

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM VIGILÂNCIA SANITÁRIA
INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE
FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ

Luiza Portugal Muniz

**AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM MOLHOS DE TOMATE
ACONDICIONADOS EM DIFERENTES TIPOS DE EMBALAGENS**

Rio de Janeiro

2016

Luiza Portugal Muniz

**AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM MOLHOS DE TOMATE
ACONDICIONADOS EM DIFERENTES TIPOS DE EMBALAGENS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Vigilância Sanitária.

Orientador(a): Silvana do Couto Jacob

Rio de Janeiro

2016

Catálogo na fonte
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
Biblioteca

Muniz, Luiza Portugal

Avaliação do teor de metais em molhos de tomate acondicionados em diferentes tipos de embalagens./ Luiza Portugal Muniz – Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ, 2016.

77 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) – Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional em Controle de Qualidade em Saúde. Fundação Oswaldo Cruz. 2016.

Orientadores: Silvana do Couto Jacob

1. Concentrados de Tomates. 2. Embalagem de Alimentos. 3. Alimentos em Conserva. 4. Contaminação de Alimentos. 5. Padrão de Identidade e Qualidade para Produtos e Serviços. I. Título

Evaluation of metals in tomato sauces stored in different types of packaging

Luiza Portugal Muniz

**AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM MOLHOS DE TOMATE
ACONDICIONADOS EM DIFERENTES TIPOS DE EMBALAGENS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Vigilância Sanitária.

Aprovado em 29/02/2016

BANCA EXAMINADORA

Shirley de Mello Pereira Abrantes (Doutor)
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Karen Signori Pereira (Doutor) Universidade Federal do Rio de Janeiro

Leila Yone Reznik (Doutor) Universidade Federal do Rio de Janeiro

Silvana do Couto Jacob (Doutor) - Orientador
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

AGRADECIMENTO

À Deus.

Aos meus orientadores, Dra. Silvana do Couto Jacob e Dra. Lísia Maria Gobbo dos Santos, pela paciência e pela ajuda com as dúvidas que surgiram, ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao INCQS por permitir o desenvolvimento deste estudo.

Ao Doutor Marcelo Almeida do Laboratório de Análise Inorgânica do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – Inmetro, pela ajuda com as análises das embalagens.

À ajuda prestada por toda a equipe do laboratório de elementos inorgânicos INCQS e pela amizade que construímos.

À minha família, pela paciência com a minha ausência em alguns momentos.

A todos que de alguma forma, mesmo não citados, me ajudaram a chegar ao fim desse trabalho.

RESUMO

A contaminação de alimentos por metais tem atraído o interesse científico por causa dos possíveis danos causados aos seres humanos. Existe uma crescente preocupação em relação à saúde e segurança alimentar quando se fala em alimento pronto para consumo. No presente estudo foi questionado se molhos de tomate contêm altas concentrações de metais provindos, possivelmente, do contato com as embalagens que os armazenam. Para verificar essa hipótese, concentrações de As, Cd, Pb, Cr, Ni, Sn e Sb foram determinadas por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) em molhos de tomate de duas marcas diferentes acondicionados em embalagens metálica, plástica, celulósica e de vidro, e os resultados comparados e avaliados de acordo com os valores máximos estabelecidos destes elementos pelas legislações sanitárias vigentes. A composição das embalagens foi analisada por Fluorescência de Raios X (FRX) e cromo e estanho determinados por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS) em simulantes, que mimetizavam o produto preparados para os quatro tipos de embalagens. Os resultados mostraram que não houve diferenças significativas entre as concentrações dos metais em molhos acondicionados nos diferentes tipos de embalagem ($p > 0,05$), com exceção do Sn e Ni. Produtos enlatados apresentaram concentrações de estanho mais elevadas, $0,19 \text{ mg kg}^{-1}$; e as concentrações de níquel variaram de $0,05$ a $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Em relação à legislação, o único metal que apresentou, no molho de tomate, quantidade mais alta do que a concentração máxima estabelecida para alimentos ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) foi o cromo com um valor médio de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$. A FRX identificou a presença de cromo nas embalagens plástica, celulósica e metálica, e estanho apenas nas embalagens metálicas. Os resultados das análises dos simulantes constataram que só ocorreu migração de estanho da embalagem metálica e a migração de cromo não foi detectada.

Palavras chave: metais, molho de tomate, embalagem, ICP-MS, FRX, simulante, GFAAS e migração.

ABSTRACT

Food contamination by metals has attracted scientific interest because of the potential damage caused to health. There is a growing concern about health and food safety when it comes to processed food. In the present study, it has been hypothesized that tomato sauce has contained high amounts of metals possibly leached from packaging. In order to verify such hypothesis, concentrations of As, Cd, Pb, Cr, Ni, Sn and Sb were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) in tomato sauces stored in metallic, plastic, cellulosic and glass packaging from two different brands and the results compared and evaluated according to the values established by Brazilian legislation. Packaging composition was determined by X-Ray Fluorescence (XRF) and chromium and tin determined by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) in simulants prepared for the four types of packaging. The results showed that there was no significant difference between the concentrations of metals in tomato sauces stored in different types of packaging ($p > 0.05$), with the exception of Sn and Ni. Canned products showed higher concentrations of tin than others did, 0.19 mg kg^{-1} ; and nickel contents showed a range of 0.05 to 0.1 mg kg^{-1} . Regarding legislation, the only metal that was in higher concentration than the concentration established by law for food (0.1 mg kg^{-1}) was Cr with a mean value of 0.3 mg kg^{-1} . The XRF identified the presence of chromium in plastic, cellulosic and metallic packaging, and tin only in metallic packaging. For simulant tests, the results indicated that tin from metallic packaging was the only identified migrant and chromium migration was not detected.

Keywords: metal, tomato sauce, packaging, ICP-MS, XRF, simulant, GFAAS and migration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 Função fisiológica e efeitos adversos dos elementos e estudo no organismo.....	15
Figura 1 Os diferentes tipos de embalagens que fizeram parte desse estudo – Metálica (lata), plástica (flexível), celulósica (caixa) e vidro, respectivamente	22
Figura 2 Alguns tipos de embalagens flexíveis usadas para acondicionar alimentos	23
Figura 3 Lata de Folha de Flandres e as camadas que a compõem.....	25
Quadro 2 Espessura, efeito e fator crítico do material de cada camada da embalagem.....	26
Figura 4 Embalagem de cartão multicamadas	26
Figura 5 Interações alimento-embalagem. P: permeação; S: sorção; M: migração ..	29
Figura 6 Esquema de um processo de migração de um sistema polímero/alimento	29
Quadro 3 Regulamentos e legislações destinadas a alimentos e embalagens consultadas nesse estudo	36
Figura 7 Esquema do processo de análise elementar por GFAAS	40
Figura 8 Esquema da trajetória dos íons na determinação elementar por ICP-MS....	41
Figura 9 Ilustração do processo de fluorescência de raios X	42
Quadro 4 Ingredientes dos molhos de tomate analisados de diferentes embalagens das marcas A e B e os respectivos prazos de validade	44
Figura 10 Partes de cada embalagem separadas para análise por FRX	47
Figura 11 Equipamento de FRX utilizado nas análises de embalagens desse estudo	53
Figura 12 Comparação dos resultados obtidos para as concentrações de metais em molhos de tomate acondicionados em embalagens plástica, metálica, celulósica e de vidro	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Prevalência do consumo alimentar por classes de rendimento total e variação patrimonial familiar <i>per capita</i> , segundo os alimentos – Brasil – período 2008 – 2009	19
Tabela 2 Participação em % das regiões do mundo nas vendas de embalagens de 2008 a 2016	21
Tabela 3 Limites máximos permitidos de As e Pb em concentrados de tomate e de Cd, Cr, Ni, Sn e Sb em alimentos em geral, de acordo com as legislações brasileiras	36
Tabela 4 Condições experimentais usadas no ICP-MS para determinar elementos inorgânicos em amostras de molhos de tomate	51
Tabela 5 Condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite para análise de cromo e estanho em soluções simulantes	55
Tabela 6 Isótopo, coeficiente de correlação (r), equação da reta obtida plotando intensidade (Y) <i>versus</i> concentração (X, mg L ⁻¹), LD e LQ para elementos-traço analisados por ICP-MS	56
Tabela 7 Dados de recuperação para amostras fortificadas	56
Tabela 8 Resultados obtidos, em mg Kg ⁻¹ , para elementos traço em molhos de tomate acondicionados em embalagens plástica, metálica, celulósica e de vidro	58
Tabela 9 Comparação dos Resultados da análise do material de referência multielementar de solda (Niton serial número 180-606 - Lote J) com as concentrações nominais e os limites aceitáveis	60
Tabela 10 Avaliação qualitativa dos constituintes elementares das embalagens por FRX	60
Tabela 11 Concentrações médias de cromo e estanho, em mg L ⁻¹ , encontradas nos simulantes por GFAAS	62

LISTA DE SIGLAS

ABEACO- Associação Brasileira de Embalagem de Aço

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETEA- Centro de Tecnologia de Embalagem

