentos industrializados, a questão da segurança alimentar e ambiental vem adquirindo importância. As exigências são crescentes por parte dos órgãos públicos, das empresas e dos consumidores para que os alimentos embalados não ofereçam risco à saúde do consumidor e não contaminem o meio ambiente.

A embalagem deve ser especificada corretamente para cada tipo de alimento e processamento, proteger o produto de fatores externos como oxigênio do ar, luz, umidade, absorção de odores estranhos, perda de valor nutricional e de aroma e contaminação microbológica, entre outros, permitindo que ele atinja a vida útil desejada (OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008).

Nesse contexto, o material de embalagem além de ser compatível com o produto acondicionado, não deve ser uma fonte de contaminação, considerando-se que não são totalmente inertes e a migração de substâncias da embalagem para o alimento pode ocorrer, causando alterações nas suas características sensoriais ou incorporando resíduos tóxicos que possam torná-lo impróprio para o consumo (OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008). Deve-se considerar ainda à questão ambiental, quando a mesma for descartada.

A migração não ocorre igualmente em todos os materiais de embalagem para contato com alimentos. Nos materiais poliméricos se desenvolvem mecanismos de transferência de massa através da matriz polimérica por meio dos quais aditivos, monômeros, oligômeros e resíduos presentes no material migram para o produto acondicionado. São compostos que possuem normalmente baixo peso molecular e, portanto, possuem mobilidade no material podendo interagir com os diversos produtos alimentícios (OLIVEIRA, 2006; BARNES et al., 2007).

Uma classe de substâncias potencialmente tóxicas que podem fazer parte da embalagem polimérica e migrar para os alimentos são os contaminantes inorgânicos, tais como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As),

cuja maior fonte são aditivos, principalmente catalisadores, estabilizantes térmicos, pigmentos e corantes inorgânicos utilizados no processo de fabricação (FORDHAM et al., 1995; OLIVEIRA, 2006; ZENEON et al., 2004; ÖZER et al., 2011).

Kim et al. (2008) relataram concentrações de chumbo e cádmio em embalagens para bala e pirulito de 6394,1 mg kg⁻¹ e 7,74 mg kg⁻¹, respectivamente. De acordo com Duh (2002) a concentração de antimônio em resina PET (politereftalato de etileno) é de 190 mg kg⁻¹ a 300 mg kg⁻¹. Özer et al. (2011) apresentaram resultados de cádmio de 100 mg kg⁻¹ em polipropileno e chumbo de 3000 mg kg⁻¹ em polietileno, já o mercúrio não foi detectado.

Em 2007 (The toxic in packaging clearing house, 2007), a Toxics in Packaging Clearinghouse (TPCH) dos Estados Unidos divulgou um estudo de quantificação de cádmio, chumbo, mercúrio e cromo em diversas embalagens para alimentos e não alimentos e demonstrou que 16% das 355 embalagens estudadas, excederam o limite de 100 mg kg⁻¹ dos elementos cádmio, chumbo, mercúrio e cromo. Cádmio e chumbo foram os elementos mais detectados. Estes elementos são utilizados nas tintas e corantes, como estabilizadores e para retardar a degradação dos materiais plásticos expostos ao calor e à luz ultravioleta. A concentração média de cádmio detectada nas amostras foi de 449 mg kg⁻¹, enquanto a concentração média de chumbo foi 1740 mg kg⁻¹. Em 2009 (The toxic in packaging clearinghouse, 2009), o estudo foi repetido e 14% das 409 embalagens estudadas apresentaram uma concentração média de 450 mg kg⁻¹ de chumbo e teor de cádmio entre 137 mg kg⁻¹ a 687 mg kg⁻¹, sendo que 90% das embalagens que apresentaram elevados teores de cádmio eram filmes de policloreto de vinila (PVC). Devido ao alto teor de cádmio em PVC, em 2012, 61 filmes foram novamente analisados e 39% apresentaram teores de cádmio entre 177 mg kg⁻¹ a 669 mg kg⁻¹ (The toxic in packaging clearinghouse, 2012), indicando que os filmes de PVC continuaram contaminados com cádmio.

Sendo assim, para assegurar que existe o controle necessário sobre qualquer substância que possa ser transferida ao alimento acondicionado, foram elaboradas e estabelecidas legislações sobre materiais de embalagem para contato com alimentos.

A base dessas regulamentações está na restrição ao uso de substâncias potencialmente tóxicas na composição do material e no controle da migração. Tais restrições normalmente são feitas através de listas positivas, com as substâncias que podem ser empregadas na formulação do material para contato com alimentos e na definição de um limite de migração total. Quando necessário, com base em dados sobre a toxicidade de determinadas substâncias, restrições específicas como limite de migração específica ou limite de composição da substância no material de embalagem são estabelecidos. Também é comum na legislação a definição de restrições de uso, quando a substância é aprovada para contato com apenas algumas classes de alimentos.

A Resolução RDC nº 52, de 26 de novembro de 2010 (BRASIL, 2010), publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde (MS), estabelece limites e método analítico para quantificar zinco (Zn), cromo (Cr), antimônio (Sb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), bário (Ba), selênio (Se), chumbo (Pb) e arsênio (As) em pigmentos e corantes que serão utilizados na fabricação de embalagem para contato com alimentos. Além disso, essa resolução estabelece limites e método analítico para quantificar a migração dos elementos antimônio (Sb), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), estanho (Sn), mercúrio (Hg), flúor (F), prata (Ag), bário (Ba), boro (B) e zinco (Zn), da embalagem de alimentos pigmentada para uma solução de ácido acético 3%. Porém, independentemente de ocorrer a migração total ou parcial para os alimentos, os elementos tóxicos presentes nas embalagens podem contaminar o meio ambiente quando a embalagem é descartada ou durante o tratamento do resíduo sólido.

Preocupados com a questão ambiental, os Estados Unidos, através do Coalition of Northeastern Governors (CONEG) e nos países pertencentes à União Europeia, pela Diretiva 94/62/EC, estabeleceram que a soma dos elementos cádmio, chumbo, mercúrio e cromo hexavalente em componente da embalagem e constituinte da embalagem não pode ser superior a 100 mg kg^{-1} . No Brasil, não há legislação ambiental que estabeleça limites de contaminantes inorgânicos totais em embalagens.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada pelo Decreto nº 7404, de 23 de dezembro de 2010, pode ser um marco para a elaboração uma legislação que estabeleça limites totais de contaminantes inorgânicos nas embalagens para alimentos. A PNRS prioriza e compartilha com todos, poder público das diferentes esferas, setor econômico e segmentos sociais, a responsabilidade pela gestão integrada e pelo gerenciamento dos resíduos sólidos (JARDIM, 2012).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARNES, K. A; SINCLAIR, C.R; WATSON, D.H. (Ed.). **Chemical migration and food contact materials**. Cambridge: woodhead Publishing, 2007. 464p.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 52 de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010. Seção 1, n. 244, p. 79-80.

COALITION OF NORTHEASTER GOVERNORS. **Toxics in packaging clearinghouse**. Disponível em: <http://www.toxicsinpackaging.org/which_metals.html>. Acesso em: 13 out. 2012.

DUH, B. Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, New York, v. 43, p. 3147-3154, 2002.

EUROPEAN PARLIAMENT AND COUNCIL DIRECTIVE 94/62/EC of 20 december 1994 – on packaging and packaging waste. **Official Journal of the European Communities**, Brussels, 31 Dec. 1994. p. L 365/10.

FORDHAM, P. J. et al. Element residues in food contact plastics and their migration into food simulants, measured by inductively-coupled plasma-mass spectrometry. **Food Additives and Contaminants**, v. 12, n. 5, p. 651-669, 1995.

JARDIM, A.; YOSHIDA, C.; MACHADO FILHO, J. V. (Ed.). **Política nacional, gestão e gerenciamento de resíduos sólidos**. Barueri, SP: Manole, 2012. 732 p.

KIM, K-C. et al. Levels of heavy metals in candy packages and candies likely to be consumed by small children. **Food Research International**, v. 41, n. 4, p. 411-418, 2008.

OLIVEIRA, Léa M. (Ed.) **Requisitos de proteção de produtos em embalagens plásticas rígidas**. Campinas: ITAL/CETEA, 2006. 327 p.

OLIVEIRA, Léa M. e QUEIROZ, Guilherme C. (Org.) **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: ITAL/CETEA, 2008. 372 p.

ÖZER, E. T.; ÇIMENOĞLUB, M. A; GÜÇERAB, S. Determination of cadmium, chromium, lead, and mercury in polyethylene and polypropylene after xylene treatment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Instrumentation Science & Technology**, v. 39, n. 4, p. 357-367, 2011.

THE TOXIC IN PACKAGING CLEARING HOUSE. **An assessment of heavy metals in packaging**: screening results using a portable X-ray fluorescence analyzer. Brattleboro, VT: NERC, 2007. 23 p. Final report.

THE TOXIC IN PACKAGING CLEARING HOUSE. **An assessment of heavy metals in packaging**: 2009 update. Brattleboro, VT: NERC, 2009. 32 p. Final report.

THE TOXIC IN PACKAGING CLEARING HOUSE. **An assessment of heavy metals in packaging**: a focus on flexible PVC from discount retail chain stores. Brattleboro, VT: NERC, 2012. 16 p.

ZENEBON, O.; MURATA, L.T.F.; PASCUET, N. et al. Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 1, p. 56-62, 2004.

CAPÍTULO 1

CHUMBO, CÁDMIO, MERCÚRIO E ARSÊNIO EM EMBALAGENS POLIMÉRICAS PARA ALIMENTOS: LEGISLAÇÃO, POLÍMEROS, TOXICOLOGIA E MÉTODO ANALÍTICO

Paulo Henrique M. Kiyataka e Juliana Azevedo Lima Pallone¹

¹ Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13083-862, Campinas, SP, Brasil

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A embalagem desempenha um importante papel na preservação de alimentos industrializados e deve ser cuidadosamente especificada. Além de proteger o produto alimentício de fatores externos como oxigênio do ar, luz, umidade, absorção de odores estranhos, perda de valor nutricional e de aroma e contaminação microbiológica, ela não pode ocasionar alterações nas características sensoriais ou incorporação de resíduos tóxicos nos alimentos que possam torná-los impróprios para o consumo.

Sendo assim, para assegurar que existe o controle necessário sobre qualquer substância que possa ser transferida ao alimento acondicionado, foram elaboradas e estabelecidas legislações sobre materiais de embalagem para contato com alimentos.

Nessa revisão bibliográfica serão apresentadas as legislações de embalagens poliméricas, toxicologia dos elementos estudados e os métodos analíticos aplicados na quantificação de contaminantes inorgânicos em polímeros e em alimentos.

1. LEGISLAÇÃO

No Brasil, embalagens, equipamentos e utensílios destinados ao contato direto com alimentos e bebidas são regulamentados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde (MS). O objetivo destes regulamentos é garantir que sejam utilizados materiais seguros na elaboração das embalagens, equipamentos e utensílios para acondicionamento e contato com alimentos e bebidas, de forma a garantir que não ocorra nenhum tipo de contaminação química acidental proveniente das reações de interação entre os materiais e os produtos de contato.

Dentre os critérios gerais dos regulamentos também está estabelecido que as embalagens, equipamentos e utensílios devem ser fabricados em conformidade com as boas práticas de fabricação (BPF) para que, nas condições normais ou previsíveis de emprego, não produzam migração de componentes indesejáveis para o alimento; não ocasionem modificações inaceitáveis na composição dos alimentos e bebidas ou nas características sensoriais e não representem risco à saúde humana. As boas práticas de fabricação compreendem um conjunto de procedimentos, princípios e regras que abrangem desde as matérias-primas até o produto final, como forma de garantir a segurança e a integridade do consumidor (PADULA e ITO, 2006). Na **Tabela 1** são apresentadas as Resoluções vigentes aplicáveis a materiais poliméricos para contato com alimentos.

TABELA 1. Resoluções da ANVISA para embalagens poliméricas para contato com alimentos.

Resoluções	Aplicação	Referência
RDC nº105, de 19 de maio de 1999	Embalagens e equipamentos poliméricos.	(BRASIL, 1999)
RDC nº 91, de 11 de maio de 2001	Critérios Gerais de embalagens e equipamentos em contato com alimentos	(BRASIL, 2001)
RDC nº 17, de 17 de março de 2008	Lista Positiva de Aditivos para polímeros.	(BRASIL, 2008a)
RDC nº 20, de 26 de março de 2008	PET pós-consumo reciclado (PET-PCR)	(BRASIL, 2008b)
RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010	Critérios Gerais para ensaios de migração em embalagens poliméricas.	(BRASIL, 2010a)
RDC nº 52, de 26 de novembro de 2010	Critérios Gerais para ensaios de migração específica de contaminantes inorgânicos em embalagens poliméricas e pigmentos.	(BRASIL, 2010b)
RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012	Lista Positiva de Monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros	(BRASIL, 2012)

As Resoluções RDC nº105/99 (BRASIL, 1999) e 17/08 (BRASIL, 2008) apresentam listas positivas de materiais, aditivos e coadjuvantes de fabricação que podem ser utilizados na formulação química dos materiais. As substâncias apresentadas nestas listas são produtos cujo potencial toxicológico é conhecido e que, quando utilizados dentro de critérios preestabelecidos, não apresentam risco

de contaminação. As substâncias que compõem uma lista positiva foram previamente estudadas e analisadas e podem apresentar ou não determinadas limitações para algumas aplicações, estabelecidas como limites de composição e de migração específica.

Uma vez determinada a adequação da formulação do material da embalagem, equipamento ou utensílios para contato com alimentos e bebidas, através da avaliação da lista positiva, este deve ser submetido a alguns ensaios de controle, denominados ensaios de migração total e de migração específica. Os ensaios devem ser realizados de modo a simular as condições reais de uso dos materiais quando em contato com os alimentos e/ou bebidas, ou seja, reproduzir as condições normais ou previstas de elaboração, fracionamento, armazenamento, distribuição, comercialização e consumo do produto. Assim, as condições de ensaio devem ser especificadas de acordo com a realidade de uso da embalagem.

O termo migração é usado para descrever o processo de transferência de massa da embalagem para o alimento. A migração de substâncias químicas é um processo de difusão, e é influenciado por parâmetros cinéticos e termodinâmicos. As variáveis principais que influenciam na migração são tempo, temperatura, espessura do material, quantidade da substância química no material, o tipo da substância, a afinidade da substância com o simulante ou com o alimento, o coeficiente de partição e o coeficiente de distribuição (ARVANITOYANNIA e BOSNEA, 2004).

O estudo de migração total tem por objetivo quantificar o total de substâncias transferidas do material de embalagem para o produto alimentício ou simulantes que imitam o comportamento de um grupo de alimentos, nas condições usuais de emprego, elaboração e armazenamento. Este ensaio não pretende identificar a natureza das substâncias migradas e, por consequência, seus resultados não têm correlação direta com a contaminação toxicológica do alimento. No entanto, deve-se ressaltar que o limite de migração total mede a

tendência do material em transferir componentes para o alimento e fornece informação sobre o potencial de interação alimento/material de embalagem. Os ensaios são realizados de acordo com a Resolução nº51/2010 (BRASIL, 2001; BRASIL, 2010a).

Os simulantes geralmente empregados nos ensaios de migração total e de migração específica são água destilada, solução aquosa de ácido acético a 3% (m/v), solução de etanol 15% (v/v) em água destilada e isooctano ou azeite de oliva. Estas soluções apresentam características similares aos alimentos, sendo recomendado, em alguns casos, o uso de uma ou mais soluções para a representação de um determinado tipo ou grupo de alimentos.

A migração específica quantifica a migração de uma substância não polimérica ou elemento particular de interesse toxicológico transferida das embalagens para os alimentos ou seus simulantes, nas condições equivalentes de ensaio (BRASIL, 2001).

A migração específica de contaminantes inorgânicos se aplica somente às embalagens poliméricas pigmentadas e os limites dos elementos estão descritos na **Tabela 2**, de acordo com a Resolução nº52/2010 (BRASIL, 2010b). A metodologia para extração é a mesma utilizada na migração total, porém utiliza-se apenas o simulante para alimentos aquosos ácidos (solução aquosa de ácido acético a 3% m/v), mesmo que o alimento que entrará em contato com a embalagem, não seja ácido.

TABELA 2. Limites de migração específica de contaminantes inorgânicos.

Elementos	Limites de migração específica (mg kg⁻¹)
Antimônio (Sb)	0,04
Arsênio (As)	0,01
Bário (Ba)	1
Boro (B)	0,5
Cádmio (Cd)	0,005
Zinco (Zn)	25
Cobre (Cu)	5
Cromo (Cr)	0,05
Estanho (Sn)	1,2
Flúor (F)	0,5
Mercúrio (Hg)	0,005
Prata (Ag)	0,05
Chumbo (Pb)	0,01

Fonte: Resolução RDC nº52/2010 (BRASIL, 2010b) .

É fundamental para a aprovação de uma embalagem, equipamento ou utensílio destinado ao contato com alimentos e/ou bebidas, que toda a cadeia produtiva esteja envolvida e comprometida no fornecimento das informações necessárias, pois somente desta forma, a avaliação e a aprovação do material poderá ser feita corretamente.

2. POLÍMEROS

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas pela repetição múltipla das unidades constitucionais ligadas umas às outras, denominadas monômeros. Plásticos são polímeros orgânicos de alta massa molecular, sintéticos ou

derivados de compostos orgânicos naturais, que podem ser moldados de diversas formas e repetidamente, normalmente pelo auxílio de calor e pressão.

As propriedades e, conseqüentemente, as aplicações dos plásticos dependem da natureza química e física do polímero. Estas são determinadas pela natureza química do(s) monômero(s), pela estrutura e massa molecular das cadeias poliméricas, pelo grau de cristalinidade e pelo nível de interação entre as cadeias de polímero. Esses fatores, por sua vez, afetam a densidade e as temperaturas de transição física a que o polímero está sujeito (OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008).

2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)

A estrutura básica do polietileno é $(-CH_2-)_n$, com ramificações ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento destas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que são obstáculos à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade. O comprimento, a quantidade e o grau de ramificação dependem do processo de polimerização e de como o monômero é utilizado.

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o homopolímero com estrutura quase totalmente linear. A regularidade espacial e o pequeno tamanho das ramificações permitem uma maior compactação entre cadeias e, conseqüentemente, maior porcentagem de cristalinidade (70% a 90%) e maior densidade.

Em geral, os polietilenos são resistentes à maioria dos produtos químicos, exceto ácidos oxidantes, halogênios livres (cloro, bromo, etc.) e certas cetonas. À temperatura ambiente, o polietileno é insolúvel em todos os solventes. Em temperaturas elevadas, a solubilidade do polietileno em hidrocarbonetos e

hidrocarbonetos clorados aumenta rapidamente. Estes mesmos solventes não dissolvem o polietileno à temperatura ambiente, porém são absorvidos pelo polímero com conseqüente intumescimento do material e comprometimento de suas propriedades. A solubilidade em um solvente particular depende da densidade do polímero, assim o PEAD tem menor solubilidade que o polietileno de baixa densidade (PEBD) e também apresenta menor tendência de intumescimento.

Os frascos de PEAD são usados para produtos farmacêuticos, alimentícios, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, produtos químicos e agroquímicos, contentores para frigoríficos e hortifrutigranjeiros. Os tambores de PEAD são moldados em diversos tamanhos, chegando a atingir até 210 litros de capacidade, sendo usados no acondicionamento de uma grande variedade de produtos químicos. Outras aplicações do PEAD são tanques de combustíveis e caixas d'água (OLIVEIRA, 2006; OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008).