COVISA – Coordenação de Vigilância em Saúde

DCNT- Doença Crônica não Transmissível

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EU- União Europeia

FAL- Folha de Alumínio

FEA- Faculdade de Engenharia de Alimentos

FC- Folha Cromada

FF- Folha de Flandres

FNR - Folha não Revestida

FRX – Fluorescência de Raio X

GFAAS - Absorção atômica com Forno de Grafite

IARC - Agência Internacional de Pesquisa ao Câncer

ICP-MS - Espectrometria de Massa por Plasma Indutivamente Acoplado

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

PE - Polietileno

PET - Politereftalato de etileno

PP - Polipropileno

POP- Procedimento Operacional Padrão

RDC- Resolução da Diretoria Colegiada

RSD- Desvio Padrão Relativo

SUS- Sistema Único de Saúde

SVS –Secretaria de Vigilância Sanitária

UNESP – Universidade Estadual Paulista

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 ELEMENTOS-TRAÇO NOS ALIMENTOS	13
1.2 DOENÇAS CRÔNICAS NÃO TRANSMISSÍVEIS	14
1.2.1 Função fisiológica e toxicidade.....	15
1.2.1.1 Arsênio, Cádmio e Chumbo	16
1.2.1.2 <i>Cromo</i>	17
1.2.1.3 <i>Níquel</i>	17
1.2.1.4 <i>Antimônio</i>	17
1.2.1.5 <i>Estanho</i>	18
1.3 MOLHO DE TOMATE	18
1.4 TIPOS DE EMBALAGEM.....	20
1.4.1 Embalagem plástica	22
1.4.2 Embalagem metálica	24
1.4.3 Embalagem celulósica.....	26
1.4.4 Embalagem de vidro	27
1.5 MIGRAÇÃO DE ELEMENTOS INORGÂNICOS PARA O ALIMENTO.....	28
1.6 VIGILÂNCIA SANITÁRIA	31
1.7 LEGISLAÇÃO.....	33
1.8 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE DE METAIS	38
1.8.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite.....	39
1.8.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado.....	40
1.8.3 Fluorescência de Raios-X	41
2 OBJETIVOS	43
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
3 METODOLOGIA	44
3.1 AMOSTRAGEM	44
3.2 PROCEDIMENTO	45

3.2.1 Digestão das amostras de molho de tomate	45
3.2.2 Escolha e preparação dos simulantes alimentares	46
3.2.3 Preparo das embalagens para a técnica de FRX	47
3.3 LIMPEZA DE VIDRARIA	48
3.4 MATERIAIS E REAGENTES.....	48
3.4.1 Vidrarias e outros materiais.....	48
3.4.2 Equipamentos e acessórios	48
3.4.3 Reagentes	49
3.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	50
3.6 MÉTODOS DE ANÁLISE	51
3.6.1 Análise do Molho de tomate por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	51
3.6.2 Análise das Embalagens por Fluorescência de Raios X	53
3.6.3 Análise das Soluções Simulantes por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS).....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5 CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS.....	64
APÊNDICE A – RESULTADO DE TODOS OS ELEMENTOS ANALISADOS NAS EMBALAGENS POR FRX.....	75
APÊNDICE B – RESULTADOS DOS TESTES ESTATÍSTICOS	76

1 INTRODUÇÃO

No Brasil e no mundo, com o passar do tempo, os hábitos diários e a rotina da maioria da população mudaram bastante. Como a maior parte da sociedade está tornando-se urbana, há aumento na demanda por infraestrutura e serviços nas cidades. Segundo o livro *Brasil FoodTrends 2020*, o crescimento populacional rural brasileiro passou a ser negativo já na década de 1970, fazendo com que as pessoas incorporassem a economia de mercado, elevando a demanda por alimentos. Nesse contexto, grandes mudanças ocorreram no perfil de consumo alimentar e a questão da praticidade ganhou foco. A falta de tempo levou ao consumo de produtos industrializados que são vendidos prontos ou semiprontos e possuem diversos outros atrativos. Um estudo mostrou que a maior parte das pessoas, 34% do total de entrevistados, prioriza a conveniência e a praticidade dos alimentos, em resposta às necessidades do cotidiano apressado e ao pouco tempo que dispõem (FIESP, 2013).

Esse perfil de consumo gera algumas perguntas, incluindo dúvidas sobre o contato entre o produto e a embalagem, como demonstram alguns estudos: De acordo com Hansen et al. (2010), concentrações de antimônio 2,7 vezes acima dos limites da União Europeia (UE) para água mineral foram encontrados em sucos e podem ter sido lixiviados do material da embalagem; Melo et al. (2009) estudaram a concentração de antimônio em água mineral acondicionada em garrafas de poli tereftalato de etileno (PET), assumindo a liberação do metal a partir do plástico da embalagem; Bandeira et al. (2010), em trabalho apresentado na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, analisou a concentração de estanho em alimentos enlatados e sua oxidação; e Soares (2008) estudou a migração de elementos de embalagens plásticas de refrigerantes, água, leite, derivados de leite, sucos e alimentos gordurosos, onde os resultados indicaram que Cd, Co, Cr e Sb presentes nos plásticos migram tanto para o simulante como para o alimento.

A maioria dos produtos prontos ou semiprontos é comercializada em embalagens adequadas para transporte, distribuição, armazenamento, venda e consumo final. A embalagem desempenha algumas funções como proteção, conservação, informação e serviço. Sendo assim, o consumidor espera que a

embalagem confira ao produto, além de proteção e conservação, facilidade de consumo e informações sobre a composição. A questão da embalagem na segurança alimentar pode ser abordada de duas maneiras: a primeira de desempenhar um papel muito importante na proteção e na conservação do produto; e a segunda, de não ser uma fonte de perigos para a segurança e qualidade do produto, uma vez que se trata de materiais em contato direto com os alimentos, que podem originar contaminação física, química e microbiológica (CINATE, 2003).

Os alimentos industrializados podem ser acondicionados em diversos tipos de embalagens como plásticas, metálicas, celulósicas e de vidro, e os materiais utilizados podem não ser completamente inertes, fazendo com que alguma substância possa ser transferida da embalagem para o alimento. Atentando a isto, as indústrias devem estar sempre trabalhando de acordo com as legislações vigentes que envolvem tanto embalagens destinadas a acondicionar produtos alimentícios, quanto o próprio alimento em contato com a embalagem. Apesar das considerações sobre a embalagem, é importante lembrar que alguns metais podem ser provenientes de matérias primas já contaminadas durante o processo produtivo. Existe uma crescente preocupação por partidos órgãos da Saúde e da população sobre doenças crônicas relacionadas à presença de metais em alimentos, pois alguns metais são micronutrientes para o ser humano e para as plantas, mas outros são extremamente tóxicos em pequenas quantidades (POLETTI, 2012).

1.1 ELEMENTOS-TRAÇO NOS ALIMENTOS

Elemento-traço é o termo usado para definir metais que, normalmente, estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que 1g/kg (AMARAL, 2013). Estes podem ser tóxicos e acumular-se nos organismos vivos, sendo denominados de metais pesados.

De acordo com Ferreira e Wermellinger (2013), ao longo de vários séculos os metais pesados foram utilizados em diversas atividades do dia a dia e, por essa razão, independentemente do seu uso seguro em processos industriais e em produtos de consumo, alguma exposição humana a estes elementos é inevitável. Os

elementos ocorrem naturalmente na biosfera, sendo encontrados no solo, água e alimentos. Dessa forma, a saúde humana pode estar em risco, já que uma característica dos metais é sua tendência de acumular-se nos tecidos biológicos, uma vez que a sua eliminação é lenta.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), os elementos-traço podem ser divididos em três subgrupos: aqueles fáceis de determinar rotineiramente por técnicas variadas, por exemplo, ferro e zinco; aqueles que são difíceis de avaliar, particularmente em baixas concentrações, como arsênio selênio e estanho; e aqueles que requerem um nível alto de experiência analítica, devido, por exemplo, às baixas concentrações presentes e interferências de matriz, são alguns deles cádmio, cromo, chumbo e níquel (OMS, 1998).

1.2 DOENÇAS CRÔNICAS NÃO TRANSMISSÍVEIS

Devido à transição para um modo de vida mais urbano, o mundo todo tem sofrido as consequências de uma rotina corrida. Essas consequências, em grande parte, vêm das mudanças dos hábitos alimentares, que passam a ser tratados com o maior nível de praticidade possível. Nesse contexto, estão as Doenças Crônicas Não Transmissíveis – DCNT, responsáveis por cerca de 46% da carga de doenças de todo o mundo (PAIXÃO, 2011).

A relação entre alimentos e saúde é complexa e escolhas pessoais claramente desempenham um papel importante (MATSON, 2012), mas, além disso, segundo Marion Nestlé (2003), as especificações que asseguram a inocuidade do alimento são realizadas em ambientes envolvidos por muitos interesses comerciais e econômicos guiados, sobretudo, pela obtenção de lucros nas mercadorias alimentares. Isto cria uma série de conflitos nas elaborações de regras e normas, principalmente pelo fato de que o conhecimento científico sobre os alimentos ainda comporta áreas desconhecidas e o estabelecimento de causa e efeito na determinação entre alimento e doença dificilmente é colocado de forma direta e assertiva (CAMPOS et al., 2012). Ao mesmo tempo, a correlação entre doenças relacionadas a alimentos causa danos ao comércio, levando a perdas sociais e econômicas, além de afetar a confiança do consumidor (GOMES, 2007).

A relação entre metais e DCNT se dá pelo fato de os metais conseguirem se manter no organismo humano e pela exposição da população a esses elementos, mesmo que a baixas concentrações, podendo resultar, a longo prazo, em efeitos prejudiciais à saúde (FERREIRA; WERMELLINGER, 2013). Nos próximos tópicos, podemos verificar que uma das DCNT mais preocupantes que está relacionada à exposição humana aos metais pesados é o câncer.

O câncer é um grupo de mais de 100 doenças caracterizadas pelo crescimento celular não controlado, como resultado de alterações na informação genética das células (AICR, 2007). Segundo Garófalo et al. (2004), epidemiologistas que estudam câncer observaram, no último século, um aumento significativo em sua prevalência no mundo e associa-se este resultado à industrialização e à urbanização ocorridas neste período. Acredita-se, ainda, que cerca de 35% dos diversos tipos de câncer ocorrem em razão de dietas inadequadas por alimentos industrializados e que uma dieta adequada poderia prevenir de três a quatro milhões de casos novos de cânceres a cada ano.

1.2.1 Função fisiológica e toxicidade

É importante ressaltar que alguns elementos são tidos tanto como essenciais quanto tóxicos, dependendo da quantidade ingerida e da sua forma química, como mostrado no quadro 1. Muitos elementos inorgânicos, especialmente íons metálicos, podem desempenhar dupla função na fisiologia dos organismos: alguns são indispensáveis à vida, enquanto outros são tóxicos em elevadas concentrações, podendo afetar algumas atividades do organismo, levando à perda de funções, deformidade e, em alguns casos irreversíveis, à morte (MACAROVSHA, 2011).