2.2 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é uma poliolefina obtida pela polimerização do propileno (Figura 1). É um polímero linear, com quase nenhuma insaturação.

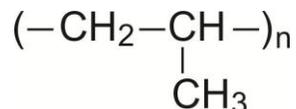


FIGURA 1. Estrutura química do polipropileno.

O PP é um produto comercial de ampla aplicação, desde não tecidos até peças injetadas. Na área de embalagem o PP é muito usado para filmes mono ou bi orientados, para rafia e filamentos. Quando aplicado em embalagens rígidas, o PP é empregado na fabricação de frascos e garrafas soprados, de tampas e caixas injetadas e de chapas para termoformação de potes e bandejas. Na

fabricação de frascos e garrafas sopradas, o PP é usado tanto em extrusão ou co-extrusão/sopro, como também em processo de injeção/sopro com bi orientação.

O PP homopolímero (formado com apenas monômero de propileno) apresenta densidade específica da ordem de 0,9 g mL⁻¹, ponto de fusão cristalina de 140 °C a 150 °C, boa barreira ao vapor d'água, média barreira a gases, boa resistência a óleos e gorduras e a produtos químicos, boa resistência à abrasão, boa estabilidade térmica e não é susceptível ao fissuramento sob tensão (stress cracking). Entretanto, é sensível à degradação oxidativa a altas temperaturas, requerendo antioxidantes para seu processamento. Caso não seja protegido, degrada pela ação da luz Ultra Violeta - UV e por agentes ionizantes. Da mesma maneira, o PP também degrada se irradiado. A degradação térmica ou por irradiação do PP promove a formação de compostos de baixo peso molecular.

As embalagens de PP podem ser desenvolvidas para produtos que requerem enchimento a quente, ou mesmo pasteurização após o enchimento e fechamento. Entretanto, esses desenvolvimentos devem ser criteriosos de forma a evitar a ocorrência de encolhimento ou deformação da embalagem, fenômeno possível no caso de embalagens que sofreram alguma orientação durante o processo de fabricação (sem estabilização térmica), ou o colapso das paredes da embalagem devido ao vácuo formado no seu interior, após a diminuição da temperatura.

Para embalagens de maior transparência o polipropileno copolímero randômico, formado com adição de 0,5% a 4% de etileno, é a opção mais indicada. A utilização de compostos de PP com agentes nucleantes é crescente, uma vez que estes aditivos têm a função de controlar o crescimento dos cristalitos durante o resfriamento, melhorando significativamente a transmissão de luz especular da embalagem (OLIVEIRA, 2006; OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008).

3. TOXICOLOGIA

3.1 Chumbo

A absorção do chumbo depende do estado físico e químico do metal e é influenciada pela idade, estado fisiológico e nutricional e fatores genéticos. Nos adultos, 5% a 15% do chumbo ingerido é absorvido, enquanto nas crianças essa absorção pode ultrapassar os 50%. A toxicidade por chumbo pode levar a distúrbios de aprendizagem em crianças, cefaleia intensa, vertigem, tremores, dores articulares, anemia, irritabilidade, agressividade, distúrbios mentais, hiperatividade, anorexia, lesões musculares e dores abdominais. A toxicidade por chumbo também induz alterações na produção de hormônios como tiroxina, hipofisários e catecolaminas. Níveis adequados no organismo de cálcio, ferro, zinco, fosfatos, vitamina C e proteínas inibem a absorção do chumbo.

O chumbo é comprovadamente carcinogênico, teratogênico e tóxico para o sistema reprodutivo. A presença de quantidades elevadas de chumbo no sangue está relacionada a problemas neurológicos, como falta de concentração e dificuldades na fala (REILLY, 2002).

A World Health Organization (WHO) em 2010 retirou o limite de ingestão semana máxima provisória tolerável (PTWI) de 0,025 mg por kilograma de peso corpóreo por considerar que esse teor de chumbo ocasiona danos neurológicos em crianças e aumento da pressão sistólica em adulto e não foi estabelecido um novo limite. (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010a).

3.2 Mercúrio

O mercúrio é um dos elementos mais tóxicos e acumulativos ao ser humano, podendo causar efeitos carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos. Estes efeitos devem-se à habilidade do mercúrio de se combinar com grupos sulfídricos de aminoácidos e estes são responsáveis pela formação de proteínas do corpo.

Sob forma líquida é extremamente volátil e quando inalados, podem facilmente atravessar a membrana alveolar até atingir a circulação sanguínea. No sangue, fígado e rins o mercúrio é oxidado à forma bivalente pelo complexo chamado hidrogênio peróxido catalise. Este tipo de mercúrio representa a maior fonte de intoxicação verificada em laboratórios industriais e de pesquisa.

A intoxicação por mercúrio pode causar danos no fígado, nos rins e sintomas neurológicos, além de possivelmente estar relacionada com doenças cardiovasculares e doenças autoimunes. Outros sintomas como tremores, anomalias do desenvolvimento fetal, cefaleia, dificuldade de concentração, estomatite, perda de dentes, aumento na salivagem, neurite periférica, gosto metálico e reações alérgicas, também podem se manifestar. O envenenamento agudo causa efeitos corrosivos violentos na pele e nas membranas das mucosas, náusea, vômitos, dor abdominal, diarreia com sangue, danos aos rins e morte dentro de 10 dias. Níveis adequados de selênio no organismo inibem a absorção e retenção do mercúrio (REILLY, 2002).

A WHO estabeleceu em 2010 o limite de ingestão semana máxima provisória tolerável (PTWI) de 0,004 mg de mercúrio por quilograma de peso corpóreo (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010b).

3.3 Arsênio

A toxicidade do arsênio depende da forma química e da sua solubilidade e varia entre espécies de animais e com a via de administração. Geralmente, o arsênio trivalente é mais tóxico do que as formas pentavalentes (BARRA, et al., 2000).

Estudos epidemiológicos em diferentes regiões do mundo têm consistentemente demonstrado uma associação forte entre, a longo prazo, ingestão de arsênio inorgânico e lesões de pele, tipicamente sob a forma de hiperqueratose, hiperpigmentação ou hipopigmentação.

O arsênio encontra-se distribuído nos tecidos e fluídos do corpo humano em concentração variável. O excesso desse elemento causa câncer de pele, fígado, bexiga e rins. A intoxicação por arsênio provoca, em casos menos graves, o aparecimento de feridas na pele que não cicatrizam. Em um estado mais crítico da contaminação podem aparecer gangrenas e danos a órgãos vitais (REILLY, 2002).

A WHO em 2010 retirou o PTWI de 0,015 mg por kilograma de peso corpóreo e estabeleceu que a menor dose de ingestão de arsênio inorgânico para o aumento de 0,5% da incidência de cancro pulmonar (BMDL 0.5) é de 3,0 ug kg⁻¹ peso corporal por dia, determinada a partir de estudos epidemiológicos utilizando uma série de hipóteses para estimar a exposição dietética total de arsênio inorgânico em água e alimentos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010b).

3.4 Cádmi

O cádmio produz efeitos tóxicos nos organismos vivos, mesmo em concentrações muito pequenas.

Causa maior preocupação os efeitos a baixas exposições durante muito tempo. Alguns efeitos de vários níveis e durações de exposição são os seguintes:

- Em pessoas que têm sido expostas a um excesso de cádmio através da dieta ou pelo ar se têm observado danos nos rins. Esta enfermidade renal normalmente não é mortal, porém pode ocasionar a formação de cálculos e seus efeitos no sistema ósseo se manifestam através de dor e debilidade.
- Em trabalhadores de fábricas, onde o nível de concentração de cádmio no ar é alta, têm sido observados severos danos aos pulmões, tais como enfisema pulmonar.
- Em animais expostos durante muito tempo ao cádmio por inalação, se tem observado o aparecimento de câncer de pulmão. Estudos em seres

humanos também sugerem que uma inalação prolongada de cádmio pode resultar num aumento do risco de contrair câncer pulmonar, como no caso dos fumantes. Não há evidências de que a ingestão de cádmio por via oral possa causar câncer.

- Também tem sido observada uma alta pressão arterial em animais expostos ao cádmio, embora se desconheça a importância da exposição a este metal na hipertensão humana.
- Outros tecidos também são danificados por exposição ao cádmio em animais ou humanos, incluindo o fígado, os testículos, o sistema imunológico, o sistema nervoso e o sangue.
- Efeitos na reprodução e no desenvolvimento têm sido observados em animais expostos ao cádmio, porém não foram verificados ainda nos seres humanos.

Apesar de serem claras as evidências da toxicidade do cádmio, não foram realizados estudos formais acerca das consequências reais que tem a ação deste metal sobre os organismos vivos, especialmente no humano (REILLY, 2002).

A WHO estabeleceu em 2010 o limite de ingestão mensal máxima provisória tolerável (PTMI) de 0,025 mg de cádmio por quilograma de peso corpóreo (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010a).

4. TÉCNICAS E PREPARO DE AMOSTRAS PARA QUANTIFICAÇÃO ELEMENTAR

As técnicas analíticas empregadas para a determinação de elementos traços em embalagens poliméricas e alimentos são a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massas com plasma acoplado

indutivamente (ICP-MS), espectrometria atômica de fluorescência (AFS), fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) e análise por ativação de nêutrons (NAA) (NOMURA et al., 2000; ERNST et al., 2000; PERRING et al., 2001; SOARES et al., 2005; SAKURAKI et al., 2006; CADORE et al., 2008; BUTLER et al., 2012).

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) vem sendo considerada uma importante ferramenta analítica para análise direta de sólido sem ou com um mínimo preparo de amostra, porém materiais de referências certificados e padrões de calibrações ainda precisam ser desenvolvidos (LEME et al., 2012; GODOI et al., 2011; CARTER et al., 2011; BUTLER et al., 2012).

ICP OES é uma técnica multielementar capaz de determinar mais de 70 elementos e baseia-se na excitação de elementos em um plasma de argônio. A energia fornecida pelo plasma é absorvida pelas moléculas, átomos e íons tornando-os excitados. As espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitindo fótons que são medidos por um sistema de detecção. A técnica de ICP OES apresenta elevada sensibilidade, alta especificidade e facilidade de operação do equipamento, mas apresenta limites de detecção mais elevados que aqueles obtidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e ICP-MS (CADORE et al., 2008; BARBOSA, 2009; BUTCHER et al., 2012).

A configuração do ICP OES com vista axial melhora o limite de detecção comparado com a configuração de vista radial. A utilização de interface de shear gás ou cooled cone interface, remove a zona fria do plasma, minimizando os efeitos de auto absorção reduzindo o efeito de matriz, previne o depósito de sais nas lentes e espelhos e aumenta a faixa linear de calibração (SCHIAVO et al., 2009).

As técnicas mais amplamente aplicadas para determinações de arsênio e mercúrio são a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) e vapor frio (CV-AAS), respectivamente. Estas técnicas têm um custo

relativamente baixo, são versáteis, facilmente automatizadas e muito sensíveis, devido à separação prévia do analito gasoso e da eficiência de introdução da amostra no sistema de atomização. A geração química de vapor acoplada com ICP OES, ICP-MS ou espectrometria de absorção atômica sequencial rápida com atomização em chama (FS-FAAS) também é utilizada, tendo como principal vantagem a determinação multielementar de forma simultânea ou sequencial, conseqüentemente a redução do tempo de análise, do consumo de reagentes e de amostra e a geração de resíduos (XIN et al., 1999; GROTTI et al., 2006; BARBOUR, 2007; KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010; WU et al., 2011; GUERRA et al., 2011; POHL e JAMROZ, 2011; LONG et al., 2012a; LONG et al., 2012b).

Para a aplicação dessas técnicas existe a necessidade de se efetuar o preparo de amostra. O método de digestão é uma etapa importante e deve ser bem criterioso para não haver perdas dos analitos por volatilização ou precipitação, aspectos que afetam a qualidade dos resultados, sendo necessário também usar métodos de digestão rápidos e que produzam baixos resíduos (KRUG, 2008).

Os métodos de digestão podem ser classificados como via úmida ou via seca. No método de digestão ou decomposição por via úmida, os procedimentos podem ser realizados em frascos abertos utilizando chapa de aquecimento ou bloco digestor ou em sistema fechado, utilizando bombas de digestão e fornos micro-ondas. Para a decomposição são utilizados ácidos de forma individual ou combinada (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido perclórico) e agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio. Em sistema aberto, o ponto de ebulição do ácido ou da mistura de reagentes determina a temperatura máxima de digestão, podendo ocasionar a perda do analito por volatilização. Em sistema fechado a massa de amostra é um limitante, pois a pressão interna durante a decomposição não pode ultrapassar o limite do equipamento de digestão (KRUG, 2008; KORN et al., 2008; SNEDDON et al., 2006; DEMIREL et al., 2008).

O sistema de digestão por alta pressão é uma alternativa para a digestão em forno micro-ondas, utilizado para digerir amostras complexas. A técnica tem como vantagem atingir temperatura de até 320°C em 40 minutos. A pressão interna de digestão é de 130 bar (1920 psi), o que permite que uma maior massa de amostra possa ser digerida, comparando-se com a técnica de micro-ondas (WHITE JR et al., 1998).

No método de digestão por via seca, utiliza-se basicamente um forno mufla para a decomposição da amostra. Podem-se usar agentes oxidantes (nitrato de magnésio e óxido de magnésio) que reduzem a perda de elementos voláteis durante a decomposição (KRUG, 2008; KORN et al., 2008).

Outros métodos de preparo de amostra sem a necessidade da eliminação completa da parte orgânica também são utilizadas para determinação de elementos em embalagens plásticas e alimentos: micro-ondas focalizado, análise em suspensão, extração assistida por ultrassom, análise direta de sólidos, extração em fase sólida e extração líquido-líquido são alguma delas (PEREIRA-FILHO et al., 2002; CADORE et al., 2008; KORN et al., 2008; KRUG, 2008; COSTA et al., 2009; EVANS et al., 2012).

4.1 Determinação de contaminantes inorgânicos em materiais poliméricos

A dissolução de materiais poliméricos geralmente é similar à de outros materiais orgânicos, utilizando ácido nítrico em frascos fechados, a altas temperaturas, ou ácido sulfúrico e um agente oxidante, em altas temperaturas e à pressão atmosférica. As técnicas de espectrometria de absorção e de emissão atômica, normalmente utilizadas para a determinação de elementos metálicos, requerem que o analito esteja numa solução aquosa ácida (CADORE et al., 2008).

Na literatura são encontrados estudos direcionados à otimização de métodos para a dissolução completa de polímero, buscando velocidade, confiabilidade e que impeçam a perda do analito.

Nomura et al. (2000) quantificaram arsênio, bromo, cádmio, cobalto, cromo, antimônio, escândio, selênio, titânio e zinco em embalagens para alimentos (refrigerante, iogurte, água, margarina e sorvete), farmacêuticas e para sangue comercializadas no Brasil, utilizando a técnica de ativação com nêutrons (NAA). Essa técnica dispensa a digestão da amostra, porém os resultados são obtidos após a irradiação da amostra (8 horas a 10 horas), e as primeiras medidas de atividades dos raios gamas são realizadas após certo tempo que podem demorar dias.

Ernst et al. (2000) quantificaram chumbo, antimônio e cádmio em amostras de resíduos poliméricos utilizados em equipamentos eletrônicos. Os elementos foram quantificados em ICP OES, absorção atômica com chama (FAAS), absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e fluorescência por raio-X (EDX-RF). Foram testados dois procedimentos de digestão: via úmida por sistema aberto, utilizando 500 mg de amostra com ácido sulfúrico concentrado, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico; digestão assistida por micro-ondas em sistema fechado, usando 150 mg de amostra e ácido nítrico concentrado, ácido fluorbórico e peróxido de hidrogênio. As amostras digeridas foram analisadas em ICP OES, FAAS e GFAAS. Para leitura em EDX-RF, utilizaram-se 500 mg de amostra, hidróxido de sódio, ácido nítrico concentrado, ácido fluorbórico e peróxido de hidrogênio. A mistura foi agitada e seca a 80 °C. Todos os métodos foram satisfatórios com exceção do procedimento que utilizou a digestão da amostra por via úmida em sistema aberto, no qual todos os resultados ficaram inferiores em relação aos dados obtidos com outros métodos, principalmente para chumbo, provavelmente devido à perda dos elementos por volatilização.

Perring et al. (2001) fizeram um estudo comparativo entre a digestão assistida por micro-ondas em sistema fechado e o digestor de alta pressão, para embalagens de alimentos de polietileno, PET, polipropileno e filme multicamada. No digestor de alta pressão utilizaram 200 mg de amostra e uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico concentrado. Na digestão por micro-ondas foram utilizados 200

mg de amostra e uma mistura de ácido nítrico, sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Foram determinados cromo, cádmio, chumbo e mercúrio em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), cromo, cádmio e chumbo em ICP OES e mercúrio em CVAAS. Os dois métodos de digestão apresentaram bons resultados de recuperação. A precisão e a exatidão na determinação dos elementos foram similares nos três equipamentos, porém utilizando ICP-MS o limite de detecção foi 200, 150, 25 e 40 vezes menor para os elementos Pb, Cd, Cr e Hg, respectivamente.

Ritter et al. (2004) realizaram a quantificação de chumbo, cromo e cádmio em materiais poliméricos em doze diferentes laboratórios com o objetivo de verificar qual o método de quantificação e digestão mais indicado para este tipo de ensaio. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos nos casos em que a digestão foi realizada em sistema de digestão por micro-ondas e digestor de alta pressão (HPA), que por permitir ambiente fechado com temperatura e pressão controladas, não ocasiona perdas por volatilização,

Sakuraki et al. (2006) quantificaram cádmio, cromo e chumbo em materiais plásticos, executando a digestão em forno de micro-ondas com o uso de ácido nítrico e sulfúrico, adicionando-os tanto isolada como concomitantemente e verificaram a formação de precipitados brancos nas digestões realizadas em policloreto de vinila e polietileno, quando utilizados ambos ácidos em um mesmo procedimento. Além disso, constataram que a utilização de ácido nítrico sem a presença de ácido sulfúrico tem maior eficiência para quantificação de chumbo.

Santos et al. (2010) utilizando análise em suspensão por absorção atômica com forno de grafite determinaram cádmio, cromo, chumbo e antimônio em plásticos utilizados em telefone celular e computador. Os plásticos das amostras analisadas foram de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS). As amostras foram moídas e trituradas, peneiradas em peneiras com poro de 45 µm, lavadas com ácido nítrico 1% e secas a 60°C por 2 horas. Para o preparo da suspensão utilizou-se 100 mg de amostra e dimetilformamida (DMF). As recuperações dos

padrões adicionados nas amostras ficaram entre 96% (cádmio) a 112% (cromo). As faixas de concentrações de 5 mg kg^{-1} – 525 mg kg^{-1} , 51 mg kg^{-1} – 611 mg kg^{-1} , 30 mg kg^{-1} – 458 mg kg^{-1} e 0,2%– 1,65% foram obtidas para cádmio, cromo, chumbo e antimônio, respectivamente.

Santos et al. (2011) também determinaram cádmio, cromo, chumbo e mercúrio em amostra de ABS utilizadas em telefone celular e computador, utilizando um ICP-MS com interface de reação e colisão (CRI) com hélio ou hidrogênio, para eliminação dos interferentes do cromo (^{52}Cr e ^{53}Cr). Para o preparo de amostra utilizou-se um forno micro-ondas com adição de 1,5 mL de ácido sulfúrico, 1,5 mL de ácido nítrico e 1,5 mL de peróxido de hidrogênio em 100 mg de ABS moído em moinho criogênico. A recuperação dos padrões adicionados na amostra foi de 87,2% (Hg) a 112,9% (Cr). Para os elementos cádmio, mercúrio e chumbo a recuperação utilizando CRI com hélio ou hidrogênio foi inferior aos valores obtidos sem o uso da interface, porém para o cromo sem o uso da interface a recuperação foi de 605,5% devido aos interferentes causados pelo carbono residual ($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$) e compostos contendo enxofre ($^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^1\text{H}^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^+$, $^1\text{H}^{36}\text{S}^{18}\text{O}^+$ e $^1\text{H}^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$) nos isótopos ^{52}Cr e ^{53}Cr .

4.2 Determinação de compostos inorgânicos em alimentos lácteos

Os alimentos iogurte e sorvete em massa, por serem matrizes complexas contendo gordura e proteínas, requerem a digestão, anteriormente, à quantificação dos elementos. Na literatura são encontrados estudos direcionados à digestão de amostras à base de leite, para a quantificação de vários elementos químicos, por via úmida, em sistema fechado com aquecimento por micro-ondas ou por via seca, usando o método de cinzas.

Fuente et al. (2003) determinaram os elementos cálcio, magnésio e zinco em iogurte utilizando a técnica de FAAS após a digestão de 5 gramas de amostra em forno mufla a 450°C por 24 horas. As cinzas foram dissolvidas com ácido

nítrico e água destilada. Desse modo, faixas de concentrações totais de 1088 mg L⁻¹ - 2050 mg L⁻¹, 101 mg L⁻¹ - 177 mg L⁻¹ e 4,0 mg L⁻¹ – 7,3 mg L⁻¹ foram obtidas para cálcio, magnésio e zinco, respectivamente.

Caggiano et al. (2005) realizaram a quantificação dos elementos cádmio, cromo, chumbo, manganês e mercúrio em leite e queijos de ovelhas. As amostras foram secas em estufa e 0,3 gramas de massa seca finamente triturada foram digeridas em forno micro-ondas com adição de 6,0 mL de ácido nítrico concentrado e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio. As determinações de cádmio, cromo, chumbo e manganês foram realizadas em um GFAAS e o mercúrio foi determinado diretamente por um analisador de mercúrio que permite a quantificação de mercúrio metálico diretamente na amostra, após pré-concentração do mercúrio por um almagador de ouro. Desse modo, faixas de concentrações totais de 0,06 mg L⁻¹ – 0,11 mg L⁻¹, 0,20 mg L⁻¹ – 0,47 mg L⁻¹, 0,20 mg L⁻¹ – 0,58 mg L⁻¹, 0,13 mg L⁻¹ – 0,15 mg L⁻¹ e 0,0011 mg L⁻¹ – 0,014 mg L⁻¹ foram obtidas para cádmio, cromo, chumbo, manganês e mercúrio, respectivamente.

Ataro et al. (2008) quantificaram os elementos vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), estrôncio (Sr), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em ICP-MS. A amostra de leite in natura foi congelada e liofilizada e 0,5 g de leite liofilizado foram digeridas em forno micro-ondas com adição de 2 mL de água deionizada e 4 mL de ácido nítrico. A temperatura máxima de digestão foi de 200°C e tempo total de digestão de 50 minutos. Os limites de detecção reportados foram de 0,016 µg L⁻¹, 0,099 µg L⁻¹, 0,103 µg L⁻¹, 0,163 µg L⁻¹, 0,006 µg L⁻¹ e 0,136 µg L⁻¹ para V, Cr, Mn, Sr, Cd e Pb e concentrações expressas em mg kg⁻¹ de massa seca nas faixas de 23,4 – 42,0, 186 – 371, 109 -299, 1880 -3150, 0,136 – 19,7 foram obtidas para V, Cr, Mn, Sr e Pb, respectivamente, e em todas as amostras analisadas a concentração de cádmio ficou abaixo do limite de detecção.

Nascimento et al. (2010) determinaram em ICP OES os elementos cálcio (Ca), potássio (K), manganês (Mn), sódio (Na), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe),

magnésio (Mg), zinco (Zn), bário (Ba), alumínio (Al), cádmio (Cd), chumbo (Pb), vanádio (V), níquel (Ni), cobalto (Co) e lítio (Li) em leite materno até 3 dias após o parto e leite recolhido após 14 dias a 28 dias do parto. Utilizou-se um forno micro-ondas para a digestão de 1 mL de leite materno, com adição de 2 mL de ácido nítrico concentrado e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio. Para verificação da recuperação dos padrões, foram adicionados 3 diferentes concentrações de cada analito na amostra, os resultados ficaram entre 83,1% (V) a 115,6% (Na) para todas as concentrações adicionadas. Porém os elementos Cu, Zn Ca, Na, K tiveram uma recuperação entre 134% (Cu) a 218,1% (K) e de 43,2% para ferro, quando foi adicionado concentrações de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, Zn e Fe e de 75mg L^{-1} para K, 20mg L^{-1} para Na e 50mg L^{-1} para Ca. Os erros relacionados a esses testes podem ter ocorrido pela alta concentração desses elementos na amostra.

Bakircioglu et al. (2011) compararam três métodos de digestão (cinzas, via úmida em sistema aberto e por micro-ondas) para quantificação, em ICP OES, de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, selênio (Se) e Zn em amostras de queijo e cream cheese. Na digestão por cinza, 1 grama de amostra foi colocada em uma mufla a temperatura de 450°C a 500°C por 16 horas, após esse período adicionou-se 1 mL de ácido nítrico concentrado e incinerou novamente a amostra por 6 horas. O digerido foi filtrado para um balão volumétrico. Na digestão por via úmida em sistema aberto, utilizou-se 16 mL de uma mistura ácido nítrico e peróxido de hidrogênio na proporção 3:1 para 1 grama de amostra e aqueceu-se em uma chapa de aquecimento por 4 horas, o digerido foi filtrado para um balão volumétrico. No método de digestão por micro-ondas 1 grama de amostra foi digerida após a adição de 6 mL de ácido nítrico e 2 mL de peróxido de hidrogênio, o tempo total de digestão foi de 31 minutos. Comparando os resultados obtidos pelos três métodos de digestão com o valor de um material de referência certificado de chá (GBW 07605), a digestão por micro-ondas e por via úmida em sistema aberto apresentaram resultados entre 90 a 100%. O método por cinza apresentou resultado de 68% (Ni) a 94,1% (Mn). Provavelmente houve a perda

dos analitos por volatilização. Para as amostras de queijos estudadas, os resultados obtidos com a digestão por micro-ondas foram sempre maiores em relação aos outros procedimentos de digestão para todos os elementos estudados.

Llorent-Martinez et al. (2012) determinaram 20 elementos, prata (Ag), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb), estanho (Sn), titânio (Ti) , vanádio (V), alumínio (Al), ferro (Fe), mercúrio (Hg) e zinco (Zn) em iogurte com leite de vaca e iogurte com leite de soja, utilizando um ICP-MS com padrão interno de índio. Utilizou-se um forno micro-ondas para a digestão de 4 gramas de amostra, com tempo de digestão de 26 minutos a uma temperatura de até 180°C com adição de 6 mL de ácido nítrico concentrado. A recuperação dos padrões adicionados na amostra ficou entre 88% (prata) a 110% (mercúrio) e os limites de detecção ficaram na faixa de 0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 5,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti e V e de 80 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 35 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 12 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Al, Fe, Hg e Zn, respectivamente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Acompanhar as tendências do mercado de alimentos, suprir a demanda e antecipar os desejos dos consumidores, é um objetivo que a indústria de embalagem tem buscado nos últimos anos.

A especificação de uma embalagem segura para contato com alimentos se inicia na seleção de matérias-primas e aditivos (lista positiva), exige que o setor de conversão tenha boas práticas de fabricação e transporte das embalagens de forma higiênica até a indústria de alimentos. A partir desse ponto ela deve cumprir com suas funções de contenção e proteção do alimento, suportar as temperaturas de processamento, transporte e armazenagem, sem contaminações e alterações organolépticas. Nos pontos de venda, deve atrair o consumidor pelo *design* e conveniência. Ela deve informar o consumidor, trazendo instruções de preparo do alimento e condições de armazenamento, deve oferecer praticidade de uso e possibilidade de refeitamento. Após o consumo do alimento, o material de embalagem deve ser adequado para reutilização ou descarte e reciclagem.

As embalagens poliméricas são as mais utilizadas para o envase de bebidas e alimentos. No entanto, por não ser uma embalagem totalmente inerte e apresentar em sua constituição substâncias químicas de potencial tóxico que podem migrar para o alimento, sua utilização é controlada por órgãos regulamentadores.

A preocupação dos órgãos de regulamentação é com a saúde do consumidor, que pode estar sujeito à exposição crônica de substâncias tóxicas presentes nas embalagens poliméricas, que podem migrar para o alimento.

Portanto, é essencial que os regulamentos de controle de embalagem para contato com alimentos acompanhem o desenvolvimento tecnológico, utilizem métodos analíticos adequados para fiscalização e que avaliem toda a cadeia de embalagem, da escolha da matéria-prima até o descarte.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARVANITOYANNIS, I. S.; BOSNEA, L. Migration of substances from food packaging materials to foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 44, n. 2, p. 63-76, 2004.

ATARO, A. et al. Quantification of trace elements in raw cow's milk by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chemistry*, v. 111, n. 1, p. 243-248, 2008.

BAKIRCIOGLU, D.; KURTULUS, Y. B.; UCAR, G. Determination of some traces metal levels in cheese samples packaged in plastic and tin containers by ICP OES after dry, wet and microwave digestion. *Food and Chemical Toxicology*, v. 49, n. 1, p. 202-207, 2011.

BARBOSA, P. S. M. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de As, Cd, Cr, Hg e Pb em embalagens celulósicas para alimentos por espectrometria de absorção atômica e amostragem direta de sólidos. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BARBOUR, R. Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de metalurgia de cobre. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

BARRA, C. M. et al. Especificação de arsênio: uma revisão. *Química Nova*, v.23, n.1, p. 58-70, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n. 105 de 19 de maio de 1999. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 maio 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 91 de 11 de maio de 2001. Dispõe sobre critério gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 15 maio 2001.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 mar. 2008a.**

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 20 de 26 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre embalagens de polietileno tereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinado a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 27 mar. 2008b.**

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010a. 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, 22 dez. 2010a.**

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 52 de 26 de novembro de 2010b. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 22 dez. 2010b.**

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 21 nov. 2012.**

BUTCHER, D. J.. Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, DOI:10.1080/05704928.2012.717570, 2012 (on line version).

BUTLER, O. T.; CAIRNS, W. R. L.; COOK, J. M.; DAVIDSON, C. M. Atomic spectrometry update. Environmental analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 2, p. 187-221, 2012.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533-1542, 2008.

CAGGIANO, R. et al. Metal levels in fodder, milk, dairy products, and tissues sampled in ovine farms of Southern Italy. **Environmental Research**, v. 99, n. 1, p. 48-57, 2005.

CARTER, S.; FISHER, A. S.; GOODALL, P. S.; HINDS, M. W.; LANCASTER, S.; SHORE, S. Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2319-2372, 2011.

COSTA, L. M.; SANTOS, D. C. M. B.; HATJE, V. et al. Focused-microwave-assisted acid digestion: evaluation of losses of volatile elements in marine invertebrate samples. **Journal of Food Compositions and Analysis**, v. 22, n. 3, p. 238-241, May 2009.

DEMIREL, S.; TUZEN, M.; SARACOGLU, S.; SOYLAK, M. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1020–1026, 2008.

ERNST, T.; POPP, R.; ELDIK, R. van. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications. **Talanta**, v. 53, n. 2, p. 347-357, 2000.

EVANS, E. H.; PALMER, C. D.; SMITH, C. M. M. Atomic spectrometry update. Advances in atomic spectrometry and related techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 909-927, 2012.

FUENTE, M. A.; MONTES, F.; GUERRERO, G.; JUÁREZ, M. Total and soluble contents of calcium, magnesium, phosphorus and zinc in yoghurts. **Food Chemistry**, v. 80, n. 4, p. 573–578, 2003.

GODOI, Q.; LEME, F. O.; TREVIZAN, L. C. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, n. 2, p. 138-143, Feb. 2011.

GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MAGI, E. Simultaneous determination of arsenic, selenium and Mercury in foodstuffs by chemical vapour generation

inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Annali di Chimica**, v. 96, n. 11-12, p. 751-764, 2006.

GUERRA, M. B. B. et al. Determination of As and Sb in mineral waters by fast sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, Massachusetts, v. 3, p. 599-605, 2011.

KORN, M. G. A. et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods: a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 67-92, 2008.

KRUG, Francisco J. **Métodos de preparo de amostras**: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba, 2008.

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Chemical interferences in hydride generation atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 166-176, 2010.

LEME, F. O.; GODOI, Q.; KIYATAKA, P. H. M. et al. Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3598-3603, Feb. 2012.

LLORENT-MARTÍNEZ, E. J.; FERNÁNDEZ DE CÓRDOVA; RUIZ-MEDINA, A.; ORTEGA-BARRALES, P. Analysis of 20 trace and minor elements in soy and dairy yogurts by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 102, p. 23-27, 2012.

LONG, Z.; CHEN, C.; HOU, X.; ZHENG, C. Recent advance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part II: analysis of real samples. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 47, n. 7, p. 495-517, 2012b.

LONG, Z.; LUO, Y.; ZHENG, C.; DENG, P.; HOU, X. Recent advance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part I: technique development. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 47, n. 5, p. 382-413, 2012a.

NASCIMENTO, R. S.; FROES, R. E. S.; SILVA, N. O. C. et al. Quantification of inorganic constituents in brazilian human milk by ICP OES. **Analytical Letters**, v. 43, n. 6, p. 960-971, 2010.

NOMURA, D. H.; MATEUS, S. F.; SAIKI, M.; BODE, P. Characterization of inorganic components in plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 244, n. 1, p. 61-65, 2000.

OLIVEIRA, Léa M. (Ed.) Requisitos de proteção de produtos em embalagens plásticas rígidas. Campinas: ITAL/CETEA, 2006. 327 p.

OLIVEIRA, Léa M. e QUEIROZ, Guilherme C. (Org.) **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: ITAL/CETEA, 2008. 372 p.

PADULA, M.; ITO, D. Embalagem e segurança dos alimentos. **Informativo CETEA**. Campinas, v. 18, n. 2, p. 2-4, abr./mai./jun. 2006.

PEREIRA-FILHO, E. R.; BERNDT, H.; ARRUDA, M. A. Z. Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 17, n. 10, p.1308-1315, 2002.

PERRING, L. et al. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, n. 1, p. 76-81, 2001.

POHL, P.; JAMROZ, P. Recent achievement in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1317-1337, 2011.

REILLY, C. **Metal Contamination of Food**. 3rd Ed, Blackwell Science, 2002.

RITTER, A. et al. Interlaboratory test on polymers: determination of heavy metals in polymer matrices. **Polymer Testing**, St. Gallen, n. 23, p. 467-474, 2004.

SAKURAKI, H. et al. Digestion of plastic materials for the determination of toxic metals with a microwave oven for household use. **Analytical Sciences**, Chiba, V. 22, p. 225-228, 2006.

SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A.; BACCAN, N.; CADORE, S. Determination of toxic elements in plastics from waste electrical and electronic equipment by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 81, n. 4-5, p. 1781-1787, June 2010.

SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A.; CADORE, S. Determination of Cd, Cr, Hg and Pb in plastics from waste electrical and electronic equipment by inductively coupled plasma mass spectrometry with collision-reaction interface technology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1 - 3, p. 833 - 839, June 2011.

SCHIAVO, D.; TREVIZAN, L. C.; PEREIRA-FILHO, E. R. et al. Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, n. 6, p. 544-548, June 2009.

SNEDDON, J.; HARDAWAY, C.; BOBBADI, K. K.; REDDY, A. K. Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy: an overview and selected recent applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 41, n. 1, p. 1-14, 2006.

SOARES, E. P.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Determination of inorganic constituents and polymers in metalized plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 264, n. 1, p. 9-13, 2005.

WHITE JR., R. T.; KETTISCH, P.; KAINRATH, P. The high pressure asher: a high-performance sample decomposition system as an alternative to microwave-assisted digestion. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, n. 6, p. 187-192, Nov./Dec. 1998.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Evaluation of certain food additives and contaminants**: seventy-third report of the Joint FAO/WHO Expert. 73nd. ed. Geneve: World Health Organization, 2010a. 226 p. (WHO technical report series; 960).

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Evaluation of certain contaminants in food**: seventy-second report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. 72nd. ed. Rome: World Health Organization, 2010b. 105 p. (WHO technical report series; 959).

WU, X.; YANG, W.; LIU, M.; HOU, X.; ZHENG, C. Vapor generation in dielectric barrier discharge for sensitive detection of mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1204-1209, 2011.

XIN, Y.; ZHENHUAN, L.; ZUCHENG, J. et al. Study of the simultaneous determination of trace arsenic and mercury by flow injection/hydride generation/ICP-AES. **Analytical Letters**, v. 32, n. 10, p. 2105-2114, 1999.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS PRESENTES EM EMBALAGENS DE POLIPROPILENO PARA SORVETES

Paulo Henrique M. Kiyataka e Juliana Azevedo Lima Pallone¹

¹ Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos,
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13083-862, Campinas, SP, Brasil

Resumo

O objetivo do trabalho foi avaliar o teor chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As) presentes em embalagens de polipropileno (PP) para sorvete e a migração desses elementos utilizando o próprio alimento e um simulante (solução aquosa de ácido acético 3%) estabelecido pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Foram utilizadas dez amostras comerciais de sorvete, coletadas no mercado de Campinas, SP. As embalagens e os sorvetes foram digeridos em um digestor de alta pressão e os elementos migrados para o simulante foram determinados diretamente na solução. Os teores dos elementos estudados foram quantificados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os resultados obtidos nas análises das embalagens mostraram que oito entre as dez avaliadas apresentaram valores abaixo dos limites de quantificação de Pb, Cd, Hg e As, correspondentes a $18,2 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Uma embalagem avaliada apresentou resultado de Cd de $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$ e uma outra embalagem o teor de Pb foi de $1,64 \text{ mg kg}^{-1}$. Os resultados de migração específica desses elementos em solução de ácido acético a 3% após o contato por 10 dias a 40°C e para o sorvete após estocagem por 365 dias a -20°C , indicaram valores inferiores aos limites de quantificação do método.

Palavras-chave: embalagem; polipropileno; sorvete; arsênio; mercúrio; cádmio; chumbo; ICP OES

Abstract

The aim of this work was to evaluate the level of lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg) and arsenic (As) present in polypropylene (PP) packaging for ice cream and the migration of these elements from packaging into yogurt and food simulant (acetic acid 3% solution) established by ANVISA (National Agency of Sanitary Surveillance). Ten samples of ice cream were evaluated, collected in Campinas-SP retailers. The packaging and the ice cream were digested in a high pressure digester and the migrate elements into food simulant were quantified directly in the solution. The levels of the studied elements were quantified by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer (ICP OES). The results obtained showed that eight in ten evaluated samples were below the limit of quantification for Pb, Cd, Hg and As, corresponding to $18.2 \mu\text{g L}^{-1}$, $2.6 \mu\text{g L}^{-1}$, $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ and $1.7 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. One sample presented 0.45 mg kg^{-1} for Cd and another sample presented 1.64 mg kg^{-1} for Pb. The results for the specific migration in acetic acid 3% solution after contact at 40°C for 10 days and specific migration in ice cream after storage at -20°C for 365 days, that is, values were below the quantification limits of method used.

Keywords: packages; polypropylene; ice cream; lead; cadmium; mercury; arsenic; ICP OES

1. Introdução

O uso de embalagens poliméricas para contato com alimentos tem crescido nas últimas décadas, devido ao aumento do consumo de alimentos industrializados. A questão da segurança alimentar vem adquirindo importância e as cobranças são crescentes por parte dos órgãos públicos, das empresas e dos consumidores para que os alimentos não ofereçam risco à saúde do consumidor e não contaminem o meio ambiente após o uso.