Quadro 1: Função Fisiológica e efeitos adversos dos elementos e estudo no organismo.

ELEMENTO	FUNÇÃO FISIOLÓGICA	EFEITOS ADVERSOS
Cr*	O cromo trivalente é um elemento traço essencial para aumentar a tolerância à glicose, mas o cromo hexavalente tem se mostrado cancerígeno.	Efeitos crônicos de exposição ao cromato estão relacionados ao aumento do câncer de pulmão, e a administração oral à danos ao fígado e rim.
Pb*	Não existem evidências de essencialidade, apenas algumas	Pode afetar três sistemas: neurológico, hematopoiético, e

	sugestões que o chumbo possa ser um regulador homeostático.	renal, induzindo a anemia. A exposição prolongada causa insuficiência renal irreversível.
Cd*	Não existe evidência da essencialidade.	Seu potencial toxicológico é alto; pequenas quantidades podem provocar danos perigosos à saúde humana, podendo até ser cancerígeno, irritar os olhos e, se inalado, vir a ser fatal.
Ni*	O níquel parece estar envolvido nos processos bioquímicos das proteínas e ácidos nucleicos, bem como apresenta importantes funções no metabolismo. Catalisa sistemas enzimáticos.	Inibe a ação da insulina, o contato do níquel com a pele pode acarretar reações alérgicas e é um elemento cancerígeno.
As**	Não existe evidência da essencialidade.	Tóxico principalmente em sua forma inorgânica, abrangendo desde lesões na pele até câncer do cérebro, fígado, rim e estômago.
Sb***	Não existe evidência da essencialidade.	A toxicidade do antimônio depende da sua forma química e estado de oxidação. A exposição oral ao antimônio afeta, predominantemente, o sistema gastrointestinal.
Sn****	Não existe evidência da essencialidade.	O estanho (II) é mais tóxico que o estanho (IV). E alguns efeitos tóxicos observados são: dor de cabeça, febre, diarreia, vômito, náuseas e cólicas abdominais.

* MACAROVSHA, 2011.

** RAPTOPOULOU et al., 2014.

*** SUNDAR; CHAKRAVARTY, 2010.

**** ANJOS, 1997.

1.2.1.1 Arsênio, Cádmio e Chumbo

Não há evidências de essencialidade para esses três elementos. Chumbo e cádmio são considerados cancerígenos humanos pela Agência Internacional de Pesquisa ao Câncer (IARC), quando ingeridos excessivamente. Em doses menores, podem causar uma série de doenças, especialmente, doença cardiovascular, nos rins, no sistema nervoso, no sangue e nos ossos. Arsênio também é tóxico, principalmente na forma inorgânica. Sua toxicidade abrange desde lesões na pele

até câncer do cérebro, fígado, rim e estômago (RAPTOPOULOU et al., 2014). No arsênio, a toxicidade das espécies obedece à seguinte ordem aproximada: arsina (AsH_3) > arsenitos inorgânicos > compostos trivalentes orgânicos ($CH_3As(OH_2)$) e $(CH_3)_2AsO(OH)$ > compostos arsênicos > arsênio elementar (ASSIS; KÜCHLER 2008).

1.2.1.2 Cromo

A maioria dos efeitos tóxicos induzidos pelo cromo ocorre no trato respiratório. Na maioria dos alimentos, o cromo existe em baixa concentração. A essencialidade do cromo no homem e em animais é em relação ao Cr (III), nutriente que desempenha papel importante no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas (AZEVEDO; CHAZIN, 2003). A toxicidade do cromo como resultado de uma ingestão oral é improvável. O cromo trivalente tem uma toxicidade muito baixa e o cromo hexavalente é mais tóxico que o trivalente (OMS, 1998).

1.2.1.3 Níquel

Esse metal pode ser ingerido pelos seres vivos através do consumo de plantas e animais que o contenham (AZEVEDO; CHAZIN, 2003). Os principais efeitos crônicos causados pelo níquel são rinite, asma e sinusite. Segundo a IARC, as substâncias de Ni fazem parte do grupo 1: cancerígeno humano, enquanto que o Ni metálico faz parte do grupo 2B: possível cancerígeno humano (POLETTI, 2012). Já se a deficiência do níquel for severa, o crescimento e a hematopoiese são diminuídos, segundo estudos em animais com um estado de ferro marginal (OMS, 1998). Está presente na folha-de-flandres, usada no revestimento interno de latas que acondicionam alimentos.

1.2.1.4 Antimônio

Historicamente, o antimônio é conhecido por sua propriedade emética. A exposição oral ao antimônio afeta, predominantemente, o sistema gastrointestinal (SUNDAR; CHAKRAVARTY, 2010). Diferentes estudos já relataram lixiviação de Sb a partir de embalagens PET de água e sucos. A toxicidade do antimônio depende da sua forma química e estado de oxidação, e os compostos de Sb (III) são, geralmente, mais tóxicos que Sb (V) (SANCHÉZ-MARTÍNEZ et al, 2013).

1.2.1.5 Estanho

O estanho é um metal que está presente nas embalagens de folha-de-flandres, usada no revestimento interno de latas que acondicionam alimentos. Dessas latas, pode resultar a dissolução do revestimento de Sn especialmente se os alimentos forem ácidos. Ainda não existe evidência clara da essencialidade do estanho para o homem, apesar desse elemento ter sido considerado essencial para o crescimento de ratos (ANJOS, 1997). Os tecidos e órgãos que acumulam as maiores concentrações de estanho são os ossos, nódulos linfáticos, fígado, pulmão, ovário, testículo e rim (BAYSAL et al., 2011). O estanho (II) é mais tóxico que o estanho (IV). Alguns efeitos tóxicos observados são: dor de cabeça, febre, diarreia, vômito, náuseas e cólicas abdominais (ANJOS, 1997).

1.3 MOLHO DE TOMATE

Entre as hortaliças mundialmente cultivadas para consumo *in natura* e, sobretudo, industrializadas, o tomate se sobressai, porque é considerado de produção e utilização universal (CAMARGO, 2003). Estima-se que 80% da produção mundial de tomate sejam destinadas ao processamento industrial. Esse processamento resultará em produtos como o molho de tomate e acontece, resumidamente, da seguinte forma: inicia-se com a recepção do tomate para as linhas de produção, seguido de uma lavagem e escolha do fruto. O tomate selecionado é lavado, escolhido, triturado e submetido posteriormente a um tratamento térmico. Após o tratamento térmico, é realizada uma refinação, onde é feita a separação da parte sólida, composta por pele, sementes e fibras de maior dimensão. O sumo obtido é depois sujeito a uma concentração, onde é retirada parte da sua água, seguindo-se um processo de filtração. O concentrado de tomate é em seguida submetido a um processo de pasteurização para estabilização microbiológica, seguindo-se o enchimento e o processo de embalagem (NUNES, 2014).

Em relação ao consumo, os molhos, por serem produtos industrializados vendidos prontos para consumo, apresentam preços não tão acessíveis, sendo por isso a maior procura por esse tipo de produto realizada pelas classes com maior

renda, como mostra pesquisa do Instituto Brasileira de Geografia e Estatística (IBGE) a seguir.

Tabela1: Prevalência do consumo alimentar por classes de rendimento total e variação patrimonial familiar *per capita*, segundo os alimentos – Brasil – período 2008 – 2009.

Alimentos	Prevalência de consumo alimentar (%)			
	Até 296 R\$	Mais de 296 a 571 R\$	Mais de 571 a 1 089 R\$	Mais de 1 089 R\$
Arroz	83,2	86,5	85,9	79,9
Arroz integral	3,3	3,3	3,8	4,7
Preparações à base de arroz	1,1	1,0	1,5	2,2
Milho e preparações	20,4	14,0	7,4	7,6
Feijão	72,3	78,0	76,1	63,3
<i>Pizzas</i>	0,4	1,1	2,7	4,9
Salgados fritos e assados	8,6	11,0	13,5	18,4
Salgadinhos industrializados	0,7	1,1	0,6	0,7
Sanduíches	4,3	6,8	9,6	14,3
Sopase caldos	10,6	10,7	10,5	13,9
Molhos e condimentos	0,5	0,6	1,1	1,1

Fonte: IBGE, 2009.

É importante destacar a diferença entre os produtos molho de tomate e concentrado de tomate. As definições dessas duas denominações estão nas resoluções da ANVISA RDC n° 276 (22/09/2005) que aprova o “Regulamento técnico para especiarias, temperos e molhos” e RDC n° 272 (22/09/2005) que aprova o “Regulamento técnico para produtos de vegetais, produtos de frutas e cogumelos comestíveis”. Segundo a RDC n° 276, molhos são os produtos em forma líquida, pastosa, emulsão ou suspensão à base de especiaria(s) e/ou tempero(s) e/ou outro(s) ingrediente(s), fermentados ou não, utilizados para preparar e/ou agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas. Já a RDC n° 272 define concentrado de tomate como o produto obtido da polpa de frutos do tomateiro (*Lycopersicon esculentum L.*), que deve conter, no mínimo, 6% de sólidos solúveis naturais de tomate, podendo ser adicionado de sal e ou açúcar.

O molho de tomate possui pH em torno de 4 e, por ser um produto ácido e aquoso, cria um ambiente propício para uma possível migração de elementos do material em contato para o molho (QUINTAES, et al., 2006). Além disso, a presença de nitratos aumenta, consideravelmente, as taxas de corrosão do revestimento estanhado. Sendo assim, há necessidade de envernizamento da lata.

1.4 TIPOS DE EMBALAGENS

Com o surgimento da industrialização e o progresso tecnológico, surgiram as embalagens industriais, as quais incentivam a produção de bens de consumo em grande escala, integrando uma nova tendência a sociedade urbanizada que deixa de consumir produtos *in natura* e passa a utilizar cada vez mais o produto industrializado (BORGES, 2010).