Neste contexto a embalagem é um componente indispensável, pois ela contém e protege o alimento durante a sua vida útil. Ela deve ser cuidadosamente especificada para assegurar que seja compatível com o alimento e não seja um veículo de contaminação, tendo-se em conta que os materiais não são totalmente inertes e pode ocorrer migração de substâncias para o produto acondicionado.

As embalagens poliméricas são as mais utilizadas para o envase de bebidas e alimentos. No entanto, por não ser uma embalagem totalmente inerte e apresentar em sua constituição substâncias químicas de potencial tóxico, que podem migrar para o alimento, sua utilização é controlada por órgãos regulamentadores.

A compatibilidade da embalagem com o alimento se refere principalmente à segurança de que as substâncias que venham a migrar da embalagem para o produto em contato não ocasionem alterações nas suas características sensoriais ou incorporação de resíduos tóxicos que possam torná-los impróprios para o consumo (OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008).

Uma classe de substâncias potencialmente tóxicas que podem fazer parte da embalagem e migrar para os alimentos são os contaminantes inorgânicos, tais como, chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As), cuja maior fonte são aditivos, principalmente catalisadores, estabilizantes térmicos, pigmentos e corantes inorgânicos (FORDHAM et al., 1995; OLIVEIRA, 2006; ZENEBON et al., 2004; ÖZER et al., 2011).

A migração de substâncias químicas da embalagem para o alimento ou simulante é um processo complexo. O principal mecanismo desse processo é a difusão. A difusão é a transferência de massa resultante de movimentos moleculares naturais e espontâneos que ocorrem sem a ajuda de forças externas. As variáveis principais que influenciam na migração são tempo de contato, temperatura, tipo de material, espessura do material, quantidade da substância química no material, o tipo da substância, a afinidade da substância com o simulante ou com o alimento (BARNES et al., 2007; OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008).

Para assegurar que existe o controle necessário sobre qualquer substância que possa migrar para o alimento acondicionado, foram elaboradas e estabelecidas legislações sobre materiais de embalagem para contato com alimentos. A Resolução RDC nº 52, de 26 de novembro de 2010, publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (Brasil, 2010) estabelece limites e método analítico para quantificar zinco (Zn), cromo (Cr), antimônio (Sb), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), bário (Ba), selênio (Se), chumbo (Pb) e arsênio (As) em pigmentos e corantes e indica também limites e método analítico para quantificar a migração dos elementos antimônio (Sb), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), estanho (Sn), mercúrio (Hg), flúor (F), prata (Ag), bário (Ba), boro (B) e zinco (Zn), da embalagem polimérica pigmentada para uma solução de ácido acético 3%. Porém, independentemente de ocorrer a migração total ou parcial para os alimentos, os metais presentes nas embalagens podem contaminar o meio ambiente quando a embalagem é descartada ou durante o tratamento do resíduo sólido.

Embora do ponto de vista de segurança do alimento existam Resoluções e Portarias que regulamentam as embalagens para alimentos, atualmente no Brasil não há nenhuma legislação ambiental que se aplique às embalagens de alimentos pós-consumo.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada pelo Decreto nº 7404, de 23 de dezembro de 2010, pode ser um marco para homologar uma legislação específica para o estabelecimento de limites totais de contaminantes inorgânicos nas embalagens para alimentos. A PNRS prioriza e compartilha com todos, poder público das diferentes esferas, setor econômico e segmentos sociais, a responsabilidade pela gestão integrada e pelo gerenciamento dos resíduos sólidos (JARDIM, 2012).

As técnicas analíticas empregadas para a determinação de elementos traços em embalagens poliméricas e alimentos são a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectrometria atômica de fluorescência (AFS), fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) e análise por ativação de nêutrons (NAA) (NOMURA et al., 2000; ERNST et al., 2000; PERRING et al., 2001; SOARES et al., 2005; SAKURAKI et al., 2006; CADORE et al., 2008; BUTLER et al., 2012).

ICP OES é uma técnica multielementar capaz de determinar mais de 70 elementos e baseia-se na excitação de elementos em um plasma de argônio. A energia fornecida pelo plasma é absorvida pelas moléculas, átomos e íons tornando-os excitados. As espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitindo fótons que são medidos por um sistema de detecção. A técnica de ICP OES apresenta elevada sensibilidade, alta especificidade e facilidade de operação do equipamento, mas apresenta limites de detecção mais elevados que aqueles obtidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e ICP-MS (CADORE et al., 2008; BARBOSA, 2009; BUTCHER et al., 2012).

As técnicas mais amplamente aplicadas para determinação de arsênio e mercúrio são a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) e vapor frio (CV-AAS), respectivamente. Estas técnicas têm um custo relativamente baixo, são versáteis, facilmente automatizadas e muito sensíveis,

devido à separação prévia do analito gasoso e da eficiência de introdução da amostra no sistema de atomização. A geração química de vapor acoplada com ICP OES, ICP-MS ou espectrometria de absorção atômica sequencial rápida com atomização em chama (FS-FAAS) também é utilizada, tendo como principal vantagem a determinação multielementar de forma simultânea ou sequencial, consequentemente a redução do tempo de análise, do consumo de reagentes e de amostra e a geração de resíduos (XIN et al., 1999; GROTTI et al., 2006; BARBOUR, 2007; KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010; WU et al., 2011; GUERRA et al., 2011; POHL e JAMROZ, 2011; LONG et al., 2012a; LONG et al., 2012b).

Para a aplicação dessas técnicas existe a necessidade de se efetuar o preparo de amostra. O método de digestão é uma etapa importante e deve ser bem criterioso para não haver perdas dos analitos por volatilização ou precipitação, aspectos que afetam a qualidade dos resultados, sendo necessário também usar métodos de digestão rápidos e que produzam baixo ruído (KRUG, 2008; KORN et al., 2008).

O sistema de digestão por alta pressão é uma alternativa à técnica de digestão em forno micro-ondas utilizada para digerir amostras complexas em sistema fechado. A técnica tem como vantagem atingir temperatura de até 320°C em 40 minutos. A pressão interna de digestão é de 130 bar (1920 psi) então, uma massa de amostra maior pode ser digerida comparada com a técnica de micro-ondas (WHITE JR et al., 1998).

Este estudo objetivou quantificar chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As) presentes nas embalagens de polipropileno (PP) para sorvete, a migração desses elementos para o sorvete acondicionado e para um simulante do alimento: solução aquosa de ácido acético 3%, com a utilização de sistema de digestão por alta pressão e ICP OES.

2. Material e Métodos

2.1 Amostras

Foram adquiridas no mercado de Campinas, SP, 10 amostras de sorvete de massa acondicionadas em potes de polipropileno (PP), com a preocupação da obtenção de embalagens de diferentes cores, descritas na Tabela 1. Não foi possível levar em consideração a escolha do sabor do sorvete. Os produtos foram escolhidos com data de produção de no máximo 30 dias, de forma a minimizar a influência do tempo de contato nos ensaios de avaliação de migração específica.

TABELA 1. Descrições das embalagens de PP analisadas.

Amostras	Fabricante	Cor da Embalagem	Sabor do Sorvete	Capacidade
A	X	Azul	Chocolate/creme/morango	2 l
B	X	Verde	Limão	700 ml
C	X	Amarelo	Manga	700 ml
D	X	Vermelho	Chocolate e coco	2 l
E	X	Amarelo	Chocolate branco	2 l
F	Y	Dourado	Pistache	900 mL
G	Z	Rosa	Chocolate	2 l
H	Z	Branco	Chocolate branco	2 l
I	W	Amarelo	Manga e maracujá	2 l
J	W	Branco	Chocolate	2 l

Para cada amostra foram adquiridas 4 unidades do mesmo lote, sendo uma unidade utilizada na quantificação do teor inicial de chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As) no sorvete. A mesma embalagem, vazia, foi utilizada para quantificar o teor total dos elementos no pote de PP. Duas outras

embalagens foram esvaziadas e utilizadas para quantificar migração específica dos elementos estudados para o simulante de ácido acético 3%, após lavagem com água Milli-Q, conforme método estabelecido pela Resolução RDC nº52/2010, e uma outra unidade ficou estocada a -20°C por 365 dias, tempo estimado da vida útil do produto. Após este período foi quantificado o teor de Pb, Cd, Hg e As migrado para o sorvete.

2.2 Instrumentação

Todas as determinações dos elementos deste trabalho foram realizadas utilizando-se um ICP OES modelo OPTIMA 2000DV, da PerkinElmer, acoplado com sistema de gerador de hidreto e vapor a frio, FIAS 400. Os parâmetros utilizados para operação do ICP se encontram na **Tabela 2**.

Para a determinação de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) foi utilizado um nebulizador pneumático *Cross Flow* e câmara de nebulização *Ryton Scott*. Para a determinação de As foi utilizada a técnica de geração de hidreto e para o mercúrio a técnica de geração a vapor a frio, ambos utilizando como agente redutor uma solução de borohidreto de sódio (1,2%) em meio alcalino e leitura simultânea. Para facilitar o tratamento da amostra e evitar contaminação por outros reagentes, optou-se por usar uma alta concentração do agente redutor, de 1,2%. De acordo com Grotti et al. (2006) e Pohl e Jamroz (2011) a alta concentração de borohidreto de sódio dispensa o uso de outros agentes redutores antes da quantificação, por exemplo: L-cisteína, ácido clorídrico concentrado e iodeto de potássio (KI), para reduzir o arsênio no estado de valência V para arsênio no estado de valência III.

TABELA 2. Parâmetros instrumentais do ICP OES.

Elementos: Pb e Cd	
Potência do plasma: 1300 W	Fluxo de gás: 15 L min ⁻¹
Altura de observação: 15 mm	Fluxo de gás auxiliar: 0,2 L min ⁻¹
Vista: axial	Fluxo do nebulizador: 0,55 mL min ⁻¹
	Comprimentos de ondas de leitura
Vazão de introdução da amostra: 1,5 mL min ⁻¹	Pb: 220,353 nm
	Cd: 228,802 nm

Elementos: As e Hg	
Potência do plasma: 1450 W	Fluxo de gás: 17 L min ⁻¹
Altura de observação: 15 mm	Fluxo de gás auxiliar: 0,2 L min ⁻¹
Vista: axial	Fluxo do nebulizador: 0,50 mL min ⁻¹
	Comprimentos de ondas de leitura
Velocidade da bomba: 80 rpm	As: 193,696 nm
	Hg: 194,168 nm

Para decomposição das amostras foi utilizado um digestor de alta pressão modelo HPA-S, da Anton Paar equipado com rotor de alumínio e frasco de quartzo de 90 mL.

2.3 Materiais e reagentes

Foram utilizados ácido nítrico (HNO₃) 65% (m/m), ácido sulfúrico (H₂SO₄) 96% (m/m), ácido acético, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (v/v) e hidróxido de sódio de grau analítico, procedentes da Merck e borohidreto de sódio de grau analítico da marca Vetec. As soluções foram preparadas com água deionizada com resistividade de 18,2 MΩ. cm, purificada em sistema Milli-Q da Millipore.

As soluções de calibração do ICP OES foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque Titrisol da Merck, contendo 1000 mg L^{-1} . Para o Hg foi utilizada um solução estoque pronta de 1000 mg L^{-1} da Merck.

Todas as vidrarias e frascos utilizados foram previamente descontaminados em solução de HNO_3 20% (v/v), deixando-os em contato com a solução do ácido por no mínimo 24 horas. Após esse período foram lavados com água purificada em sistema Elix da Millipore.

Dois materiais de referência certificados de polietileno de baixa densidade adquiridos do Institute for Reference Materials and Measurements, ERM-EC681k e ERM-EC680k, foram utilizados para avaliar a exatidão do método.

2.4 Preparo de amostra

A metodologia empregada na quantificação de Pb, Cd, Hg e As na embalagem de PP baseou-se na pesagem de 300 mg de amostra previamente cortada com tesoura em pequenos pedaços em balança analítica com resolução de 10^{-4} g em um tubo digestor do sistema HPA-S. Para definir os parâmetros de digestão utilizou-se uma amostra de PP vermelha e uma amostra de PP branca, sendo testados 3 programas de digestão e 5 diferentes misturas de reagentes, resultando em 5 procedimentos, conforme apresentado na **Tabela 3**. Após a digestão, cada amostra foi diluída para um volume final de 25 mL com água ultra purificada.

TABELA 3. Procedimentos utilizado para a digestão de embalagem de PP .

Procedimentos	Reagentes	Etapa	Rampa	Temperatura	Tempo de permanência
1	5mL de HNO ₃	1	45 min	250 °C	30 min
		2	10 min	320 °C	120 min
2	5mL de HNO ₃	1	45 min	250 °C	15 min
		2	15 min	320 °C	150 min
3	3 mL de HNO ₃ +	1	45 min	250 °C	15 min
	1,0 mL de H ₂ O ₂	2	15 min	320 °C	150 min
4	3 mL de HNO ₃ +	1	45 min	250 °C	15 min
	1,0 mL de H ₂ O ₂	2	15 min	320 °C	180 min
5	3 mL de HNO ₃ +	1	45 min	250 °C	15 min
	1,0 mL de H ₂ SO ₄	2	15 min	320 °C	180 min

A quantificação de Pb, Cd, Hg e As no sorvete foi realizada no zero dia (data que a amostra foi adquirida) e após 365 dias de estocagem a -20 °C. As amostras de sorvetes foram transferidas das embalagens originais para frascos de polietileno previamente limpos com ácido nítrico 20%, após o tempo de estocagem.

A metodologia empregada na quantificação dos teores dos elementos Pb, Cd, Hg e As na amostra de sorvete baseou-se na pesagem de 1000 mg de sorvete, após o descongelamento, em balança analítica com resolução de 10⁻⁴ g em um tubo digestor do sistema HPA-S. Posteriormente, foi realizada a digestão ácida em sistema fechado, utilizando o HPA-S, com adição de ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio 30%. Para definir os parâmetros de digestão foram testados dois programas de digestão e 5 diferentes misturas de reagentes, resultando em 9 procedimentos, conforme apresentado na **Tabela 4**. Após a digestão, cada amostra foi diluída para um volume final de 25 mL com água ultra purificada.

TABELA 4. Procedimentos utilizados para a digestão de sorvete.

Procedimentos	Reagentes	Etapa	Rampa	Temperatura	Tempo de permanência
1	2 mL de HNO ₃	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	10 min
2	3 mL de HNO ₃	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	10 min
3	2 mL de HNO ₃ + 0,5 mL H ₂ O ₂	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	10 min
4	3 mL de HNO ₃ + 0,5 mL H ₂ O ₂	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	10 min
5	3 mL de HNO ₃	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	30 min
6	3 mL de HNO ₃ + 0,5 mL H ₂ O ₂	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	30 min
7	3 mL de HNO ₃ + 1,0 mL H ₂ O ₂	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	30 min
8	3,5 mL de HNO ₃	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	30 min
9	3,5 mL de HNO ₃ + 0,5 mL H ₂ O ₂	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	30 min

Para definição do procedimento de digestão do polímero e do sorvete foi verificado a ausência de turvação e precipitados após a digestão. Além da análise visual do digerido, também foi quantificado, no ICP OES, o carbono residual para verificar a eficiência da digestão das amostras digeridas, utilizando o método descrito em (GOUVEIA et al., 2001) e uma curva padrão construída a partir de uma solução de glicose, no comprimento de onda de 193,030 nm.

As migrações específicas de Pb, Cd, Hg e As para a solução de ácido acético 3% seguiu a metodologia estabelecida na norma (EN1186, 2003), conforme estabelece a Resolução RDC nº52/2011. A amostra foi mantida em contato com o simulante solução de ácido acético 3% (m/v) à temperatura de 40 °C por 10 dias, usando uma relação padrão de área de material por volume de simulante de $6 \text{ dm}^2 \text{ kg}^{-1}$ e após o contato a determinação dos elementos foi realizada diretamente no simulante em ICP OES.

2.5 Parâmetros de validação

2.5.1 Linearidade

A linearidade da curva de calibração de cada elemento foi determinada pelo método dos mínimos quadrados, calculada pelo software (WinLab32™) do equipamento ICP OES a cada análise realizada.

2.5.2 Limites de detecção e quantificação

Para determinar os limites de detecção e de quantificação foram realizadas 7 leituras do branco após a digestão. Para as análises nas embalagens, o branco foi composto por uma solução aquosa com 16% de HNO₃ concentrado e 4% de H₂SO₄ concentrado; para as amostras de sorvete, o branco era formado por uma solução aquosa de 14% de HNO₃ concentrado; para o estudo da migração específica para o simulante, o branco foi constituído por uma solução aquosa de ácido acético 3% com 4% de HNO₃ concentrado. O limite de detecção foi calculado pela equação 1 e o limite de quantificação foi calculado pela equação 2 (INMETRO, 2011).

Equação 1

$$LD = X + t.s$$

X = média dos valores dos brancos da amostra

t = valor de t student unilateral, para 99% de confiança (3,143).

s = desvio padrão dos brancos da amostra.

Equação 2

$$LQ = (X + 10.s)$$

X = média dos valores dos brancos da amostra

s = desvio padrão dos brancos da amostra.

2.5.3 Exatidão

A exatidão do método para determinação dos elementos na embalagem foi determinada com uso de dois materiais de referência certificados, utilizando o procedimento 5 de digestão da amostra. A exatidão foi avaliada através do erro relativo, conforme a equação 3 (INMETRO, 2011).

Equação 3

$$ER(\%) = (X_{lab} - X_v) * 100 / X_v$$

Onde:

ER : Erro Relativo

X_{lab}: Valor obtido experimentalmente

X_v : Valor do Certificado do material de referência.

Para verificar a exatidão do método de digestão do sorvete foi realizado um estudo de recuperação. Foram adicionados três concentrações de padrão no alimento. Depois da adição, a amostra foi submetida ao procedimento de decomposição no HPA-S. A exatidão do método da migração específica no

simulante ácido acético 3%, também foi realizado um estudo de recuperação adicionando três concentrações de padrão na solução, antes da leitura em ICP OES.

2.5.4 Precisão

A precisão do método foi avaliada através da repetibilidade, utilizando dois materiais de referência. A partir dos resultados, foi calculado o desvio padrão amostral e a repetibilidade foi expressa como coeficiente de variação.

Os valores de CV obtidos foram comparados com o coeficiente de variação máximos aceitáveis (CVm (%)) obtidos pela equação 4 (HORWITZ, 1982).

Equação 4

$$CVm (\%) = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Onde:

C = concentração estudada expressa como potência de 10, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

O coeficiente de variação do ensaio realizado é obtido pela equação 5:

Equação 5

$$CV (\%) = \text{desvio padrão} \times 100 / \text{média}$$

Os resultados dos ensaios tem grau de concordância quando o coeficiente de variação calculado pela equação 4 for inferior ou igual ao obtido pelo cálculo usando a equação 5.

3. Resultados e Discussão

3.1 Teor total de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio

3.1.1 Método de digestão do polímero

Os procedimentos 1 a 4 (Tabela 3) não foram eficientes para a eliminação completa da matéria orgânica, após a digestão observou-se a presença de um precipitado branco e sobrenadante turvo.

O procedimento 5 apresentou uma solução incolor sem precipitado somente para a embalagem de PP vermelha. Entretanto, o carbono residual, quantificado após as digestões das amostras de PP, foi inferior a 1%, então optou-se por utilizá-lo.