Embalagem para alimento é qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinada a cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter o produto. As principais funções exercidas pela embalagem são o armazenamento, a proteção e a informação que ela contém (BRASIL, 2010). O objetivo do armazenamento é a contenção do alimento para que este possa ser transportado e estocado até ser vendido e utilizado pelo consumidor, quando a embalagem é descartada e deve seguir para reciclagem. No caso da proteção, espera-se que a embalagem funcione como uma barreira contra fatores externos que possam acelerar sua deterioração. E, por fim, as informações contidas nas embalagens estão nos rótulos e devem, basicamente, identificar o conteúdo e informar a composição do produto. O rótulo é um painel escrito onde as informações sobre o produto alimentício são dispostas de modo que o consumidor possa facilmente identificar a mercadoria (GOMES, 2007), e incluem as informações nutricionais, a composição, e, dependendo do design, pode haver algum tipo de apelo para atingir maiores vendas, como o uso de cores, desenhos e texturas, sendo o tamanho da letra e o tipo de apelo de acordo com Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002 (BRASIL, 2002).

Além das funções que as embalagens apresentam, o consumidor vem dando cada vez mais importância a produtos que proporcionam economia de tempo. Dessa forma, são desenvolvidas embalagens com outras características como facilidade de abertura, de uso, de descarte, e possibilidade de refechamento, característica que

incentiva o acondicionamento do produto na mesma embalagem depois de aberta. (ITAL; CETEA, 2012).

Segundo o livro *Brasil Pack Trends 2020*, conforme as estimativas apresentadas na tabela 2, as quatro maiores regiões em vendas de embalagens continuarão sendo, em 2016, Ásia, América do Norte, Europa Ocidental e América do Sul e Central. A maior parcela das vendas dessas regiões é proveniente dos segmentos de Alimentos (51%) e Bebidas (18%).

Tabela 2: Participação, em %, das regiões do mundo nas vendas de embalagens de 2008 a 2016.

Vendas de embalagens por região (US\$ bilhões)							
Regiões	2008	Participação %	2011	Participação %	2016*	Participação %	Crescimento médio estimado 2011-2016
Europa Ocidental	129	23%	142	21%	178	21%	4,6%
Europa Oriental	32	6%	36	5%	51	6%	7,2%
Oriente Médio	23	4%	34	5%	38	4%	2,4%
África	16	3%	27	4%	34	4%	4,6%
América do Norte	160	29%	178	26%	206	24%	3,0%
Américas do Sul e Central	45	8%	54	8%	68	8%	4,7%
Ásia	145	26%	189	28%	250	30%	5,8%
Oceania	9	2%	16	2%	21	2%	6,2%
TOTAL	559		675		845		

*Estimativa
Fonte: DATAMARK, MARKET..., 2008

Fonte: *Brasil Pack Trends 2020*.

Ainda segundo o mesmo livro, entre os maiores usuários de embalagens plásticas flexíveis destacam-se os mercados de biscoitos, alimentos para animais, refresco em pó, café, salgadinhos, creme dental e molho de tomate; e os mercados de refrigerantes, água mineral, óleo comestível, produtos químicos e amaciante de roupa para embalagens plásticas rígidas. Já entre os maiores usuários de embalagens de papel cartão, destacam-se os mercados de embalagem de transporte de leite longa vida, hortifrutigranjeiros e aves, acondicionados em papelão ondulado; detergentes em pó, calçados e farmacêuticos. E para caixas cartonadas, as bebidas são a categoria de produtos que mais consome esse tipo de embalagem, além de produtos processados de tomate e alimentos em conserva. Para embalagem metálica, destacam-se os mercados de cerveja, refrigerantes, coloração capilar, desodorantes, sucos e néctares nas embalagens de alumínio, e os

mercados de milho em conserva, leite em pó integral, leite condensado, extrato de tomate, tinta látex e solventes para embalagem de folha de flandres (ITAL, CETEA, 2012).

As embalagens usadas para acondicionar os molhos de tomate analisados nesse estudo estão representadas na figura 1 e são, respectivamente, lata em folha de flandres, embalagem plástica flexível, caixa de papel cartonado e vidro.

Figura 1: Os diferentes tipos de embalagens que fizeram parte desse estudo – Metálica (lata), plástica (flexível), celulósica (caixa) e vidro, respectivamente.



Fonte: Elaboração própria.

1.4.1 Embalagem Plástica

Os polímeros são aplicados em vários setores, como na construção civil, indústria automotiva, produção de eletroeletrônicos e embalagens. Neste último, o plástico ocupa primeiro lugar entre os maiores produtores de embalagens para o setor alimentício. Estas embalagens podem estar nas formas de sacolas, garrafas, caixas e filmes. Os filmes especiais e as embalagens plásticas laminadas (com as suas propriedades de barreira a gases, a vapor d'água, a aromas ou a luz e grande flexibilidade) estão cada vez mais presentes nos supermercados por atenderem às exigências do consumidor, quanto ao acondicionamento e apresentação dos alimentos (SOARES, 2002).

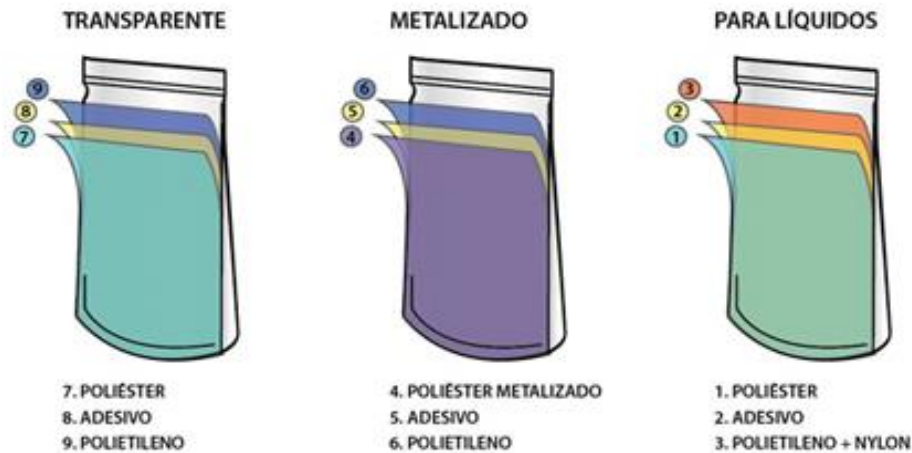
Segundo material didático preparado pela Universidade Estadual Paulista (UNESP), os materiais plásticos usados nas embalagens são muito diversificados em sua estrutura química e apresentam propriedades variáveis em função do processamento, dos aditivos incorporados e da combinação com outros polímeros.

Entre as vantagens desse tipo de material pode-se destacar o fato de ser leve, inquebrável, reciclável, possuir resistência mecânica e térmica relativa, e possibilidade de combinação com papel e alumínio ou outros plásticos (UNESP, 2013).

Os molhos de tomate acondicionados em embalagens plásticas são encontrados nos mercados em embalagens conhecidas como flexíveis ou *stand up pouch*. Essas embalagens se adaptam à forma do produto a ser embalado, podendo ser fabricadas de vários formatos, medidas e cores. As embalagens flexíveis do tipo sachê têm como estruturas mais comuns PET/ADESIVO/AL/PP, PET/ADESIVO/AL/PE, PET/METAL/ADESIVO/PE, PET/PE/AL/ADESIVO/PP, PET/ADESIVO/PE ou PET/ADESIVO/PP. Estes produtos são facilmente degradáveis quando expostos ao oxigênio, então o uso de poliéster e/ou alumínio serve para garantir a integridade das embalagens (SBRT, 2011).

A grande maioria dos itens é feito de um filme de duas camadas, composto de poliéster na camada externa e polietileno na camada interna. O poliéster é o componente que dá barreira a oxigênio e umidade à embalagem, apresenta brilho e gera rigidez ao recipiente; e o polietileno é o componente que proporciona a estrutura e resistência. No caso específico das embalagens destinadas à aplicação de líquidos, existem alguns itens com aditivação de *Nylon* na camada de polietileno, proporcionando ainda mais resistência mecânica e de soldas as embalagens, como mostra a Figura 2 (TRADBOR, 2015). Ainda de acordo com uma das empresas fabricantes desse tipo de embalagem, tem-se como vantagens a geração de 95% menos lixo em relação aos frascos rígidos, redução do volume de transporte em até 98%, alta barreira a fatores externos (umidade e oxigênio) e pode ser usado por empresas de todos os tamanhos e segmentos. Porém, alguns produtos podem apresentar restrições à utilização dos *stand-up pouches* e necessitar de desenvolvimentos muito específicos como, por exemplo, produtos líquidos com volumes acima de 3,6 litros, produtos com grande graduação alcoólica, produtos com grande graduação de solventes ou químicos fortes, e produtos que serão expostos a temperaturas acima de 90-100 °C (TRADBOR, 2015).

Figura 2: Tipos de embalagens flexíveis usadas para acondicionar alimentos.



Fonte: Tradbor *Stand up Pouches*.

1.4.2 Embalagem Metálica

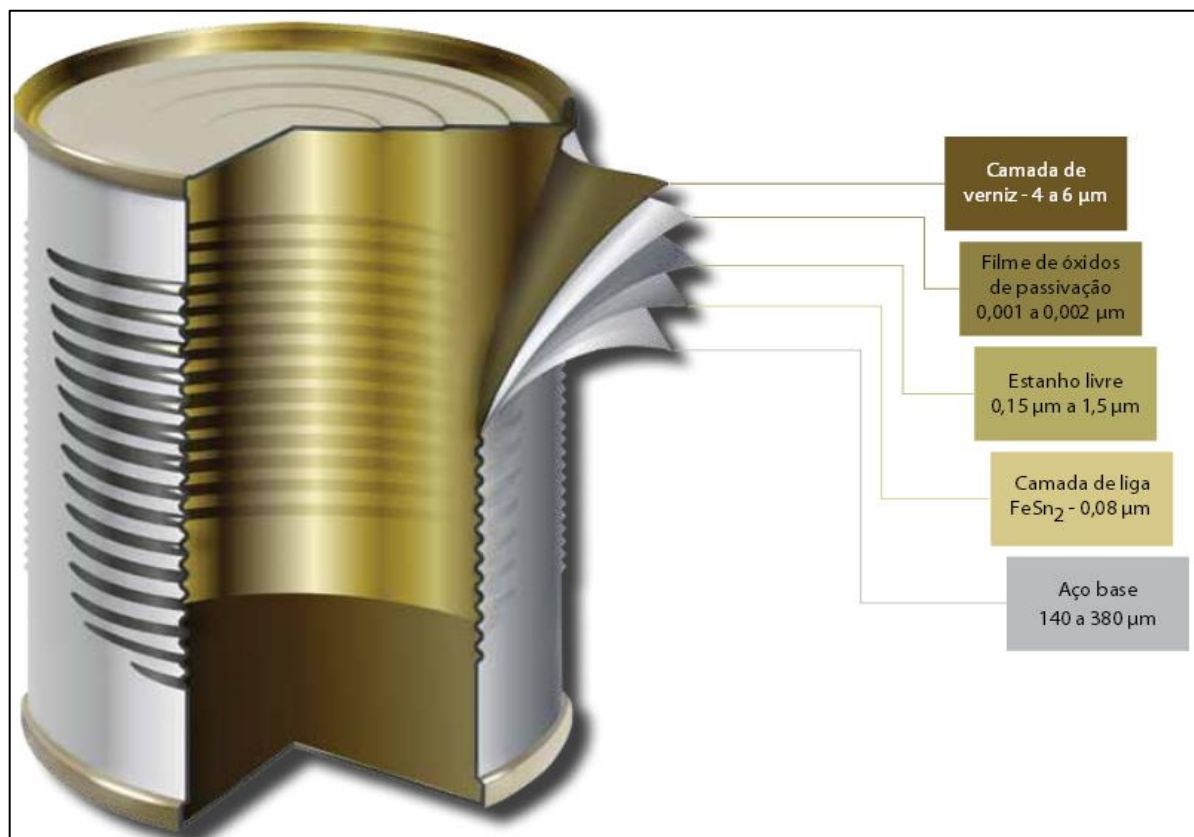
Desde o seu surgimento no século XIX, alimentos enlatados e processos de enlatamento evoluíram a fim de suprir a demanda por alimentos não perecíveis. A ampla utilização de embalagens metálicas no acondicionamento de produtos alimentícios deve-se às suas características de impermeabilidade, hermeticidade, baixo peso e facilidade de moldagem (NIEKRASZEWICZ, 2010). Com base nas características dos diferentes materiais disponíveis, as latas podem ser fabricadas com folha de flandres (FF), folha cromada (FC), folha não revestida (FNR) e folha de alumínio (FAL). As embalagens metálicas para alimentos classificam-se fundamentalmente em dois tipos: embalagens de três peças com corpo, tampa e fundo – geralmente feitas de FF; e embalagens de duas peças, cujo corpo e fundo são uma peça única e tampa – podem ser em FF, FC e FAL. (UNESP, 2013). O alumínio se destaca por ser um material não ferroso e, apesar da baixa resistência mecânica e custo elevado, se apresenta como um material prático, econômico no espaço de transporte e armazenamento, leve para transporte e 100% reciclável (LAYRARGUES, 2002).

Os molhos e concentrados de tomate acondicionados em embalagens metálicas são comercializados em latas fabricadas com folha de flandres. A folha de flandres se baseia em umaço base com baixo teor de carbono revestido por camada de estanho em ambas as faces e tratamento de passivação com óxidos de cromo. Apresenta camada de liga $FeSn_2$ e película protetora de verniz que garante a manutenção da qualidade e dos nutrientes nessas embalagens. As camadas de

estanho ou cromo funcionam como proteção adicional caso haja qualquer falha no revestimento orgânico. Além disso, o estanhamento facilita a solda nas costuras laterais da embalagem (ABEAÇO, 2009). Atualmente, é permitido o uso de latas de folha de flandres, com ou sem envernizamento interno, que possuam revestimento interno de estanho em quantidade suficiente para cumprir com sua função tecnológica (DANTAS, 2010).

As vantagens da embalagem de metal (aço base) são: resistência a baixas e elevadas temperaturas, boa resistência mecânica, possibilidade de decoração, elevada barreira a gases e é reciclável. Em relação ao meio ambiente, a utilização de aço reciclado poupa cerca de 60-70% da energia necessária para a produção de latas e reduz a emissão de gases e o consumo de água (UNESP, 2013). A Figura 3 e o quadro 2 abaixo mostram as camadas que compõem a embalagem de FF e suas funcionalidades, respectivamente.

Figura 3: Lata de Folha de Flandres e as camadas que a compõem.



Fonte: UNESP, Embalagem para Alimentos, 2013.

Quadro 2: Espessura, efeito e fator crítico do material de cada camada da embalagem de FF.

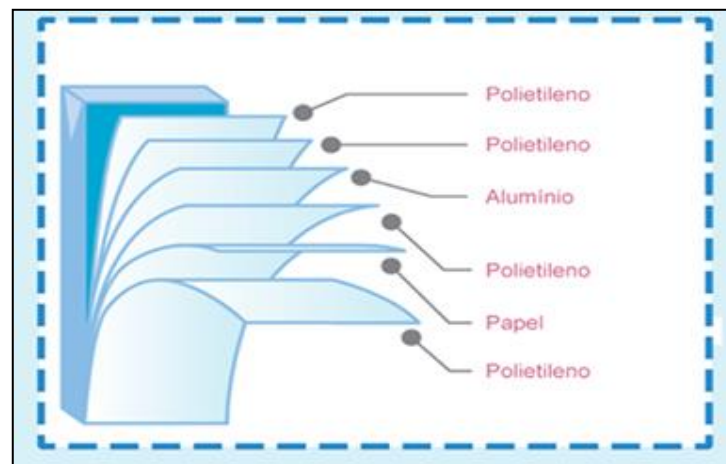
Camadas	Espessura (μm)	Efeito	Fator crítico
Aço	140 - 380	Resistência mecânica Resistência à corrosão	Composição química Uniformidade Rugosidade
Liga (FeSn_2)	0,07-0,15	Resistência à corrosão Aderência do estanho	Estrutura
Estanho livre	0,15 – 1,5	Resistência à corrosão	Espessura uniforme Porosidade Tamanho do grão
Passivação	0,001 – 0,002	Aderência ao verniz Resistência à sulfuração Resistência à corrosão	Composição Espessura
Óleo	4 - 6	Proteção contra ação atmosférica	Tipo Compatibilidade Quantidade Distribuição

FONTE: UNESP, Embalagem para alimentos, 2013, adaptada.

1.4.3 Embalagem Celulósica

Embalagens celulósicas constituídas somente de fibras virgens ou de fibras virgens e recicladas são amplamente empregadas no acondicionamento de alimentos (BARBOSA, 2009). Os materiais celulósicos, em geral, apresentam pouca barreira aos gases e vapor de água. Entretanto, as embalagens laminadas são de alta barreira, devido à folha de alumínio e/ou filmes plásticos existentes na composição estrutural do material laminado, como nas embalagens para leite e derivados, sucos de fruta, derivados de tomate, óleos, etc. (UNICAMP, 2005). A Figura 4 mostra as camadas que compõem as embalagens de cartão multicamadas.

Figura 4: Embalagem de cartão multicamadas.



Fonte: TetraPack®.

A composição da embalagem é 75% de papel duplex (fibra longa), 20% de polietileno e 5% de alumínio. A função das camadas internas de polietileno é impermeabilizar a embalagem e evitar o contato do alimento com o alumínio, enquanto a camada de alumínio impede a entrada de luz e ar, o que garante a preservação dos alimentos. Em relação ao meio ambiente, a reciclagem das embalagens é feita primeiramente em fábricas de papel que utilizam as fibras para a fabricação dos diversos tipos de papel. Já a reciclagem do polietileno e do alumínio pode ser feita de três maneiras diferentes: recuperação de energia do alumínio e do polietileno através da incineração em caldeiras de biomassa, economizando óleo combustível; recuperação do alumínio em fornos de pirólise; ou ainda fabricação de peças por processos de extrusão ou termo-injeção (NEVES, 1999).

1.4.4 Embalagem de vidro

Notícias sobre o conhecimento do vidro remontam ao ano 4.000 a.C., após descobertas feitas em túmulos. Até 1.500 a.C., o vidro tinha pouca utilidade prática, mas a partir desta época, no Egito, iniciou-se a produção de recipientes. Por volta de 300 a.C., com a descoberta do sopro (técnica utilizada ainda hoje) revolucionou-se a fabricação de artefatos de vidro, ficando mais fácil a obtenção de frascos e recipientes. Em 1880, se inicia a produção mecânica de garrafas de vidro para transportar leite, devido à necessidade de se transportar de forma higiênica esse alimento. Muitas máquinas foram desenvolvidas para a produção de vidro abastecer o mercado de diversos alimentos, tornando-o um material de uso em larga escala na indústria alimentícia e de utensílios domésticos. A década de 1990 foi marcante para a indústria desse tipo de embalagem, pois foi introduzida no Brasil a tecnologia de vidros leves, causando uma redução de 20% no peso da embalagem e permitindo, ao mesmo tempo, que o vidro se tornasse mais resistente (CETEV, 2000).

De acordo com a Portaria nº 27, de 18 de março de 1996 da ANVISA, vidro é um material sólido que possui uma estrutura atômica molecular não cristalina, obtido, de modo geral, pelo resfriamento de uma massa fundida em condições controladas que impedem sua cristalização. Podem ser incolores ou coloridos (BRASIL, 1996). Quase 90% de todo o vidro fabricado no mundo é formado principalmente por sílica,

soda e cal. As porcentagens de cada componente variam bastante, visto que cada um tem uma função específica na composição. Além desses, outros elementos como a dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)$, o nitrato de sódio NaNO_3 , o sulfato de sódio Na_2SO_4 , o carbonato de potássio K_2CO_3 , o tetraborato de sódio $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e o óxido de chumbo PbO podem participar das composições dos vidros (UNESP, 2013).