Para a embalagem de PP na cor branca, apesar do baixo teor de carbono residual, observou-se a presença do pigmento dióxido de titânio no digerido em todos os procedimentos testados. O dióxido de titânio é um sólido cristalino, existindo em três formas fundamentais: rutilo tetragonal, prisma tetragonal ou anastase e bruquita ortorômbica.

Os cristais de dióxido de titânio na forma de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta, mais densa, mais estável e tem um índice de refração maior que os cristais anastase, por isso a forma rutilo é a mais usada em embalagem (BENTLIN et al., 2009; KORN et al., 2002)

Então, para as embalagens de cor branca foi necessária a filtração da amostra digerida, em papel de filtro com porosidade 2,5 μm , para eliminar o dióxido de titânio antes da leitura em ICP OES.

3.1.2 Parâmetro de validação para determinação dos contaminantes inorgânicos nas embalagens de polipropileno.

3.1.2.1 Linearidade

As linearidades das curvas padrão foram verificadas através do seu coeficiente de correlação (r) e todos apresentaram correlação superior a 0,999 no intervalo de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos cádmio e chumbo e de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $12,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para mercúrio e arsênio.

3.1.2.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio expressos como micrograma (μg) por litro (L), estão descritos na **Tabela 5**.

TABELA 5. Limites de detecção e quantificação.

Elementos	Limite de Detecção (LOD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de Quantificação (LOQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Pb	8,2	18,2
Cd	1,4	2,6
Hg	0,3	1,0 ⁽¹⁾
As	0,6	1,7

(1) Foi considerada a menor concentração da curva analítica.

LOD = $X + t.s$; LOQ=($X + 10.s$); X= media do branco; s=desvio padrão e t = tstudent.

Segundo o INMETRO (2011), para a análise em nível de traços, recomenda-se adotar o limite de quantificação como a concentração mais baixa da

curva analítica, por isso para o elemento mercúrio foi adotado como limite de quantificação o menor ponto da curva analítica, $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, pois concentrações inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentaram erros superiores a 20% . Para os demais elementos utilizou-se o valor calculado pela equação 2.

Os limites de quantificação expressos como micrograma (μg) por kilograma (kg) de polímero, considerando a diluição de 83,3 vezes, foram $1516,1 \mu\text{g kg}^{-1}$, $216,6 \mu\text{g kg}^{-1}$, $83,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $141,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ para chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, respectivamente.

3.1.2.3 Exatidão

A comparação entre os valores certificados e os obtidos na determinação dos elementos nos materiais de referência certificados, ERM-EC681k e ERM-EC680k, estão descritos nas **Tabelas 6 e 7**, respectivamente.

TABELA 6. Valores certificados e valores obtidos experimentalmente e erro relativo para o material de referência ERM-EC681k⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg^{-1}) ⁽²⁾	Valor Obtido (mg kg^{-1}) ⁽³⁾	Erro Relativo (%)
Pb	98 ± 6	$99,8 \pm 7,5$	1,8
Cd	137 ± 4	$137,1 \pm 4,5$	0,1
Hg	$23,7 \pm 0,8$	$23,3 \pm 0,8$	1,7
As	$29,1 \pm 1,8$	$28,0 \pm 1,5$	3,9

⁽¹⁾ Resultado de sete determinações

⁽²⁾ Média \pm incerteza expandida

⁽³⁾ Média \pm desvio padrão

TABELA 7. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo para o material de referência ERM-EC680k⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg⁻¹)⁽²⁾	Valor Obtido (mg kg⁻¹)⁽³⁾	Erro Relativo (%)
Pb	13,6 ± 0,5	14,0 ± 0,6	2,9
Cd	19,6 ± 1,4	19,9 ± 0,1	1,5
Hg	4,64 ± 0,20	4,5 ± 0,2	3,1
As	4,1 ± 0,5	4,1 ± 0,2	0,4

⁽¹⁾ Resultado de oito determinações

⁽²⁾ Média ± incerteza expandida

⁽³⁾ Média ± desvio padrão

Os resultados obtidos para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, nas duas amostras de referência, apresentaram-se dentro dos intervalos de confiança dos materiais de referências certificados e um erro relativo inferior a 4%.

Também foi verificada a exatidão do método adicionando 80 mg de dióxido de titânio em 300 mg de materiais de referência e digerindo as amostras utilizando o procedimento. Após a digestão, efetuou-se a filtração do material digerido em papel de filtro com porosidade de 2,5 µm.

A comparação entre os valores certificados e os obtidos na determinação dos elementos estudados nos materiais de referência ERM-EC681k e ERM-EC680k após a adição de dióxido de titânio rutilo grau alimentício está descrita nas **Tabelas 8 e 9**, respectivamente.

TABELA 8. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo, com adição de dióxido de titânio ao material de referência ERM-EC681k⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg⁻¹)⁽²⁾	Valor Obtido (mg kg⁻¹)⁽³⁾	Erro Relativo (%)
Pb	98 ± 6	89,3 ± 2,7	8,9
Cd	137 ± 4	133,1 ± 1,4	2,9
Hg	23,7 ± 0,8	23,6 ± 0,3	0,6
As	29,1 ± 1,8	27,2 ± 2,8	6,6

⁽¹⁾ Resultado de cinco determinações

⁽²⁾ Média ± incerteza expandida

⁽³⁾ Média ± desvio padrão

TABELA 9. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo, com adição de dióxido de titânio no material de referência ERM-EC680k⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg⁻¹)⁽²⁾	Valor Obtido (mg kg⁻¹)⁽³⁾	Erro Relativo (%)
Pb	13,6 ± 0,5	12,7 ± 0,9	6,9
Cd	19,6 ± 1,4	20,0 ± 0,6	1,9
Hg	4,64 ± 0,20	4,1 ± 0,1	12,6
As	4,1 ± 0,5	4,5 ± 0,4	9,7

⁽¹⁾ Resultado de seis determinações

⁽²⁾ Média ± incerteza expandida

⁽³⁾ Média ± desvio padrão

Com a adição de 80 mg de dióxido de titânio os resultados dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, nas duas amostras de referência certificadas, apresentaram erros relativos inferiores 13%. A etapa de filtração e a presença de dióxido de titânio aumentou o erro relativo para todos os elementos, porém, somente para mercúrio, na faixa de concentração de 4,5 mg kg⁻¹, o valor obtido ficou fora do intervalo de confiança (4,4 mg kg⁻¹ e 4,8 mg kg⁻¹). Não há recomendações no guia INMETRO (BRASIL, 2011) em relação aos valores aceitáveis de erro relativo.

Também foi verificada a exatidão adicionando padrão interno de índio e escândio, na concentração de 1 mg kg⁻¹, para verificar a influência do ácido sulfúrico na supressão do sinal devido ao aumento da viscosidade, conforme descrito por Ernst et al. (2000).

A comparação entre os valores certificados e os obtidos na determinação dos elementos dos materiais de referência ERM-EC680k, utilizando padrão interno de índio e escândio nos comprimentos de onda 325,609 nm e 361,383 nm está apresentada na **Tabela 10**. Para uma mesma repetição, os resultados foram analisados considerando-se as condições de uso de padrão e sem o uso de padrão interno.

TABELA 10. Exatidão utilizando padrão interno (PI) de índio (In) e escândio (Sc) ⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg⁻¹)⁽²⁾	Valor obtido com PI de In (mg kg⁻¹)⁽³⁾	Valor obtido com PI de Sc (mg kg⁻¹)⁽³⁾	Resultado analisado sem PI (mg kg⁻¹)⁽³⁾
Pb	13,6 ± 0,5	13,2 ± 0,7	14,2 ± 0,8	13,8 ± 0,5
Cd	19,6 ± 1,4	19,5 ± 0,8	19,9 ± 0,1	20,3 ± 0,7

⁽¹⁾ Resultados de cinco determinações

⁽²⁾ Média ± incerteza expandida

⁽³⁾ Média ± desvio padrão

Os resultados obtidos utilizando padrão interno de índio e escândio comparado com o resultado sem padrão interno não apresentaram diferença significativa (verificado através de um teste t pareado com 95% de confiança), por isso o uso de padrão interno não é justificado para este estudo e não foi utilizado.

3.1.2.4 Precisão

Os resultados de coeficientes de variação obtidos para os materiais de referência ERM-EC681k e ERM-EC680k estão descritos na **Tabela 11**.

TABELA 11. Coeficiente de variação (CV) das análises nos materiais de referência.

Elemento	ERM-EC681k ⁽¹⁾		ERM-EC680k ⁽²⁾	
	CV máximo (%) Horwitz	CV da amostra (%)	CV máximo (%) Horwitz	CV da amostra (%)
Chumbo	8,0	7,6	10,7	4,8
Cádmio	7,6	3,3	10,2	1,2
Mercúrio	10,0	3,5	12,8	3,8
Arsênio	9,7	5,4	12,9	5,1

⁽¹⁾ Resultados de sete determinações.

⁽²⁾ Resultados de oito determinações.

Os resultados dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, nas duas amostras de referência certificadas, apresentaram coeficientes de variação inferiores aos coeficientes de variação calculados pela Equação 4 (HORWITZ, 1982). Portanto, o método está adequado em relação a precisão nas condições estabelecidas no equipamento de ICP OES.

3.1.3 Resultados de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio nas embalagens de polipropileno

Dentre as amostras estudadas foram encontradas apenas 2 contaminantes, Pb e Cd, em duas amostras diferentes. O teor médio de chumbo para a amostra D (embalagem vermelha) foi de $1,64 \text{ mg kg}^{-1}$ e a amostra H (embalagem branca) apresentou uma concentração de cádmio de $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$, as demais amostras estudadas apresentaram valores de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio inferiores ao limite de quantificação do método.

Considerando que a lista positiva da Resolução RDC nº 17/07 não contém nenhum aditivo a base de cádmio e chumbo a única fonte permitida são os pigmentos utilizados nos *masterbatches* para fabricação dessa embalagem. Por isso, é necessário a comprovação que os pigmentos utilizados atendem os limites de contaminantes inorgânicos para pigmentos estabelecidos pela Resolução RDC nº52/10. Devido a dificuldade de obter os pigmentos utilizados nestas embalagens para a fiscalização, fica nítida a importância para que sejam estabelecidos limites totais de contaminantes inorgânicos na embalagem e não no pigmento.

Nomura et al. (2000) reportou uma faixa de concentração de arsênio e cádmio de $41 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ a $89 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ e $7,11 \text{ mg kg}^{-1}$ a $7,64 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, em embalagem de PP para sorvete utilizando a técnica de ativação com nêutrons (NAA). Özer et al. (2011) quantificaram em filmes de polipropileno cádmio e chumbo e os resultados foram entre inferior a 2 mg kg^{-1} (limite de quantificação) a 109 mg kg^{-1} e 1229 mg kg^{-1} a 97 mg kg^{-1} , respectivamente, valores superiores ao encontrados neste estudo. Kim et al. (2008) encontraram teores de chumbo entre $110,3 \text{ mg kg}^{-1}$ a $6394,1 \text{ mg kg}^{-1}$ em filme flexível com impressão para balas comercializadas na Coreia do Sul. As principais fontes de chumbo relatadas foram os pigmentos utilizados na tinta de impressão. O teor de chumbo na bala variou entre não detectado a $1,31 \text{ mg kg}^{-1}$.

3.2 Migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para o sorvete

3.2.1 Método de digestão do sorvete

Pelos resultados obtidos nos testes de avaliação de carbono residual e aspecto da solução foi escolhido o procedimento 8 para a digestão do sorvete. O uso de peróxido não representou melhora significativa na digestão da amostra de sorvete.

A **Tabela 12** resume os resultados obtidos utilizando os nove procedimentos de digestão, conforme descrito na Tabela 4.

TABELA 12. Resultados da digestão em sorvete.

Reagentes	Resultados		
	Procedimento	Aspecto	% teor de carbono residual
2 mL de HNO ₃	1	(1)	7,7
3 mL de HNO ₃	2	(1)	4,1
2 mL de HNO ₃ + 0,5 H ₂ O ₂	3	(1)	6,3
3 mL de HNO ₃ + 0,5 H ₂ O ₂	4	(1)	3,1
3 mL de HNO ₃	5	(2)	1,2
3 mL de HNO ₃ + 0,5 H ₂ O ₂	6	(2)	1,1
3 mL de HNO ₃ + 1,0 H ₂ O ₂	7	(2)	1,2
3,5 mL de HNO ₃	8	(2)	0,9
3,5 mL de HNO ₃ + 0,5 H ₂ O ₂	9	(2)	1,0

(1) Solução com sobrenadante

(2) Solução límpida e sem precipitado

3.2.2 Parâmetros de validação para análise de sorvete

3.2.2.1 Linearidade

As linearidades das curvas padrão foram verificadas através do coeficiente de correlação (r) da curva e todos apresentaram correlação superior a 0,999 no intervalo de 25,0 µg L⁻¹ a 600 µg L⁻¹, para cádmio, de 25 µg L⁻¹ a 200 µg L⁻¹ para chumbo e de 1,0 µg L⁻¹ a 15,0 µg L⁻¹ para arsênio e mercúrio.

3.2.2.2 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio expressos como micrograma (µg) por quilograma (kg), estão descritos na **Tabela 13**.

TABELA 13. Limites de detecção e quantificação.

Elementos	Limite de Detecção (LOD)	Limite de Quantificação (LOQ)
	(µg L ⁻¹)	(µg L ⁻¹)
Pb	13,6	35,4
Cd	1,2	2,1
Hg	0,3	1,0 ⁽¹⁾
As	0,1	1,0 ⁽¹⁾

(1) Foi considerada a menor concentração da curva analítica.

LD = X + t.s ; LQ= (X + 10.s); X= media do branco; s=desvio padrão e t = t student.

Segundo o INMETRO (2011), para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o limite de quantificação como a concentração mais baixa da curva analítica, por isso para os elementos mercúrio e arsênio foram adotados como limites de quantificação o menor ponto da curva analítica, 1,0 µg L⁻¹, pois

concentrações inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentaram erros superiores a 20% . Para os demais elementos utilizou-se o valor calculado pela equação 2.

Os limites de quantificação expressos como micrograma (μg) por kilograma (kg) de sorvete, considerando a diluição de 25,0 vezes, foram $885,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, $52,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, $25,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $25,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ para chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, respectivamente. Considerando-se esses valores o método aplicado não foi adequado para detectar concentrações dos elementos estudados abaixo dos limites de migração segundo a ANVISA (BRASIL, 2010), Tabela 17 a seguir.

3.2.2.3 Estudo de recuperação

Para os ensaios de migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para o sorvete a recuperação foi determinada adicionando três concentrações de cada elemento em sorvete sabor chocolate antes da digestão. Os resultados e as concentrações adicionadas estão descritos na **Tabela 14**.

TABELA 14. Recuperação de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em sorvete.

Elementos	Pb			Cd			Hg			As		
Concentração Adicionada ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	50,0	100,0	150,0	25,0	50,0	75,0	2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5
Recuperação (%)	99,4	85,3	94,3	106,6	102,1	105,1	76,7	90,9	94,6	75,7	88,5	88,0

Segundo a Association of Official Analytical Chemists (AOAC International, 2002) a avaliação da recuperação é uma função da concentração e do objetivo da

análise. A AOAC (2002) estabelece para uma concentração de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ uma faixa de aceitação de 75 % a 120% de variação. Portanto, o método de digestão e quantificação dos elementos no sorvete apresentou exatidão, considerando que a recuperação de todos os analitos adicionados no sorvete ficou na faixa entre 75,7 % a 106,6% .

3.2.3 Quantificação de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio no sorvete

Os teores de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio nas 10 amostras de sorvetes, no zero dia e após o contato por 365 dias a -20°C , foram inferiores ao limite de quantificação do método.

Portanto, não houve migração dos elementos da embalagem, acima do limite de quantificação do método, para o sorvete após 365 dias de contato a temperatura de -20°C , ou seja, as concentrações de chumbo e cádmio presente nas amostras D e H, respectivamente, não migraram para o sorvete acima do limite de quantificação.

3.3 Migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para a solução de ácido acético 3%

3.3.1 Parâmetros de validação para análise migração específica em ácido acético 3%.

3.3.1.1 Linearidade

As linearidades das curvas padrão foram verificadas através do coeficiente de correlação (r) da curva e todos apresentaram correlação superior a 0,999 no intervalo de $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $500 \mu\text{g L}^{-1}$, para cádmio, de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ para chumbo e de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para arsênio e mercúrio.

3.3.1.2 Limites de detecção e de quantificação

Os limites de detecção e quantificação para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio expressos como μg por kilograma de simulante, estão descritos na **Tabela 15**.

TABELA 15. Limites de detecção e quantificação.

Elementos	Limite de Detecção (LOD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de Quantificação (LOQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Pb	6,7	26,2
Cd	1,3	4,9
Hg	0,5	2,1
As	2,2	8,4

$LD = X + t.s$; $LQ = (X + 10.s)$. X = média do branco; s =desvio padrão e $t = t$ student.

3.3.1.3 Estudo de recuperação

Para os ensaios de migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para a solução de ácido acético 3% a recuperação foi determinada adicionando três concentrações de cada elemento ao simulante. Os resultados e as concentrações adicionadas estão descritos na **Tabela 16**.

TABELA 16. Recuperação dos elementos em solução de ácido acético 3%.

Elementos	Pb			Cd			Hg			As		
Concentração												
Adicionada ($\mu\text{g Kg}^{-1}$)	50,0	75,0	100,0	10,0	20,0	30,0	2,0	4,0	6,0	7,5	10,0	12,5
Recuperação (%)	102,4	97,9	96,7	103,7	102,1	102,0	91,0	85,8	84,1	94,8	91,9	92,8

O método de migração específica em ácido acético 3% dos elementos estudados apresentou exatidão, considerando que a variação da recuperação de todos os elementos adicionados na solução de ácido acético 3% ficou dentro da faixa de aceitação estabelecida pela AOAC (2002), de 75 a 120%.

3.3.2 Resultados de migração específica em ácido acético 3%

Os teores de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio migrados nas 10 amostras de embalagem de PP para o simulante solução de ácido acético 3%, após o contato por 10 dias a 40°C, foram inferiores ao limite de quantificação do método.

Os limites estabelecidos pela Resolução RDC nº52/10 (BRASIL, 2010) para a migração específica dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio estão descritos na **Tabela 17**.

TABELA 17. Limites máximos de migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Elemento	Limites Máximo
Pb	10
Cd	5
Hg	5
As	10

Fonte: Resolução RDC nº52/2010 (BRASIL, 2010) .

Os teores dos elementos arsênio, cádmio e mercúrio, migrados das embalagens de PP analisadas, para a solução aquosa de ácido acético 3%, estão abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução RDC nº52/10 (ANVISA, 2010). Porém para o elemento chumbo, o resultado não é conclusivo, uma vez que o limite de quantificação do método ($26,2 \mu\text{g kg}^{-1}$) foi superior ao limite estabelecido pela ANVISA. O alto valor do limite de quantificação se deve ao uso do nebulizador *Cross-Flow* com câmara de *ryton* que estava disponível no momento das análises. Após a realização desse trabalho foi feito um teste com a utilização do nebulizador *miramist* com câmara ciclônica de quartzo e verificou-se que o limite de quantificação para chumbo foi inferior a $10 \mu\text{g kg}^{-1}$. Portanto, recomenda-se a aplicação desse nebulizador para análises de chumbo em solução de ácido acético 3%.