As embalagens de vidro são bastante utilizadas na forma de garrafa para bebidas. Além disso, algumas empresas comercializam compotas, conservas e molhos em frascos desse material. O vidro é extremamente vantajoso do ponto de vista da interação com o alimento uma vez que é considerado totalmente inerte não transmitindo qualquer odor ou sabor e não sendo susceptível a originar migrações dos seus constituintes para os alimentos contidos nas embalagens. Uma das grandes vantagens da embalagem de vidro, em relação a outras embalagens, consiste na possibilidade de reutilização, além de ser 100% reciclável (ESAV, 1997). Como desvantagem, podemos citar o custo, o peso e a fragilidade.

1.5 MIGRAÇÕES DE ELEMENTOS INORGÂNICOS PARA ALIMENTOS

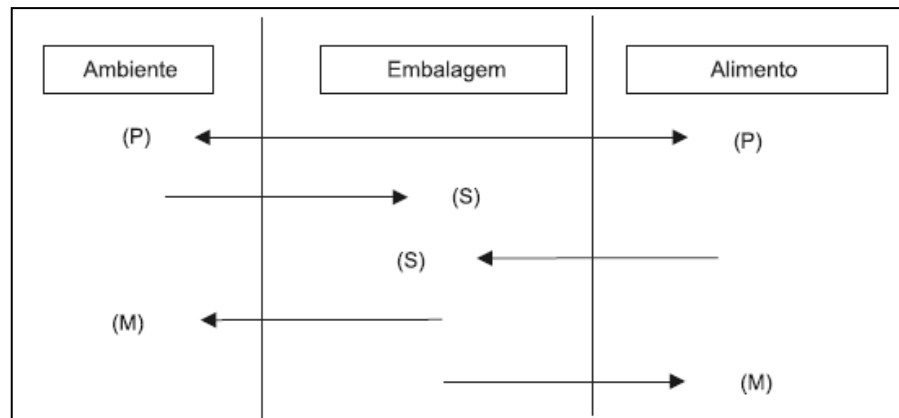
Metais e seus sais estão presentes na composição das diversas embalagens, sejam as metálicas, de vidro, celulósicas ou plásticas. Eles são utilizados como agentes estabilizantes, catalisadores, iniciadores de reações de polimerização, revestimentos e matérias-primas, podendo migrar da embalagem para o alimento (ANVISA, 2010). As embalagens poderão conter elementos inorgânicos desde que não cedam, aos alimentos, substâncias indesejáveis, tóxicas ou contaminantes em quantidades que representem risco para a saúde humana (BRASIL, 2012).

Sabe-se que as embalagens desempenham basicamente um papel de contenção, proteção e informação. Dessa forma, é esperado que não haja migração de substâncias indesejadas da embalagem para o alimento. Caso esta migração ocorra, além de o produto poder apresentar alguma mudança sensorial, a saúde do consumidor poderá estar em risco.

Em um sistema alimento-embalagem-ambiente, os processos de transferência de massa são descritos como interações alimento-embalagem, mostradas na Figura 5. As interações são classificadas em três categorias: Migração, que é a transferência de moléculas presentes no material de embalagem para o alimento ou

ambiente; Sorção sendo a absorção de componentes pelo material da embalagem; e a Permeação como a transferência de substâncias do produto para o ambiente ou vice-versa, através do material da embalagem, em resposta a uma diferença na pressão parcial do permeante (EMBRAPA, 2012).

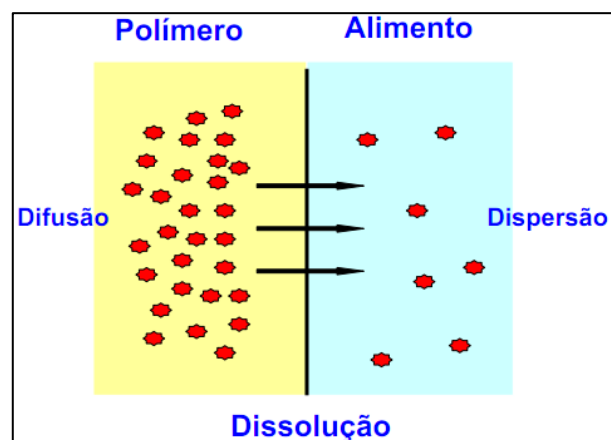
Figura 5: Interações alimento-embalagem. P: permeação; S: sorção; M: migração.



Fonte: Embrapa, 2012.

O fenômeno de transferência de substâncias é comandado pela difusão, que nada mais é que a transferência de massa resultante de movimentos moleculares espontâneos sem auxílio de força externa, como esquematizado na figura 6 (BAZÍLIO, 2014).

Figura 6: Esquema do processo de migração de um sistema polímero/alimento.



Fonte: COVISA¹.

¹ Embalagens Aspectos Técnicos e Legislação, de autoria de Eduardo da Costa Ramos, COVISA SP.

Primeiramente, devem ser abordadas as definições de alguns termos muito usados no contexto da interação alimento-embalagem. Eles são definidos de acordo com a Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001 que aprova o regulamento técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos para Contato com Alimentos:

- **Migração:** é a transferência de componentes do material em contato com alimentos para estes produtos, devido a fenômenos físicos e químicos.
- **Migração Total ou Global:** é a quantidade de componentes transferida dos materiais em contato com alimentos ou seus simulantes, nas condições usuais de emprego, elaboração e armazenamento ou nas condições equivalentes de ensaio.
- **Migração Específica:** é quantidade de um componente não polimérico particular de interesse toxicológico transferida dos materiais em contato com alimentos para os alimentos ou seus simulantes, nas condições equivalentes de ensaio.
- **Limite de Migração Total ou Global:** é a quantidade máxima admissível de componentes de material em contato com alimentos transferida aos simulantes sob as condições de ensaio.
- **Limite de Migração Específico:** é a quantidade máxima admissível de um componente específico do material em contato com alimentos transferida aos simulantes, nas condições de ensaio.

De acordo com estudos desenvolvidos pela Embrapa (2012), os alimentos podem sofrer alterações físicas, químicas e microbiológicas: As alterações físicas são consideradas menos importantes e podem ocorrer durante a estocagem, estando relacionadas a alterações sensoriais; as alterações microbiológicas são mais complexas e mais perigosas que as alterações físicas, já que suas consequências estão relacionadas a intoxicações alimentares imediatas; e as alterações químicas estão relacionadas tanto com mudanças sensoriais do produto como com o aparecimento de substâncias tóxicas. Nesse último caso, os efeitos toxicológicos podem ser graves a aparecem em longo prazo (EMBRAPA, 2012).

Os principais fatores que afetam a lixiviação dos metais, de diferentes materiais, incluem a acidez do alimento, o tempo de contato entre o alimento e o recipiente e o teor de água do alimento. Em menor escala de influência estão fatores como área de contato, temperatura, agitação, presença de agentes quelantes no alimento e a própria qualidade da liga (DESSUY, 2011).

Amigração de substâncias da embalagem metálica para o alimento pode ter origem no verniz que está em contato direto com o produto ou, em menor escala, pode haver doação dos metais constituintes da lata. No início da utilização da folha de flandres, a má qualidade do revestimento de estanho implicava em ingestão elevada do metal. Atualmente, isto é evitado com o emprego de melhor tecnologia de deposição do estanho e de acondicionamento dos produtos alimentícios em latas envernizadas. A migração de cromo pode ter origem na camada de passivação da folha de flandres e da folha cromada. O nível médio de migração do cromo para frutos e vegetais enlatados é da ordem de $0,018 \text{ mg kg}^{-1}$ em latas envernizadas e de $0,090 \text{ mg kg}^{-1}$ em latas sem verniz (UNESP, 2013).

Para o vidro, considerado o material de maior inércia química para contato com alimentos, a contaminação por metais como chumbo e cádmio é extremamente difícil de ocorrer, uma vez que estes raramente entram na composição do vidro para contato alimentar, diferentemente dos cristais que têm em sua composição estes metais pesados (BARBOSA, 2009).

No caso das embalagens celulósicas, os aditivos incorporados durante a sua fabricação e crescente utilização de fibras recicladas constituem as principais fontes de possíveis contaminações de alimentos provenientes do material das embalagens (BARBOSA, 2009). No caso de haver migração de substâncias, estas não devem ocasionar modificações na composição dos alimentos ou nas características sensoriais dos mesmos, para isso existem regulamentos e legislações sobre esse tipo de material destinado ao contato com alimentos, listando as substâncias autorizadas na fabricação (BRASIL, 1999).

1.6 VIGILÂNCIA SANITÁRIA

As primeiras atividades da vigilância sanitária no Brasil começaram no final do século XVIII para evitar a propagação de doenças (GOMES, 2007). O principal objetivo dessas atividades era evitar essa propagação através do controle sanitário em portos, cemitérios e locais de comercialização de alimentos. Com a instauração da república, o controle sanitário foi mais bem definido por meio de criação de leis, substituindo normas. Em 1953, foi criado o Ministério da Saúde, onde inseriam-se todas as ações de vigilância sanitária capazes de intervir nos problemas sanitários da produção e circulação de bens e da prestação de serviços de interesse à saúde (ALMEIDA-MURADIAN; PENTEADO, 2007). Em 1976, surgiu a Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária, com objetivo de proteger a saúde do consumidor, através de ações de controle da qualidade dos produtos de interesse da saúde: alimentos, cosméticos e medicamentos (GOMES, 2007).

Em 1999, foi aprovada pelo Congresso Nacional a lei 9.782 (26/01/1999) que define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) e cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), atribuindo à agência atividades de regulamentar, controlar e fiscalizar os produtos e serviços que envolvam risco à saúde pública. Dessa forma, a produção e comercialização de alimentos, por se tratarem de bens de consumo e serviços diretamente relacionados à saúde, estão inseridas no âmbito de competências do Sistema Único de Saúde (SUS) e da Vigilância Sanitária (BRASIL, 1999).

A ANVISA é uma autarquia sob regime especial, vinculada ao Ministério da Saúde, com atuação em todo território nacional. A criação da ANVISA representa um grande avanço para a saúde pública, principalmente na área de alimentos, compreendendo não só ações de fiscalização e controle, como também orientando e informando produtores e consumidores (ALMEIDA-MURADIAN; PENTEADO, 2007). O objetivo de todas as Normas e Leis elaboradas e fiscalizadas pela ANVISA é oferecer a máxima segurança alimentar aos consumidores, tentando evitar acidentes já registrados e que deixaram sequelas a muitos, inclusive a morte (ROUGEMONT, 2007).

A Fundação Oswaldo Cruz, Fiocruz, é uma instituição secular, vinculada ao Ministério da Saúde, criada em 25 de maio de 1900. Segundo a instituição, os conceitos que pautam a atuação da Fiocruz são: promover a saúde e o desenvolvimento social, gerar e difundir conhecimento científico e tecnológico e ser

um agente da cidadania. O Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) é uma unidade da Fiocruz que atua em áreas de ensino, de pesquisa e de tecnologias de laboratório relativas ao controle da qualidade. Sua missão é contribuir para a promoção e recuperação da saúde e prevenção de doenças, atuando como referência nacional para as questões científicas e tecnológicas relativas ao controle da qualidade de produtos, ambientes e serviços vinculados à vigilância sanitária. Alguns dos produtos avaliados pelo INCQS são: medicamentos genéricos e de referência, soros e vacinas, cosméticos e alimentos. Além de analisar produtos e emitir pareceres técnicos em vigilância sanitária, o INCQS atua em conjunto com a ANVISA e com as vigilâncias sanitárias estaduais e municipais em inspeções de indústrias e laboratórios e na elaboração da legislação sanitária. O instituto destaca-se, também, no desenvolvimento, na validação e na implantação de novas metodologias analíticas.

No departamento de química do INCQS estão instalados os laboratórios de medicamentos, alimentos e imunobiológicos. No setor de elementos inorgânicos, o laboratório de alimentos realiza análises que quantificam a presença de elementos como alumínio, arsênio, cádmio, chumbo e sódio em amostras de produtos e insumos de interesse para a saúde. Um dos programas monitorados por esse setor é o Programa de Monitoramento de Aditivos e Contaminantes - PROMAC, monitorando produtos em relação à quantidade de metais possivelmente presentes nos produtos.

As demandas analíticas de alimentos chegam ao INCQS como requisições da ANVISA, das vigilâncias sanitárias e dos Laboratórios Centrais – LACENS, dos Estados, do Ministério da Justiça e do Ministério da Saúde. Assim, o Núcleo Técnico de Alimentos (NT/AL) estabelece as ações do INCQS na área de alimentos, com vistas a identificar, minimizar ou evitar possíveis riscos provenientes do seu consumo, ou quando há algum tipo de alteração ilegal, seja no alimento ou em sua embalagem.

1.7 LEGISLAÇÃO

Para garantir que os materiais utilizados nas embalagens sejam seguros, órgãos reguladores dos Estados Unidos (EUA), da Comunidade Europeia, do Brasil, entre outros países, têm procurado estabelecer, por meio de seus regulamentos, valores limites de migrantes e metodologias de análise da migração de elementos e substâncias das embalagens. Visando atender às expectativas do consumidor e aos critérios de segurança alimentar, esses regulamentos apresentam limites cada vez mais exigentes(SOARES, 2008).

No Brasil, a ANVISA é o órgão responsável por essas medidas. A Agência tem como campo de atuação todos os setores relacionados a produtos e serviços que possam afetar a saúde da população brasileira, abrangendo tanto a regulação sanitária quanto a regulação econômica do mercado. Alguns produtos monitorados pela ANVISA são agrotóxicos, alimentos, cosméticos e os produtos derivados do tabaco.

Nos EUA, cabe a FDA (Food, Drugs and Administration) monitorar esses assuntos. A FDA é responsável por proteger a saúde pública, assumindo eficácia e segurança de medicamentos humanos e veterinários, produtos biológicos, dispositivos médicos, abastecimento alimentar da nação, cosméticos e produtos que emitem radiação. O FDA também tem a responsabilidade de regular a fabricação, comercialização e distribuição de produtos de tabaco para proteger a saúde pública e para reduzir o uso do tabaco por menores.

Já na Comunidade Europeia, é a Comissão Europeia que trata de assuntos como produtos alimentares, ambiente, tecnologia e saúde, defendendo os interesses gerais da UE, mediante a apresentação de propostas legislativas.

De acordo com as legislações vigentes, os limites de migração específica de metais das embalagens estão estabelecidos no Regulamento Técnico correspondente a "Contaminantes em Alimentos". Embalagens em contato com alimentos devem cumprir com os limites de migração específica para os elementos: Cd, As, Cr, Hg, Pb. Também deve cumprir com os limites de migração específica para os elementos Antimônio (Sb), Boro (B), Bário (Ba), Cobre (Cu), Estanho (Sn), Fluor (F), Prata (Ag), Zinco (Zn), quando estes formarem parte da sua composição (BRASIL,1999).Em relação às embalagens metálicas, os materiais utilizados não devem conter mais que 1% de impurezas constituídas por chumbo, arsênio, cádmio, mercúrio, antimônio e cobre, considerados em conjunto. O limite individual de arsênio, mercúrio e chumbo não deve ser maior que 0,01% da liga metálica que

constitui a embalagem (BRASIL, 2007). Estes elementos, dependendo da quantidade presente no alimento, podem causar danos à saúde e o descarte desses materiais pode ser nocivo ao meio ambiente (WALTER; SANDSTROM, 1996).

De acordo com a RDC nº 91 de 11 de maio de 2001, simulante é um produto que imita o comportamento de um grupo de alimentos que tem características semelhantes (BRASIL, 2001). Como os alimentos são uma mistura complexa de componentes, torna-se difícil a escolha de um simulante que represente cada tipo de alimento adequadamente. Para simplificar, os alimentos foram divididos em grupos, como sólidos secos, líquidos neutros, ácidos, alcoólicos e substâncias gordurosas (SOARES, 2008). Para testes de migração em embalagens plásticas, os simulantes são classificados em: água destilada (A), solução diluída de ácido (B), mistura etanol/água (C) e simulantes de alimentos gordurosos (D), e para cada tipo de alimento tem-se o simulante adequado (BRASIL, 2010). Porém, para testar a migração em outro tipo de embalagem como as metálicas, celulósicas e de vidro, legislações específicas definem a composição do simulante e o método de extração adequado.

O método de extração para embalagens de vidro e a composição do simulante correspondente estão descritos na Portaria nº 27 de 18 de março de 1996 da SVS. No caso das embalagens celulósicas, esse procedimento consta na Portaria nº 177 de 4 de março de 1999, também da SVS. Já os regulamentos técnicos sobre migração em materiais para embalagens plástica e metálica foram emitidos pela ANVISA e são, respectivamente, as resoluções RDC nº 51 de 26 de novembro de 2010 e RDC nº 20 de 22 de março de 2007. Essas legislações determinam que, para quantificação dos elementos liberados pela amostra, utiliza-se a técnica de espectrofotometria de absorção atômica, expressando os resultados em mg kg^{-1} ou em mg/dm^2 de área de amostra em contato com o líquido de ensaio.

O ensaio de migração de metais em embalagens de folha de flandres, segundo a RDC nº 20, classifica os simulantes da seguinte forma: Tipo A que são para alimentos aquosos ácidos e não ácidos esterilizados na embalagem que podem conter sal e/ou açúcar e incluir emulsões óleo/água ou baixo teor de gorduras; Tipo B para alimentos de composição similar aos do Tipo A, que não sofrem tratamento térmico; e TIPO C alimentos (bebidas) com um conteúdo de álcool superior a 4% (BRASIL, 2007). Para as embalagens e equipamentos celulósicos adotam-se as

mesmas classificações de alimentos e simulantes de alimentos descritos no Regulamento Técnico específico vigente referente a Embalagens e Equipamentos Plásticos em Contato com Alimentos.

Em relação aos contaminantes inorgânicos em alimentos, a Portaria nº 685 (27/08/1998) do Ministério da Saúde aprova o Regulamento Técnico: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” (BRASIL, 1998). A resolução RDC nº42 (29/08/2013) estabelece os limites máximos de arsênio, cádmio, chumbo, estanho e mercúrio para algumas categorias de alimentos como o concentrado de tomate (BRASIL, 2013). No Anexo do Decreto nº 55.871 (26/03/1965), estão estabelecidos os limites máximos de antimônio, cromo, níquel, entre outros metais, para alimentos em geral. A partir dessas referências, na tabela 3 estão listados os elementos metálicos em estudo e seus limites máximos permitidos.

Tabela 3: Limites máximos permitidos de As e Pb em concentrados de tomate e de Cd, Cr, Ni, Sn e Sb em alimentos em geral, de acordo com as legislações brasileiras.

Elemento	Teor (mg kg⁻¹)
Arsênio	0,5
Chumbo	0,5
Cádmio	1
Estanho	250
Cromo	0,1
Antimônio	2
Níquel	5

Fonte: Elaboração própria

O Quadro 3 lista os regulamentos e legislações consultados nesse estudo.

Quadro 3: Regulamentos e legislações destinadas a alimentos e embalagens consultadas nesse estudo.

LEGISLAÇÃO	EMENTA
Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965	Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas

	reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962.
Portaria nº 27, de 18 de março de 1996	Aprova o regulamento técnico sobre embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica em contato com alimentos, conforme Anexo da presente Portaria.
Portaria nº 177, de 04 de março de 1999	Aprova o Regulamento Técnico "Disposições Gerais Para Embalagens e Equipamentos Celulósicos em Contato com Alimentos" e seus Anexos.
LEI Nº 9.782, DE 26 de janeiro de 1999	Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências.
Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001	Aprova o Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos constante do Anexo desta Resolução.
Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002	Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem de Alimentos Embalados
Resolução RDC nº 272, de 22 de setembro de 2005	Aprova o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA PRODUTOS DE VEGETAIS, PRODUTOS DE FRUTAS E COGUMELOS COMESTÍVEIS".
Resolução RDC nº 276, de 22 de setembro de 2005	Aprova o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA ESPECIARIAS, TEMPEROS E MOLHOS".
Resolução RDC nº 20, de 22 de março de 2007	Aprova o "Regulamento Técnico sobre Disposições para Embalagens, Revestimentos, Utensílios, Tampas e Equipamentos Metálicos em Contato com Alimentos".