4. Conclusão

O método de decomposição de embalagem de polipropileno em sistema fechado de alta pressão foi adequado na determinação dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio por ICP OES. Duas diferentes embalagens apresentaram teor de cádmio e chumbo acima do limite de quantificação do método utilizado, o que evidencia a utilização de pigmentos e outros aditivos com

este elementos. Considerando a dificuldade de fiscalização do tipo de pigmento utilizado nestas embalagens, é importante estabelecer limites de contaminantes inorgânicos na embalagem final. Os teores de mercúrio, arsênio, cádmio e chumbo no sorvete foram inferiores aos limites de quantificação do método, porém quando ocorre o preparo de amostra os valores de LOQ são superiores aos limites de migração estabelecidos pela ANVISA. Os teores migrados de mercúrio, arsênio e cádmio para o simulante ácido acético 3% atenderam o limite estabelecido pela ANVISA (2010). Não foi possível concluir em relação a migração de chumbo para o simulante ácido acético 3% uma vez que o limite de quantificação foi superior ao limite estabelecido pela Resolução nº52/10 (ANVISA, 2010), por isso recomenda-se o uso do nebulizador *miramist* em ICP OES para análises de chumbo em solução de ácido acético 3%. Apesar da recomendação da ANVISA de se utilizar simulante para o estudo de migração, vale resaltar que a avaliação no alimento irá considerar parâmetros específicos e intrínsecos importantes para o estudo de migração.

5. Referências Bibliográficas

AOAC GUIDELINES for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. [s.l.]: **AOAC**, 2002. 38 p. Disponível em: <http://www.aoac.org/Official_Methods/slv_guidelines.pdf>. Acesso em: 11 out. 2012.

BARBOSA, P. S. M. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de As, Cd, Cr, Hg e Pb em embalagens celulósicas para alimentos por espectrometria de absorção atômica e amostragem direta de sólidos. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BARBOUR, R. Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de metalurgia de cobre. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

BARNES, K. A; SINCLAIR, C.R; WATSON, D.H. (Ed.). **Chemical migration and food contact materials**. Cambridge: woodhead Publishing, 2007. 464p.

BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; DEPOI, F. S. Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 884-890, 2009.

BRASIL, 2011. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, Rev. 4. Duque de Caxias, 2011. 20 p.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 52 de 26 de novembro de 2010a. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010.

BUTCHER, D. J.. Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, DOI:10.1080/05704928.2012.717570, 2012 (on line version).

BUTLER, O. T.; CAIRNS, W. R. L.; COOK, J. M.; DAVIDSON, C. M. Atomic spectrometry update. Environmental analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 2, p. 187-221, 2012.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533 - 1542, 2008.

ERNST, T.; POPP, R.; ELDIK, R. van. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications. **Talanta**, v. 53, n. 2, p. 347-357, 2000.

FORDHAM, P. J. et al. Element residues in food contact plastics and their migration into food simulants, measured by inductively-coupled plasma-mass spectrometry. **Food Additives and Contaminants**, v. 12, n. 5, p. 651-669, 1995.

GOUVEIA, Sandro T.; SILVA, Fernando V.; COSTA, Letícia M.; NOGUEIRA, Ana Rita A.; NÓBREGA, Joaquim A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, n. 2, p.269-275, 2001.

GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MAGI, E. Simultaneous determination of arsenic, selenium and Mercury in foodstuffs by chemical vapour generation inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Annali di Chimica**, v. 96, n. 11-12, p. 751-764, 2006.

GUERRA, M. B. B. et al. Determination of As and Sb in mineral waters by fast sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, Massachusetts, v. 3, p. 599-605, 2011.

HORWITZ, W. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. **Anal. Chem.** V.54, n. 1, p. 67A – 76^a,1982

JARDIM, A.; YOSHIDA, C.; MACHADO FILHO, J. V. (Ed.). **Política nacional, gestão e gerenciamento de resíduos sólidos**. Barueri, SP: Manole, 2012. 732 p.

KIM, K-C. et al. Levels of heavymetals in candypackages and candieslikely to be consumed by small children. **Food Research International**, v. 41, n. 4, p. 411-418, 2008.

KORN, M. G. A. et al. Comparison of decomposition procedures for analysis of titanium dioxide using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 71, n. 1, p. 41-48, 2002.

KORN, M. G. A. et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods: a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 67-92, 2008.

KRUG, Francisco J. **Métodos de preparo de amostras**: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba, 2008. 340 p.

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Chemical interferences in hydridegeneration atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 166-176, 2010.

LONG, Z.; CHEN, C.; HOU, X.; ZHENG, C. Recent advance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part II: analysis of real samples. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 47, n. 7, p. 495-517, 2012a.

LONG, Z.; LUO, Y.; ZHENG, C.; DENG, P.; HOU, X. Recent advance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part I: technique development. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 47, n. 5, p. 382-413, 2012b.

NOMURA, D. H.; MATEUS, S. F.; SAIKI, M.; BODE, P. Characterization of inorganic components in plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 244, n. 1, p. 61-65, 2000.

OLIVEIRA, Léa M. (Ed.) Requisitos de proteção de produtos em embalagens plásticas rígidas. Campinas: ITAL/CETEA, 2006. 327 p.

OLIVEIRA, Léa M. e QUEIROZ, Guilherme C. (Org.) **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: ITAL/CETEA, 2008. 372 p.

ÖZER, E. T.; ÇIMENOGLUB, M. A; GÜÇERAB, S. Determination of cadmium, chromium, lead, and mercury in polyethylene and polypropylene after xylene

treatment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Instrumentation Science & Technology**, v. 39, n. 4, p. 357-367, 2011.

PERRING, L. et al. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, n. 1, p. 76-81, 2001.

POHL, P.; JAMROZ, P. Recent achievement in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1317-1337, 2011.

SAKURAKI, H. et al. Digestion of plastic materials for the determination of toxic metals with a microwave oven for household use. **Analytical Sciences**, Chiba, V. 22, p. 225-228, 2006.

SOARES, E. P.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Determination of inorganic constituents and polymers in metalized plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 264, n. 1, p. 9-13, 2005.

WHITE JR., R. T.; KETTISCH, P.; KAINRATH, P. The high pressure asher: a high-performance sample decomposition system as an alternative to microwave-assisted digestion. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, n. 6, p. 187-192, Nov./Dec. 1998.

WU, X.; YANG, W.; LIU, M.; HOU, X.; ZHENG, C. Vapor generation in dielectric barrier discharge for sensitive detection of mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1204 - 1209, 2011.

XIN, Y.; ZHENHUAN, L.; ZUCHENG, J. et al. Study of the simultaneous determination of trace arsenic and mercury by flow injection/hydride generation/ICP-AES. **Analytical Letters**, v. 32, n. 10, p. 2105-2114, 1999.

ZENEBON, O.; MURATA, L.T.F.; PASCUET, N. et al. Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 1, p. 56-62, 2004.

CAPÍTULO 3

NÍVEIS DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM EMBALAGENS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE PARA IOGURTES

Paulo Henrique M. Kiyataka e Juliana Azevedo Lima Pallone¹

¹ Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos,
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13083-862, Campinas, SP, Brasil

Resumo

O objetivo do trabalho foi avaliar o teor de chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As) presentes em embalagens de polietileno de alta densidade (PEAD) utilizada para iogurte e a migração desses elementos utilizando o próprio alimento e um simulante (solução aquosa de ácido acético 3%) estabelecido pela ANVISA. Foram utilizadas quinze amostras comerciais de iogurte, coletadas no mercado de Campinas, SP. As embalagens e os iogurtes foram digeridos em um digestor de alta pressão (HPA) e os elementos migrados para o simulante foram determinados diretamente na solução. Os teores dos elementos estudados foram quantificados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os resultados obtidos mostraram que todas as embalagens avaliadas apresentaram níveis de mercúrio e cádmio abaixo do limite de quantificação do método (LOQ), correspondentes a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os teores máximos de arsênio e chumbo foram de $0,87 \text{ mg kg}^{-1}$ e $462,3 \text{ mg kg}^{-1}$. A migração específica desses elementos para o iogurte após 45 dias a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de contato foi inferior ao limite de quantificação. Os resultados da migração para a solução de ácido acético a 3% após 10 dias a 40°C de contato apresentaram resultados inferiores aos limites estabelecidos pela ANVISA para os elementos Cd, Hg e As, $5 \mu\text{g kg}^{-1}$, $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Porém para três amostras de tampas houve migração de chumbo para o simulante acima do limite da ANVISA, $10 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Palavras-chave: embalagem; iogurte; arsênio; mercúrio; cádmio; chumbo; ICP OES

Abstract

The aim of this work was to evaluate the level of lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg) and arsenic (As) present in high density polyethylene (HDPE) packaging for yogurt and the migration of these elements from packaging into yogurt and food simulant (acetic acid 3% solution) established by ANVISA (National Agency of Sanitary Surveillance). Fifteen samples of yogurt were evaluated, collected in Campinas-SP retailers. The packaging and the yogurt were digested in a high pressure digester (HPA) and the migrate elements into food simulant were quantified directly in the solution. The levels of the studied elements were quantified by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer (ICP OES). The results showed that all evaluated samples evaluated presented levels of mercury and cadmium lower than the limits of quantification (LOQ) corresponding to $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ and $1.5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The maximum levels of arsenic and lead were 0.87 mg kg^{-1} and 462.3 mg kg^{-1} , respectively. The specific migration of these elements into yogurt was lower than the limit of quantification and the results of migration of Cd, Hg and As into acetic acid 3% solution were below the limits established by ANVISA, $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$, $5.0 \mu\text{g L}^{-1}$ and $10.0 \mu\text{g L}^{-1}$. However, for three cap samples presented Pb migration above the limit established by Anvisa, $10 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Keywords: packages; yogurt; arsenic; mercury; cadmium; lead; ICP OES

1. Introdução

A utilização de aditivo na produção de resinas poliméricas é fundamental para obtenção de produtos com melhores propriedades sem alterar sua estrutura química. Eles podem ter a função de: antioxidantes, estabilizante térmico e à luz, lubrificantes, agentes desmoldantes e anti-estáticos, carga, catalisador e corante e pigmento. A maioria dos aditivos são compostos de baixo peso molecular, que difundem-se dentro do polímero e tendem a migrar para superfície do polímero. Assim pode ocorrer a migração dos aditivos para os alimentos quando um produto acondicionado está em contato direto com a embalagem aditivada (OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008).

Alguns aditivos são compostos inorgânicos, que podem ser incorporados aos polímeros utilizados na fabricação de embalagem para alimentos. Por isso, a necessidade de quantificar contaminantes inorgânicos que podem apresentar caráter tóxicos (CADOIRE et al., 2008).

Contaminantes inorgânicos, tais como, chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As), cuja maior fonte são aditivos, principalmente catalisadores, estabilizantes térmicos, pigmentos e corantes inorgânicos, podem fazer parte da embalagem e migrar para o alimento (FORDHAM et al., 1995; OLIVEIRA, 2006; ZENEBON et al., 2004; ÖZER et al., 2011).

Os pigmentos, classificados como inorgânicos, são empregados na coloração dos polímeros e podem conter chumbo, cromo, molibdênio, titânio, cádmio, selênio e zinco. Por isso, o uso desses pigmentos em embalagens poliméricas, para contato com alimento, é regulamentado (ZENEBON et al., 2004; CADOIRE et al., 2008)

No Brasil as embalagens pigmentadas e os pigmentos utilizados são regulamentados pela Resolução RDC nº.52, de 26 de novembro de 2010, publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que estabelece limites e método analítico para quantificar zinco (Zn), cromo (Cr), antimônio (Sb),

mercúrio (Hg), cádmio (Cd), bário (Ba), selênio (Se), chumbo (Pb) e arsênio (As) em pigmentos e corantes. Além disso, essa resolução estabelece limites e método analítico para quantificar a migração dos elementos antimônio (Sb), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), estanho (Sn), mercúrio (Hg), flúor (F), prata (Ag), bário (Ba), boro (B) e zinco (Zn), da embalagem polimérica colorida para uma solução de ácido acético 3%, (BRASIL, 2010).

Independentemente de ocorrer a migração total ou parcial para os alimentos, os contaminantes inorgânicos, presentes nas embalagens, podem contaminar o meio ambiente quando a embalagem é descartada ou durante o tratamento do resíduo sólido. Por isso a importância de estabelecer limites de contaminantes na embalagem final. Um dos alimentos que são comercializados em diversas cores de embalagens é o iogurte líquido, que é acondicionado, principalmente em frasco de polietileno de alta densidade (PEAD) produzidos por extrusão e sopro, pigmentados de diversas cores (branco, laranja, verde, vermelho, amarelo, vermelho, entre outras) (OLIVEIRA e QUEIROZ, 2008).

Em 2007, 665,3 milhões de unidades de iogurte líquido de 200 mL em embalagem de PEAD foram comercializadas no Brasil (DATAMARK, 2009), o que representa uma massa de polímero de 7784 toneladas.

A quantificação de contaminantes inorgânicos em embalagens para alimentos é uma necessidade. Por isso, o método analítico tem que ser muito bem escolhido desde o procedimento de preparo de amostra até a técnica analítica para quantificação.

As técnicas analíticas empregadas para a determinação de elementos traços em embalagens poliméricas e alimentos são a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectrometria atômica de fluorescência (AFS), fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF) e análise por ativação de nêutrons (NAA) (NOMURA et al., 2000; ERNST et al., 2000; PERRING et al.,

2001; SOARES et al., 2005; SAKURAKI et al., 2006; CADORE et al., 2008; BUTLER et al., 2012).

ICP OES é uma técnica multielementar capaz de determinar mais de 70 elementos e baseia-se na excitação de elementos em um plasma de argônio. A energia fornecida pelo plasma é absorvida pelas moléculas, átomos e íons tornando-os excitados. As espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitindo fótons que são medidos por um sistema de detecção. A técnica de ICP OES apresenta elevada sensibilidade, alta especificidade e facilidade de operação do equipamento, mas apresenta limites de detecção mais elevados que aqueles obtidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) e ICP-MS (CADORE et al., 2008; BARBOSA, 2009; BUTCHER et al., 2012).

As técnicas mais amplamente aplicadas para determinação de arsênio e mercúrio são a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) e vapor frio (CV-AAS), respectivamente. Estas técnicas têm um custo relativamente baixo, são versáteis, facilmente automatizadas e muito sensíveis, devido à separação prévia do analito gasoso e da eficiência de introdução da amostra no sistema de atomização. A geração química de vapor acoplada com ICP OES, ICP-MS ou espectrometria de absorção atômica sequencial rápida com atomização em chama (FS-FAAS) também é utilizada, tendo como principal vantagem a determinação multielementar de forma simultânea ou sequencial. Conseqüentemente, ocorre a redução do tempo de análise, do consumo de reagentes e de amostra e a geração de resíduos é minimizada (XIN et al., 1999; GROTTI et al., 2006; BARBOUR, 2007; KUMAR e RIYAZUDDIN, 2010; WU et al., 2011; GUERRA et al., 2011; POHL e JAMROZ, 2011; LONG et al., 2012a; LONG et al., 2012b).

Para a aplicação dessas técnicas existe a necessidade de se efetuar o preparo de amostra. O método de digestão é uma etapa importante e deve ser bem criterioso para não haver perdas dos analitos por volatilização ou precipitação, aspectos que afetam a qualidade dos resultados, sendo necessário

também usar métodos de digestão rápidos e que produzam baixo resíduo (KRUG, 2008; KORN et al., 2008).

O sistema de digestão por alta pressão é uma alternativa à técnica de digestão em forno micro-ondas utilizadas para digerir amostras complexas em sistema fechado. A técnica tem como vantagem atingir temperatura de até 320°C em 40 minutos. A pressão interna de digestão é de 130 bar (1920 psi) então, uma massa de amostra maior pode ser digerida comparada com a técnica de micro-ondas (WHITE JR et al., 1998).

Este estudo objetivou quantificar os teores de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio presentes nas embalagens de polietileno de alta densidade (PEAD) para iogurte, avaliar a migração desses elementos para o iogurte acondicionado e para um simulante do alimento: solução aquosa de ácido acético 3%, com a utilização de sistema de digestão por alta pressão e de ICP OES.

2. Material e Métodos

2.1 Amostras

Foram adquiridas no mercado de Campinas, SP, 15 amostras de iogurtes acondicionados em frascos de polietileno de alta densidade, com a preocupação da obtenção de embalagens de diferentes cores, descritas na **Tabela 1**. Não foi possível levar em consideração a escolha do sabor do sorvete. Os produtos foram escolhidos com data de produção de no máximo 7 dias, de forma a minimizar a influência do tempo de contato nos ensaios de avaliação de migração específica.

TABELA 1. Descrições das embalagens de PEAD analisadas.

Amostras	Fabricante	Cor da Embalagem	Sabor do iogurte	Capacidade (g)
A	S	Branca	Leite Fermentado com mel	100
B	S	Verde	Morango	150
C	S	Branca	Morango	180
D	T	Branca	Graviola	180
E	U	Vermelha	Morango	170
F	U	Azul	Frutas Vermelhas	180
G	U	Incolor	Leite Fermentado	75
H	V	Branca	Pêssego	180
I	X	Branca	Salada de Frutas	200
J	Z	Branca	Morango	900
K	Z	Tampa Amarela	Morango	Tampa
L	W	Branco	Salada de Frutas	900
M	W	Tampa Vermelha	Salada de Frutas	Tampa
N	Y	Rosa	Morango	900
O	Y	Tampa Vermelha	Morango	Tampa

Para cada amostra foram adquiridas 4 unidades do mesmo lote, sendo uma unidade utilizada na quantificação do teor inicial de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio no iogurte. A mesma embalagem, vazia, foi utilizada para quantificar o teor total dos elementos no frasco e na tampa de PEAD. Duas outras embalagens foram esvaziadas e utilizadas para quantificar migração específica dos elementos estudados para o simulante de ácido acético 3%, após lavagem com água Milli-Q, conforme método estabelecido pela Resolução RDC nº52/2010, e uma outra unidade ficou estocada a 4°C por 45 dias, tempo estimado da vida útil do produto. Após este período foi quantificado o teor de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio

migrado para o iogurte. Para as amostras K, M e O as embalagens foram estocadas com a tampa para baixo, com objetivo de estudar se haveria a migração dos elementos provenientes das tampas para o alimento.

Dois materiais de referência certificados de polietileno de baixa densidade adquiridos do Institute for Reference Materials and Measurements, ERM-EC681k e ERM-EC680k, foram utilizados para avaliar a exatidão do método.

2.2 Instrumentação

Todas as determinações dos elementos deste trabalho foram realizadas utilizando-se um ICP OES modelo OPTIMA 2000DV, da PerkinElmer, acoplado com sistema de gerador de hidreto e vapor a frio, FIAS 400. Os parâmetros utilizados para operação do ICP se encontram na **Tabela 2**.

Para a determinação de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) foi utilizado um nebulizador pneumático *miramist* (fluxo paralelo) e câmara de nebulização ciclônica de quartzo. Para a determinação de As foi utilizada a técnica de geração de hidreto e para o mercúrio a técnica de geração a vapor a frio, ambos utilizando como agente redutor uma solução de borohidreto de sódio (1,2%) em meio alcalino e leitura simultânea. Para facilitar o tratamento da amostra e evitar contaminação por outros reagentes, optou-se por usar uma alta concentração do agente redutor, de 1,2%. De acordo com Grotti et al. (2006) e Pohl e Jamroz (2011) a alta concentração de borohidreto de sódio dispensa o uso de outros agentes redutores antes da quantificação, por exemplo: L-cisteína, ácido clorídrico concentrado e iodeto de potássio (KI), para reduzir o arsênio no estado de valência V para arsênio no estado de valência III.

TABELA 2. Parâmetros instrumentais do ICP OES.

Elementos: Pb e Cd	
Potência do plasma: 1300 W	Fluxo de gás: 15 L min ⁻¹
Altura de observação: 15 mm	Fluxo de gás auxiliar: 0,2 L min ⁻¹
Vista: axial	Fluxo do nebulizador: 0,60 mL min ⁻¹
Vazão de introdução da amostra: 1,5 mL min ⁻¹	Comprimentos de ondas de leitura Pb: 220,353 nm Cd: 228,802 nm

Elementos: As e Hg	
Potência do plasma: 1450 W	Fluxo de gás: 17 L min ⁻¹
Altura de observação: 15 mm	Fluxo de gás auxiliar: 0,2 L min ⁻¹
Vista: axial	Fluxo do nebulizador: 0,50 mL min ⁻¹
Velocidade da bomba: 80 rpm	Comprimentos de ondas de leitura As: 193,696 nm Hg: 194,168 nm

Para decomposição das amostras foi utilizado um digestor de alta pressão modelo HPA-S, da Anton Paar equipado com rotor de alumínio e frasco de quartzo de 90mL.

2.3 Materiais e Reagentes

Foram utilizadas ácido nítrico (HNO₃) 65% (m/m), ácido sulfúrico (H₂SO₄) 96% (m/m), ácido acético, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (v/v) e hidróxido de sódio de grau analítico, procedentes da Merck e borohidreto de sódio de grau analítico da marca Vetec. As soluções foram preparadas com água deionizada com resistividade de 18,2 MΩ. cm, purificada em sistema Milli-Q da Millipore.

As soluções de calibração do ICP OES foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque Titrisol da Merck, contendo 1000 mg L^{-1} . Para o Hg foi utilizada uma solução estoque pronta de 1000 mg L^{-1} da Merck.

Todas as vidrarias e frascos utilizados foram previamente descontaminados em solução de HNO_3 20% (v/v), deixando-os em contato com a solução do ácido por no mínimo 24 horas. Após esse período foram lavados com água purificada em sistema Elix da Millipore.

2.4 Preparo de amostra

A metodologia empregada na quantificação de arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) na embalagem de PEAD baseou-se na pesagem de 300 mg de amostra previamente cortada com tesoura em pequenos pedaços em balança analítica com resolução de 10^{-4} g em um tubo digestor do sistema HPA-S. Para definir os parâmetros de digestão foram testados 3 programas de digestão e 2 diferentes misturas de reagentes, resultando em 5 procedimentos, conforme apresentado na **Tabela 3**. Para os testes iniciais, utilizou-se uma amostra de PEAD vermelha e uma amostra de PEAD branca. Após a digestão, cada amostra foi diluída para um volume final de 25 mL com água ultra purificada.

TABELA 3. Procedimentos utilizados para a digestão de PEAD.

Procedimentos	Reagentes	Etapa	Rampa	Temperatura	Tempo de permanência
1	5mL de HNO ₃	1	45 min	250 °C	30 min
		2	10 min	320 °C	120 min
2	5mL de HNO ₃	1	45 min	250 °C	15 min
		2	15 min	320 °C	150 min
3	3 mL de HNO ₃ +	1	45 min	250 °C	15 min
	1,0 mL de H ₂ O ₂	2	15 min	320 °C	150 min
4	3 mL de HNO ₃ +	1	45 min	250 °C	15 min
	1,0 mL de H ₂ O ₂	2	15 min	320 °C	180 min
5	3 mL de HNO ₃ + 1,0	1	45 min	250 °C	15 min
	mL de H ₂ SO ₄	2	15 min	320 °C	180 min

A quantificação de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio no iogurte foi realizada no zero dia (data que a amostra foi adquirida) e após 45 dias de estocagem a 4°C. As amostras de iogurtes foram transferidas das embalagens originais para frascos de polietileno previamente limpos com ácido nítrico 20%, após o tempo de estocagem.

A metodologia empregada no preparo de amostra para quantificação dos teores dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em iogurte baseou-se na pesagem de 1000 mg de iogurte, em balança analítica com resolução de 10⁻⁴ g em um tubo digestor do sistema HPA-S. Posteriormente, foi realizada a digestão ácida em sistema fechado, utilizando o HPA-S, com adição de ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio 30%. Para definir os parâmetros de digestão foram testados duas diferentes misturas de reagentes, conforme apresentado na **Tabela 4**. Após a digestão, cada amostra foi diluída para um volume final de 25 mL com água ultra purificada.

TABELA 4. Procedimentos utilizados para a digestão do iogurte .

Procedimentos	Reagentes	Etapa	Rampa	Temperatura	Tempo de permanência
1	3,5 mL de HNO ₃	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	30 min
2	3,5 mL de HNO ₃ + 0,5 mL de H ₂ O ₂	1	5 min	200 °C	5 min
		2	10 min	320 °C	30 min

Para definição do procedimento de digestão do PEAD e do iogurte foi verificado a ausência de turvação e precipitados após a digestão. Além da análise visual do digerido, também foi quantificado o carbono residual, em ICP OES, para verificar a eficiência da digestão das amostras digeridas, utilizando o método descrito em (GOUVEIA et al., 2001) e uma curva padrão construída a partir de uma solução de glicose, no comprimento de onda de 193,030 nm.

As migrações específicas de Pb, Cd, Hg e As para a solução de ácido acético 3% seguiu a metodologia estabelecida na norma (EN1186, 2003), conforme estabelece a Resolução RDC nº52/2011. A amostra foi mantida em contato com o simulante solução de ácido acético 3% (m/v) à temperatura de 40 °C por 10 dias, usando uma relação padrão de área de material por volume de simulante de 6 dm² kg⁻¹ e após o contato, a determinação dos elementos foi realizada diretamente no simulante em ICP OES.

2.5 Parâmetros de validação

2.5.1 Linearidade

A linearidade da curva de calibração de cada elemento foi determinada pelo método dos mínimos quadrados, calculada pelo software (WinLab32™) do equipamento ICP OES a cada análise realizada.

2.5.2 Limites de detecção e quantificação

Para determinar os limites de detecção e de quantificação foram realizadas 7 leituras do branco após a digestão. Para as análises nas embalagens, o branco foi formado por uma solução aquosa com 12% de HNO₃ concentrado e 4% de H₂SO₄ concentrado; para as amostras de iogurtes, o branco foi composto por uma solução aquosa de 14% de HNO₃ concentrado; para o estudo da migração específica para o simulante, o branco foi constituído por uma solução aquosa de ácido acético 3% com 4% de HNO₃ concentrado. O limite de detecção foi calculado pela equação 1 e o limite de quantificação foi calculado pela equação 2 (INMETRO, 2011).

Equação 1

$$LD = X + t.s$$

X = média dos valores dos brancos da amostra

t = valor de t student unilateral, para 99% de confiança (t=3,143).

s = desvio padrão dos brancos da amostra.

Equação 2

$$LQ = (X + 10.s)$$

X = média dos valores dos brancos da amostra

s = desvio padrão dos brancos da amostra.

2.5.3 Exatidão

A exatidão do método para determinação dos elementos na embalagem foi determinada com dois materiais de referência certificados, utilizando o procedimento 5 de digestão da amostra. A exatidão foi avaliada através do erro relativo, conforme a equação 3 (INMETRO, 2011).

Equação 3

$$ER(\%) = \frac{(X_{lab} - X_v) * 100}{X_v}$$

Onde:

ER : Erro Relativo

X_{lab}: Valor obtido experimentalmente

X_v : Valor do Certificado do material de referência.

Para verificar a exatidão do método de digestão do iogurte foi realizado um estudo de recuperação. Foram adicionados três concentrações de padrão no alimento. Depois da adição, a amostra foi submetida ao procedimento de decomposição no HPA-S. A exatidão do método da migração específica no simulante ácido acético 3%, também foi realizado um estudo de recuperação adicionando três concentrações de padrão na solução, antes da leitura em ICP OES.

2.5.4 Precisão

A precisão do método para a quantificação dos elementos no polímero foi avaliada através da repetibilidade, utilizando dois materiais de referência. A partir dos resultados, foi calculado o desvio padrão amostral e a repetibilidade foi expressa como coeficiente de variação.

Os valores de CV obtidos foram comparados com o coeficiente de variação máximos aceitáveis (CVm (%)) obtidos pela equação 4 (HORWITZ, 1982).

Equação 4

$$CVm (\%) = 2^{(1-0,5 \log C)}$$

Onde:

C = concentração estudada expressa como potência de 10, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

O coeficiente de variação do ensaio realizado é obtido pela equação 5:

Equação 5

$$CV (\%) = \text{desvio padrão} \times 100 / \text{média}$$

Os resultados dos ensaios tem grau de concordância quando o CV calculado pela equação 4 for inferior ou igual ao obtido pelo cálculo usando a equação 5.

3. Resultados e Discussão

3.1 Teor total de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em polímero

3.1.1 Método de digestão do polímero

Os procedimentos 1 a 4 não foram eficientes para a eliminação completa da matéria orgânica. Após a digestão observou-se a presença de um precipitado branco e sobrenadante turvo.

O procedimento 5 apresentou uma solução incolor sem precipitado somente para a embalagem de PEAD vermelha. Entretanto, o carbono residual, quantificado após as digestões das amostras de PEAD, foi inferior a 1%.

Para a embalagem de PEAD na cor branca, apesar do baixo teor de carbono residual, observou-se a presença do pigmento dióxido de titânio nas amostras. O dióxido de titânio é um sólido cristalino, existindo em três formas fundamentais: rutilo tetragonal, prisma tetragonal ou anastase e bruquita ortorômbica.

Os cristais de dióxido de titânio na forma de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta, mais densa, mais estável e tem um índice de refração maior que os cristais anastase, por isso a forma rutilo é a mais usada em embalagem (BENTLIN et al., 2009; KORN et al., 2002)

Então, para as embalagens de cor branca foi necessária a filtração da amostra digerida, em papel de filtro com porosidade 2,5 μm , para eliminar o dióxido de titânio antes da leitura em ICP OES.

3.1.2 Parâmetro de validação para análise de contaminantes inorgânicos nas embalagens de polietileno de alta densidade.

3.1.2.1 Linearidade

As linearidades das curvas padrão foram verificadas através do coeficiente de correlação (r) da curva e todos apresentaram correlação superior a 0,999 no intervalo de concentração de 2,0 µg L⁻¹ a 20,0 µg L⁻¹ para o elemento cádmio, de 5,0 µg L⁻¹ a 50,0 µg L⁻¹ para chumbo e de 1,0 µg L⁻¹ a 15,0 µg L⁻¹ para arsênio e mercúrio

3.1.2.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio expressos como micrograma (µg) por litro (L), estão descritos na **Tabela 5**.

TABELA 5. Limites de detecção e quantificação.

Elementos	Limite de Detecção (LOD) (µg kg ⁻¹)	Limite de Quantificação (LOQ) (µg kg ⁻¹)
Pb	5,5	12,5
Cd	0,6	1,5
Hg	0,3	1,0 ⁽¹⁾
As	0,6	1,7

(1) Foi considerado a menor concentração da curva analítica.

LD = X + t.s ; LQ=(X + 10.s); X= media do branco; s=desvio padrão e t = tstudent.

Segundo o INMETRO (2011), para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o limite de quantificação como a concentração mais baixa da curva analítica, por isso para o elemento mercúrio foi adotado como limite de quantificação o menor ponto da curva analítica, $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ multiplicada pela diluição, pois concentrações inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentaram erros superiores a 20%. Para os demais elementos utilizou-se o valor calculado pela equação 2.

Os limites de quantificação expressos como micrograma (μg) por kilograma (kg) de polímero, considerando a diluição de 83,3 vezes, foram $1041,2 \mu\text{g kg}^{-1}$, $124,9 \mu\text{g kg}^{-1}$, $83,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $141,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ para chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, respectivamente.

3.1.2.3 Exatidão

A comparação entre os valores certificados e os obtidos na determinação dos elementos nos materiais de referência certificados, ERM-EC681k e ERM-EC680k, estão descritos nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

TABELA 6. Valores certificados e valores obtidos e erro relativo para o material de referência ERM-EC681k⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg^{-1}) ⁽²⁾	Valor Obtido (mg kg^{-1}) ⁽³⁾	Erro Relativo (%)
Pb	98 ± 6	$99,8 \pm 7,5$	1,8
Cd	137 ± 4	$137,1 \pm 4,5$	0,1
Hg	$23,7 \pm 0,8$	$23,3 \pm 0,8$	1,7
As	$29,1 \pm 1,8$	$28,0 \pm 1,5$	3,9

⁽¹⁾ Resultado de sete determinações

⁽²⁾ Média \pm incerteza expandida

⁽³⁾ Média \pm desvio padrão

TABELA 7. Valores certificados, valores obtidos e erro relativo para o material de referência ERM-EC680k⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg⁻¹)⁽²⁾	Valor Obtido (mg kg⁻¹)⁽³⁾	Erro Relativo (%)
Pb	13,6 ± 0,5	14,0 ± 0,6	2,9
Cd	19,6 ± 1,4	19,9 ± 0,1	1,5
Hg	4,64 ± 0,20	4,5 ± 0,2	3,1
As	4,1 ± 0,5	4,1 ± 0,2	0,4

⁽¹⁾ Resultado de oito determinações

⁽²⁾ Média ± incerteza expandida

⁽³⁾ Média ± desvio padrão

Os resultados obtidos para os elementos arsênio, chumbo, cádmio e mercúrio, nas duas amostras de referência, apresentaram-se dentro dos intervalos de confiança dos materiais de referências certificados e um erro relativo inferior a 4%.

Também foi verificada a exatidão do método adicionando 80 mg de dióxido de titânio em 300 mg de materiais de referência e digerindo as amostras utilizando o procedimento. Após a digestão, efetuou-se a filtração do material digerido em papel de filtro com porosidade de 2,5 µm.

A comparação entre os valores certificados e os obtidos na determinação dos elementos estudados nos materiais de referência ERM-EC681k e ERM-EC680k após a adição de dióxido de titânio rutilo grau alimentício está descrita nas **Tabelas 8 e 9**, respectivamente.

TABELA 8. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo, com adição de dióxido de titânio ao material de referência ERM-EC681k⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg⁻¹) ⁽²⁾	Valor Obtido (mg kg⁻¹) ⁽³⁾	Erro Relativo (%)
Pb	98 ± 6	89,3 ± 2,7	8,9
Cd	137 ± 4	133,1 ± 1,4	2,9
Hg	23,7 ± 0,8	23,6 ± 0,3	0,6
As	29,1 ± 1,8	27,2 ± 2,8	6,6

⁽¹⁾ Resultado de cinco determinações

⁽²⁾ Média ± incerteza expandida

⁽³⁾ Média ± desvio padrão

TABELA 9. Valores certificados, valores obtidos experimentalmente e erro relativo, com adição de dióxido de titânio ao material de referência ERM-EC680k⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg⁻¹) ⁽²⁾	Valor Obtido (mg kg⁻¹) ⁽³⁾	Erro Relativo (%)
Pb	13,6 ± 0,5	12,7 ± 0,9	6,9
Cd	19,6 ± 1,4	20,0 ± 0,6	1,9
Hg	4,64 ± 0,20	4,1 ± 0,1	12,6
As	4,1 ± 0,5	4,5 ± 0,4	9,7

⁽¹⁾ Resultado de seis determinações

⁽²⁾ Média ± incerteza expandida

⁽³⁾ Média ± desvio padrão

Utilizando a adição de 80 mg de dióxido de titânio os resultados para as determinações dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, nas duas amostras de referência certificadas de polímero, apresentaram erros relativos

inferiores a 13%. A etapa de filtração e a presença de dióxido de titânio aumentou o erro relativo para todos os elementos, porém somente para mercúrio, na faixa de concentração de $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$, o valor obtido ficou fora do intervalo de confiança ($4,44 \text{ mg kg}^{-1}$ e $4,84 \text{ mg kg}^{-1}$). Não há recomendações no guia INMETRO (BRASIL, 2011) em relação aos valores aceitáveis de erro relativo.

Também foi verificada a exatidão adicionando padrão interno de índio e escândio, na concentração de 1 mg kg^{-1} , para verificar a influência do ácido sulfúrico na supressão do sinal devido ao aumento da viscosidade, conforme descrito por Ernst et al. (2000).

A comparação entre os valores certificados e os obtidos na determinação dos metais dos materiais de referência ERM-EC680k, utilizando padrão interno de índio e escândio nos comprimentos de ondas $325,609 \text{ nm}$ e $361,383 \text{ nm}$ estão descritas na **Tabela 10**. Para uma mesma repetição, os resultados foram analisados considerando-se as condições de uso de padrão e sem o uso de padrão interno.

TABELA 10. Exatidão utilizando padrão interno (PI) de índio (In) e escândio (Sc) ⁽¹⁾.

Elemento	Valor Certificado (mg kg^{-1}) ⁽²⁾	Valor obtido com PI de In (mg kg^{-1}) ⁽³⁾	Valor obtido com PI de Sc (mg kg^{-1}) ⁽³⁾	Resultado analisado sem PI (mg kg^{-1}) ⁽³⁾
Pb	$13,6 \pm 0,5$	$13,2 \pm 0,7$	$14,2 \pm 0,8$	$13,8 \pm 0,5$
Cd	$19,6 \pm 1,4$	$19,5 \pm 0,8$	$19,9 \pm 0,1$	$20,3 \pm 0,7$

⁽¹⁾ Resultados de cinco determinações

⁽²⁾ Média \pm incerteza expandida

⁽³⁾ Média \pm desvio padrão

Os resultados obtidos utilizando padrão interno de índio e escândio comparado com o resultado sem padrão interno não indicaram diferença significativa (verificado através de um teste t pareado com 95% de confiança),

por isso o uso de padrão interno não é justificado e necessário para este método analítico.

3.1.2.4 Precisão

Os resultados de coeficientes de variação obtidos para os materiais de referência ERM-EC681k e ERM-EC680k estão descritos na **Tabela 11**.

TABELA 11. Coeficiente de variação (CV) das análises nos materiais de referência.

Elemento	ERM-EC681k ⁽¹⁾		ERM-EC680k ⁽²⁾	
	CV máximo (%) Horwitz	CV da amostra (%)	CV máximo (%) Horwitz	CV da amostra (%)
Chumbo	8,0	7,6	10,7	4,8
Cádmio	7,6	3,3	10,2	1,2
Mercúrio	10,0	3,5	12,8	3,8
Arsênio	9,7	5,4	12,9	5,1

⁽¹⁾ Resultados de sete determinações.

⁽²⁾ Resultados de oito determinações

Os resultados para a determinação dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, nas duas amostras de referência certificadas, apresentaram coeficientes de variação inferiores aos coeficientes de variação calculados pela equação 4. Portanto, o método está adequado em relação à precisão nas condições estabelecidas no equipamento de ICP OES.

3.1.3 Resultados para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em embalagens de polietileno para iogurte

Os resultados obtidos na quantificação dos elementos estudados são apresentados na **Tabela 12**.

TABELA 12. Teores dos elementos As, Cd, Pb e Hg nas embalagens de PEAD de iogurte em mg kg^{-1} ⁽¹⁾.

Amostras	As	Cd	Pb	Hg
A	$0,87 \pm 0,01^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
B	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
C	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
D	$0,60 \pm 0,01^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
E	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$2,73 \pm 0,12^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$
F	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
G	$0,38 \pm 0,02^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
H	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
I	$0,32 \pm 0,03^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
J	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$2,11 \pm 0,14^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$
K	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$393,65 \pm 25,67^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$
L	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
M	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$366,10 \pm 23,05^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$
N	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$
O	$\leq \text{LOQ}$	$\leq \text{LOQ}$	$462,35 \pm 19,02^{(2)}$	$\leq \text{LOQ}$

LOQ= Limite de Quantificação

⁽¹⁾ Resultados de duas determinações

⁽²⁾ Média \pm desvio padrão

Das 15 amostras analisadas, 60% das embalagens indicaram a presença de arsênio ou chumbo acima de limite de quantificação do método, considerando que a lista positiva da Resolução RDC nº 17/2008 (ANVISA, 2008) não contém nenhum aditivo a base de arsênio ou chumbo, a única fonte permitida são os pigmentos utilizados nos *masterbatches* para fabricação dessa embalagem.

As quatro amostras (A, D, G e I) que apresentaram arsênio acima do limite de quantificação do método ($0,14 \text{ mg L}^{-1}$) são da cor branca, sendo os pigmentos e corantes brancos utilizados na coloração de polímeros são: dióxido de titânio (TiO_2), sulfeto de zinco (ZnS), óxido de zinco (ZnO) e branco de chumbo ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$) (CADORE, et al., 2008). O arsênio não faz parte da estrutura química desses pigmentos, então a presença de arsênio pode ser atribuída à pureza da resina, do pigmento ou outros aditivos utilizados nestas embalagens ou alguma substância que não se encontra na lista positiva da Resolução RDC nº 17/2008 (ANVISA, 2008).

Duas tampas vermelhas e uma tampa amarela apresentaram teores de chumbo aproximadamente 400 vezes superiores ao limite de quantificação do método, sendo os pigmentos e corantes vermelhos e amarelos mais utilizados na coloração de polímeros são: cromato, molibdato e sulfato de chumbo, PbCrO_4 , PbMoO_4 , PbSO_4 , (CADORE et al., 2008). Os pigmentos a base de chumbo são permitidos para contato com alimentos, desde que a quantidade de chumbo migrada para uma solução de extração de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ não ultrapasse 100 mg kg^{-1} . Por isso, é necessário a comprovação que os pigmentos utilizados atendem os critérios de pureza estabelecidos pela Resolução RDC nº52/10 (ANVISA, 2010). Devido a dificuldade de obter os pigmentos utilizados nestas embalagens para a fiscalização, fica nítido a importância que sejam estabelecidos limites de contaminantes totais na embalagem final e não na matéria prima (pigmento).

3.2 Migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para o iogurte

3.2.1 Método de digestão do iogurte

A **Tabela 13** resume os resultados obtidos utilizando dois procedimentos de digestão de iogurte para análises de contaminantes inorgânicos com diferentes reagentes.

TABELA 13. Resultados da digestão em iogurte.

Reagentes	Resultados		
	Procedimento	Aspecto	% teor de carbono
3,5 mL de HNO ₃	1	(¹)	≤ 0,6
3,5 mL de HNO ₃ + 0,5 H ₂ O ₂	2	(¹)	≤ 0,6

(¹) *Solução límpida e sem precipitado*

Pelos resultados obtidos de carbono residual e aspecto da solução foi escolhido o procedimento 1 para a digestão do iogurte. O uso de peróxido não representou melhora significativa na digestão da amostra de iogurte.

3.2.2 Parâmetros de validação do iogurte

3.2.2.1 Linearidade

As linearidades das curvas padrão foram verificadas através do coeficiente de correlação (*r*) da curva e todos apresentaram correlação superior a 0,999 no intervalo de concentração de 2,0 µg L⁻¹ a 20,0 µg L⁻¹ para o elemento cádmio, de 5,0 µg L⁻¹ a 50,0 µg L⁻¹ para chumbo e de 1,0 µg L⁻¹ a 15,0 µg L⁻¹ para arsênio e mercúrio.

3.2.2.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio expressos como micrograma (μg) por litro (L) estão descritos na **Tabela 14**.

TABELA 14. Limites de detecção e quantificação.

Elementos	Limite de Detecção (LOD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de Quantificação (LOQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Pb	3,87	8,2
Cd	0,36	0,8
Hg	0,27	1,0 ⁽¹⁾
As	0,08	1,0 ⁽¹⁾

(1) Foi considerada a menor concentração da curva analítica.

$LD = X + t.s$; $LQ = (X + 10.s)$; X= media do branco; s=desvio padrão e t = t student.

Segundo o INMETRO (2011), para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o limite de quantificação como a concentração mais baixa da curva analítica, por isso para os elementos mercúrio e arsênio foram adotados como limites de quantificação o menor ponto da curva analítica, $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para ambos elementos, pois concentrações inferiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentaram erros superiores a 20% . Para os demais elementos utilizou-se o valor calculado pela equação 2.

Os limites de quantificação expressos como micrograma (μg) por quilograma (kg) de iogurte, considerando a diluição de 25,0 vezes, foram $205,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, $20,4 \mu\text{g kg}^{-1}$, $25,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $25,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ para chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, respectivamente. Considerando-se esses valores o método aplicado não foi

adequado para detectar concentrações dos elementos estudados abaixo dos limites de migração segundo a ANVISA (BRASIL, 2010), Tabela 18 a seguir.

3.2.2.3 Estudo de recuperação

Para os ensaios de migração de arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) para o iogurte a recuperação foi determinada adicionando três concentrações de cada elemento em iogurte sabor morango. Os resultados e as concentrações adicionadas estão descritos na **Tabela 15**.

TABELA 15. Recuperação de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para o iogurte.

Elementos	Pb			Cd			Hg			As		
Concentração												
Adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,0	20,0	30,0	2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5
Recuperação (%)	114,8	101,4	102,7	110,3	119,3	113,3	94,5	84,5	96,2	105,9	103,2	104,2

Segundo a Association of Official Analytical Chemists (AOAC International, 2002) a avaliação da recuperação é uma função da concentração e o objetivo da análise, a AOAC estabelece para uma concentração de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ uma faixa de aceitação de 75% a 120% 94de variação. Portanto, o método de digestão e quantificação dos elementos no iogurte apresentou exatidão, considerando que a recuperação de todos os analitos adicionados no iogurte ficou na faixa entre 84,5% a 119,3% .

3.2.3 Migração no iogurte

Nas 15 amostras de iogurtes avaliadas, não houve migração dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio da embalagem para o alimento, acima do limite de quantificação do método 205,0, 20,4, 25,0 e 25,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente. Portanto, as concentrações de chumbo e arsênio presentes nas amostras A, D, E, I, J, K M e O, não migraram para o iogurte.

3.3 Migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para a solução de ácido acético 3%

3.3.1 Parâmetros de validação

3.3.1.1 Linearidade

As linearidades das curvas padrão foram verificadas através do coeficiente de correlação (r) da curva e todos apresentaram correlação superior a 0,999 no intervalo de concentração de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o elemento cádmio, de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para chumbo e de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para arsênio e mercúrio

3.3.1.2 Limites de detecção e quantificação

Os limites de quantificação para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio expressos como μg por litro de simulante, estão descritos na **Tabela 16**.

TABELA 16. Limites de detecção e quantificação para os elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio.

Elementos	Limite de Detecção (LOD) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de Quantificação (LOQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Pb	3,0	7,9
Cd	0,2	2,0 ⁽¹⁾
Hg	0,5	2,1
As	2,2	8,4

⁽¹⁾ Foi considerada a menor concentração da curva analítica.

LD = $X + t.s$; LQ= $(X + 10.s)$. X= média do branco; s=desvio padrão e t = t student.

Segundo o INMETRO (2011), para a determinação em nível de traços, é recomendado adotar o limite de quantificação como a concentração mais baixa da curva analítica, por isso para o elemento cádmio foi adotado como limite de quantificação o menor ponto da curva analítica, $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, pois concentrações inferiores a $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ apresentaram erros superiores a 20% . Para os demais elementos utilizou-se o valor calculado pela equação 2.

3.3.1.3 Estudo de recuperação

Para os ensaios de migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio para a solução de ácido acético 3% a recuperação foi determinada adicionando três concentrações de cada elemento no simulante Os resultados e as concentrações adicionadas estão descritos na **Tabela 17**.

TABELA 17. Recuperação dos elementos estudados em solução de ácido acético 3%.

Elementos	Pb			Cd			Hg			As		
Concentração												
Adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	9,0	10,0	11,0	4,0	5,0	6,0	2,0	4,0	6,0	7,5	10,0	12,5
Recuperação (%)	108,9	107,4	105,5	93,1	94,3	95,6	91,0	85,8	84,1	94,8	91,9	92,8

O método de migração específica em ácido acético 3% dos elementos estudados apresentou exatidão, considerando que a variação da recuperação de todos os elementos adicionados na solução de ácido acético 3% ficou dentro da faixa de aceitação estabelecida pela AOAC (75% a 120%).

3.3.2 Resultados de migração específica em ácido acético 3%

Os resultados obtidos no estudo de migração dos elementos estudados para a solução de ácido acético 3% ficaram abaixo do limite de quantificação do método utilizado, porém para as três amostras de tampas os valores migrados de chumbo para solução de ácido acético 3% foram superiores ao limite de quantificação do método e ao limite estabelecido pela legislação brasileira. A Figura 1 apresenta os resultados de migração específica de chumbo nas tampas.

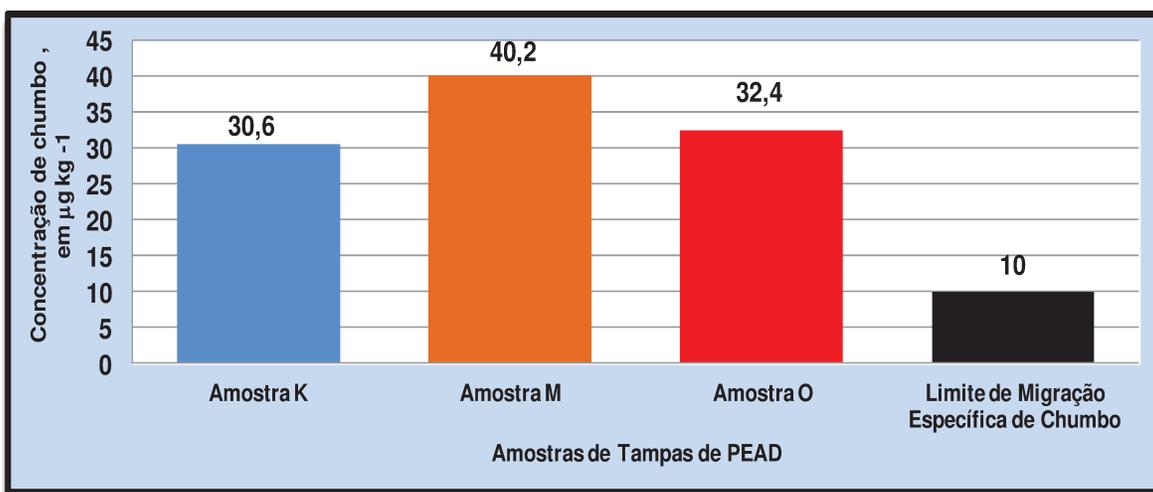


FIGURA 1. Migração específica de chumbo para solução de ácido acético 3%, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Os limites estabelecidos pela Resolução RDC nº52/10 (BRASIL, 2010) para a migração específica dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio estão descritos na **Tabela 18**.

TABELA 18. Limites máximos de migração de chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Elemento	Limites Máximo
Pb	10
Cd	5
Hg	5
As	10

Fonte: Resolução RDC nº52/2010 (BRASIL, 2010) .

Os teores dos elementos arsênio, cádmio e mercúrio, migrados das embalagens de PEAD para a solução aquosa de ácido acético 3%, ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução RDC nº52/10, porém para as amostras

de tampas os valores migrados de chumbo foram superiores ao limite estabelecido pela ANVISA. Neste estudo, o teor de chumbo que migrou para os iogurtes que ficaram em contato direto com estas tampas por 45 dias a 4°C, foi inferior ao limite de quantificação do método utilizado. Porém, devido a possibilidade do chumbo migrar para o alimento o uso intencional de substâncias a base de chumbo deve ser severamente regulamentada.

4. Conclusão

O método de decomposição de embalagem de PEAD em sistema fechado de alta pressão (HPA) foi adequado na determinação dos elementos chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio por ICP OES. Das embalagens analisadas 60% apresentaram teor de arsênio e chumbo acima do limite de quantificação do método utilizado, o que evidencia a utilização de pigmentos e aditivos com estes elementos. Considerando a dificuldade de fiscalização do pigmento utilizado nestas embalagens, é importante estabelecer limites de contaminantes inorgânicos na embalagem final. Três amostras de tampas utilizadas em embalagens para iogurte de 900 mL que apresentaram alta concentração de chumbo migraram para a solução de ácido acético 3%, acima do limite estabelecido pela Resolução RDC nº52/10. Os outros elementos atenderam a legislação brasileira de embalagem. Não houve migração de mercúrio, arsênio, cádmio e chumbo para o iogurte acima do limite de quantificação do método utilizado. Apesar da recomendação da ANVISA de se utilizar simulante para o estudo de migração, vale resaltar que a avaliação no alimento irá considerar parâmetros específicos e intrínsecos importantes para o estudo de migração. O uso intencional de pigmento a base de chumbo em embalagem de alimento é uma questão de saúde pública e deve ser fiscalizado pela vigilância sanitária, assim como é necessário homologar uma legislação ambiental para estabelecer limites de contaminantes inorgânicos totais em embalagens a serem descartadas.

5. Referências Bibliográficas

AOAC GUIDELINES for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals. [s.l.]: **AOAC**, 2002. 38 p. Disponível em: <http://www.aoac.org/Official_Methods/slv_guidelines.pdf>. Acesso em: 11 out. 2012.

BARBOSA, P. S. M. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de As, Cd, Cr, Hg e Pb em embalagens celulósicas para alimentos por espectrometria de absorção atômica e amostragem direta de sólidos. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BARBOUR, R. Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de metalurgia de cobre. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; DEPOI, F. S. Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metaloides por técnicas de espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 884-890, 2009.

BRASIL, 2011. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, Rev. 4. Duque de Caxias, 2011. 20 p.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2008.

BRASIL. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 52 de 26 de novembro de 2010a. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010.

BUTCHER, D. J.. Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, DOI:10.1080/05704928.2012.717570, 2012 (on line version).

BUTLER, O. T.; CAIRNS, W. R. L.; COOK, J. M.; DAVIDSON, C. M. Atomic spectrometry update. Environmental analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 2, p. 187-221, 2012.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1533-1542, 2008.

DATAMARK. **logurte líquido (on line)**. Atualizado em: jun. 2008. Disponível em <<http://www.brazilfocus.com/newbrazilfocus/ASP/bf/basepgs/ysfexp.asp>>. Acesso em: 01 jul. 2009a.

ERNST, T.; POPP, R.; ELDIK, R. van. Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications. **Talanta**, v. 53, n. 2, p. 347-357, 2000.

FORDHAM, P. J. et al. Element residues in food contact plastics and their migration into food simulants, measured by inductively-coupled plasma-mass spectrometry. **Food Additives and Contaminants**, v. 12, n. 5, p. 651-669, 1995.

GOUVEIA, Sandro T.; SILVA, Fernando V.; COSTA, Letícia M.; NOGUEIRA, Ana Rita A.; NÓBREGA, Joaquim A. Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, n. 2, p.269-275, 2001.

GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; MAGI, E. Simultaneous determination of arsenic, selenium and Mercury in foodstuffs by chemical vapour generation inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. **Annali di Chimica**, v. 96, n. 11-12, p. 751-764, 2006.

GUERRA, M. B. B. et al. Determination of As and Sb in mineral waters by fast sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, Massachusetts, v. 3, p. 599-605, 2011.

HORWITZ, W. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. **Anal. Chem.** V.54, n. 1, p. 67A – 76, 1982.

KORN, M. G. A. et al. Comparison of decomposition procedures for analysis of titanium dioxide using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 71, n. 1, p. 41-48, 2002.

KORN, M. G. A. et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods: a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 67-92, 2008.

KRUG, Francisco J. Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba, 2008. 340 p.

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Chemical interferences in hydride generation atomic spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 166-176, 2010.

LONG, Z.; CHEN, C.; HOU, X.; ZHENG, C. Recent advance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part II: analysis of real samples. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 47, n. 7, p. 495-517, 2012a.

LONG, Z.; LUO, Y.; ZHENG, C.; DENG, P.; HOU, X. Recent advance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part I: technique development. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 47, n. 5, p. 382-413, 2012b.

NOMURA, D. H.; MATEUS, S. F.; SAIKI, M.; BODE, P. Characterization of inorganic components in plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 244, n. 1, p. 61-65, 2000.

OLIVEIRA, Léa M. (Ed.) Requisitos de proteção de produtos em embalagens plásticas rígidas. Campinas: ITAL/CETEA, 2006. 327 p.

OLIVEIRA, Léa M. e QUEIROZ, Guilherme C. (Org.) **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: ITAL/CETEA, 2008. 372 p.

ÖZER, E. T.; ÇIMENOGLUB, M. A; GÜÇERAB, S. Determination of cadmium, chromium, lead, and mercury in polyethylene and polypropylene after xylene treatment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Instrumentation Science & Technology**, v. 39, n. 4, p. 357-367, 2011.

PERRING, L. et al. An evaluation of analytical techniques for determination of lead, cadmium, chromium, and mercury in food-packaging materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, n. 1, p. 76-81, 2001.

POHL, P.; JAMROZ, P. Recent achievement in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1317-1337, 2011.

SAKURAKI, H. et al. Digestion of plastic materials for the determination of toxic metals with a microwave oven for household use. **Analytical Sciences**, Chiba, V. 22, p. 225-228, 2006.

SOARES, E. P.; SAIKI, M.; WIEBECK, H. Determination of inorganic constituents and polymers in metalized plastic materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 264, n. 1, p. 9-13, 2005.

WHITE JR., R. T.; KETTISCH, P.; KAINRATH, P. The high pressure asher: a high-performance sample decomposition system as an alternative to microwave-assisted digestion. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, n. 6, p. 187-192, Nov./Dec. 1998.

WU, X.; YANG, W.; LIU, M.; HOU, X.; ZHENG, C. Vapor generation in dielectric barrier discharge for sensitive detection of mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1204-1209, 2011.

XIN, Y.; ZHENHUAN, L.; ZUCHENG, J. et al. Study of the simultaneous determination of trace arsenic and mercury by flow injection/hydride generation/ICP-AES. **Analytical Letters**, v. 32, n. 10, p. 2105 - 2114, 1999.

ZENEBON, O.; MURATA, L.T.F.; PASCUET, N. et al. Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 1, p. 56-62, 2004.

CONCLUSÕES GERAIS

Quanto ao método utilizado para as análises de cádmio, chumbo, arsênio e mercúrio em embalagens de polietileno de alta densidade e polipropileno e os alimentos iogurtes e sorvetes verificou-se que a técnica de digestão de alta pressão é eficiente. Além disso, constatou-se que o sistema de nebulização empregado no processo de análise influenciou diretamente na performance da metodologia empregada. Concluiu-se que o sistema *miramist* é o mais adequado para quantificação, principalmente, de cádmio e chumbo.

Além disso, observou-se que os ensaios de migração com a utilização do método proposto pela ANVISA é um procedimento com menor limite de quantificação, simples, rápido e econômico comparado com o estudo de migração utilizando os alimentos. Porém, não considera parâmetros específicos e intrínsecos de cada tipo de alimentos importantes para o estudo de migração.

De acordo com os resultados obtidos concluiu-se que o teor de cádmio, chumbo, arsênio e mercúrio nas embalagens está adequado para maioria dos produtos avaliados, assim como a migração dos elementos para o simulante e a para os alimentos estudados.

Entretanto, vale ressaltar que existe o uso de aditivos e substâncias com arsênio, cádmio e principalmente chumbo ou matérias primas contaminadas com esses elementos, indicando a necessidade de uma legislação ambiental, estabelecendo limites máximos de contaminantes inorgânicos em embalagens e uma fiscalização por parte da vigilância sanitária.