Resolução RDC No- 51, de 26 de novembro de 2010	Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos.
Resolução RDC nº 56 de 16 de novembro de 2012	Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos.
Resolução - RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013	Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos.

Esse estudo foi desenvolvido nos setores de elementos inorgânicos do departamento de química no INCQS, visando à verificação de uma possível contaminação química do alimento devido ao contato com o material da embalagem que o acondiciona.

1.8 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE DE METAIS

Diversas técnicas podem ser utilizadas na determinação de metais em níveis de mg L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Dentre as mais difundidas estão as técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (GF AAS), com Chama (F AAS) e com Geração de Hidretos (HG AAS), assim como a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (DESSUY, 2011).

A espectrometria atômica é a técnica mais usual para determinação de metais. Essa técnica envolve radiação eletromagnética que pode ser absorvida e/ou emitida pelos átomos da amostra, sendo baseada na quantificação de espectros de linhas finas que surgem da transição dos elétrons da camada mais externa do átomo. A amostra a ser analisada é decomposta por intenso calor em nuvens de gases, produzindo átomos livres capazes de absorver, emitir ou fluorescer em comprimentos de ondas característicos, produzindo espectros atômicos. Cada

elemento tem seu conjunto de níveis de energia característico. Em função do fenômeno ocorrido, pode-se classificar a espectrometria atômica em três tipos de técnicas diferentes: espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica e a espectrometria de fluorescência atômica(SANTOS, 2004).

Nas técnicas de absorção atômica, a fonte de luz emite um comprimento de onda específico que é absorvido pelos átomos da amostra no estado fundamental. Essa absorção é proporcional à concentração dos átomos livres desse elemento (SANTOS, 2004). Já a análise elementar realizada pela técnica de fluorescência é projetada para analisar, simultaneamente, grupos de elementos e, rapidamente, determinar aqueles presentes nas amostras e suas concentrações (THERMO SCIENTIFIC). É constantemente usada para determinar a composição química elementar de amostras que podem estar na forma de sólidos ou de líquidos, permitindo uma análise não destrutiva e rápida com resultados precisos (DE LA CRUZ, 2013).

Nas técnicas de espectrometria com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP), o plasma é um fluxo gasoso formado por íons, átomos e seus elétrons em estado altamente energizado, mantido por um fluxo constante de argônio e pelo campo magnético gerado por uma bobina de indução. Na ICP OES, a radiação emitida pelos átomos excitados (pelo ICP) é detectada quando estes retornam ao seu estado fundamental, enquanto na ICP-MS, íons formados pelo ICP são introduzidos no analisador de massas, onde são selecionados de acordo com sua razão massa-carga. Os limites de detecção do ICP OES são mais elevados que os da técnica de GF AAS e a técnica de ICP-MS possui maior sensibilidade. A grande vantagem das técnicas de ICP OES e ICP-MS, em relação às técnicas de AAS, é a sua capacidade de análise multielementar (DESSUY, 2011).

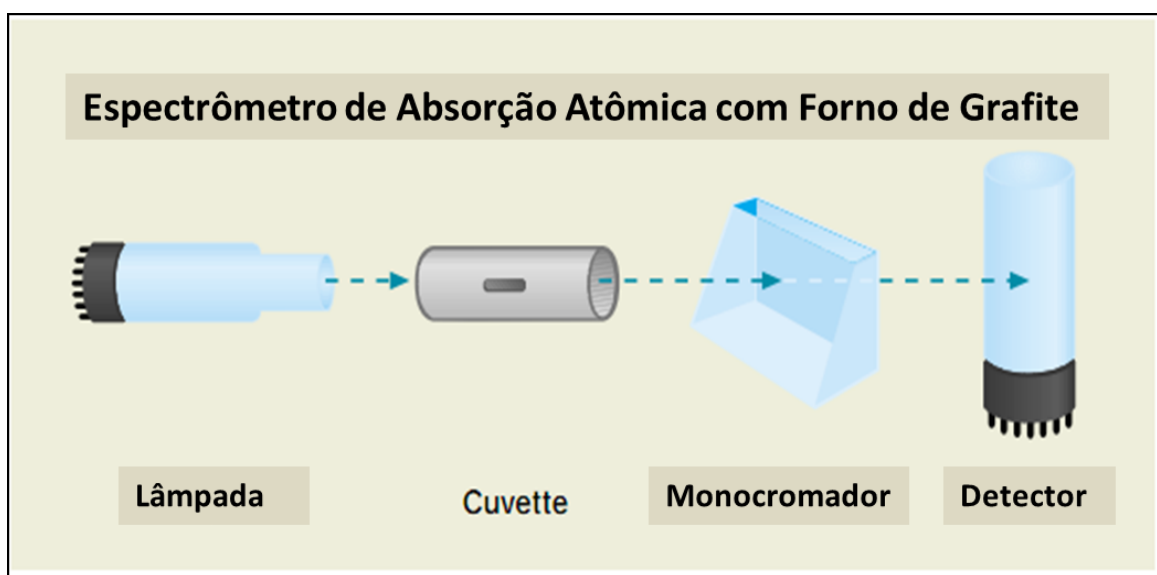
1.8.1 Espectrometria de Absorção atômica com Forno de Grafite

Na técnica de GF AAS, o átomo no estado fundamental absorve energia luminosa de uma fonte de radiação que emite um comprimento de onda específico para cada elemento a ser determinado. Como fonte de radiação, existem a lâmpada de cátodo-oco (LCO) e lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL). Nesse estudo, a lâmpada utilizada para o cromo e o estanho foram, respectivamente, LCO e EDL. Na técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite GF AAS,

existem três etapas com temperaturas variadas que devem ser estudadas: a secagem, em torno do ponto de ebulição do solvente; a pirólise, que é usada para destruir a matriz sem perder o elemento a ser determinado e que, portanto, depende da matriz e do elemento; e a atomização (SANTOS, 2004).

Essa técnica é bastante empregada na determinação de metais em diversos tipos de matrizes devido a sua excelente sensibilidade, permitir o emprego de amostras com elevado teor de matéria orgânica e viscosidade e, por permitir, em muitos casos, a calibração contra padrões aquosos (DESSUY, 2011).

Figura 7: Esquema do processo de análise elementar por GF AAS.



Fonte: Thermo Elemental, 2001.

Um artifício da GF AAS é o uso de modificadores químicos. O termo modificador químico é definido como a substância adicionada na amostra para alterar as propriedades de secagem, pirólise e atomização da amostra. O objetivo dos modificadores químicos é diminuir ou eliminar interferências matriciais e estabilizar termicamente os analitos voláteis para aumentar as temperaturas de pirólise e atomização (ANJOS, 1997).

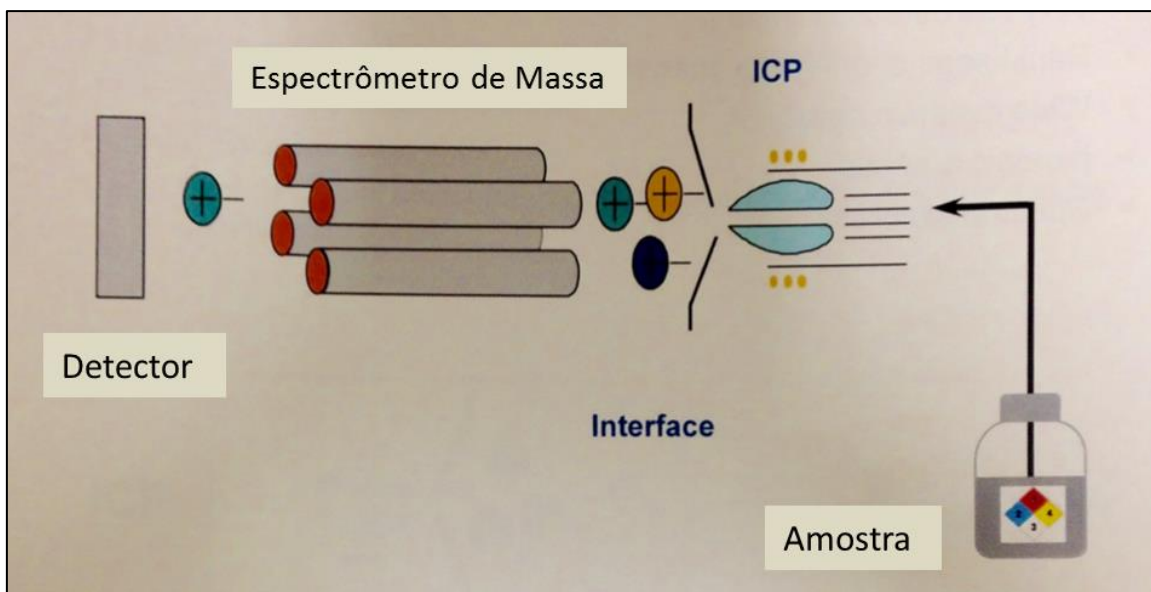
1.8.2 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

Nessa técnica, a amostra a ser analisada deve, inicialmente, ser nebulizada, formando um aerossol, para então ser introduzida no plasma, onde ocorrerão os

processos de dessolvatação, vaporização, dissociação, atomização, excitação e ionização (DESSUY, 2011).

A ICP-MS tem como vantagem a determinação de vários elementos simultaneamente (técnica multielementar), além de ser uma técnica com alta sensibilidade que usa uma fonte de plasma ICP para gerar íons. Os íons são extraídos do plasma e passam para o espectrômetro de massa, onde são separados com base em sua relação massa-carga, por um analisador quadrupolo (THERMO ELEMENTAL, 2001).

Figura 8: Esquema da trajetória dos íons na determinação elementar por ICP-MS.



Fonte: Perkin Elmer.

1.8.3 Fluorescência de Raios-X

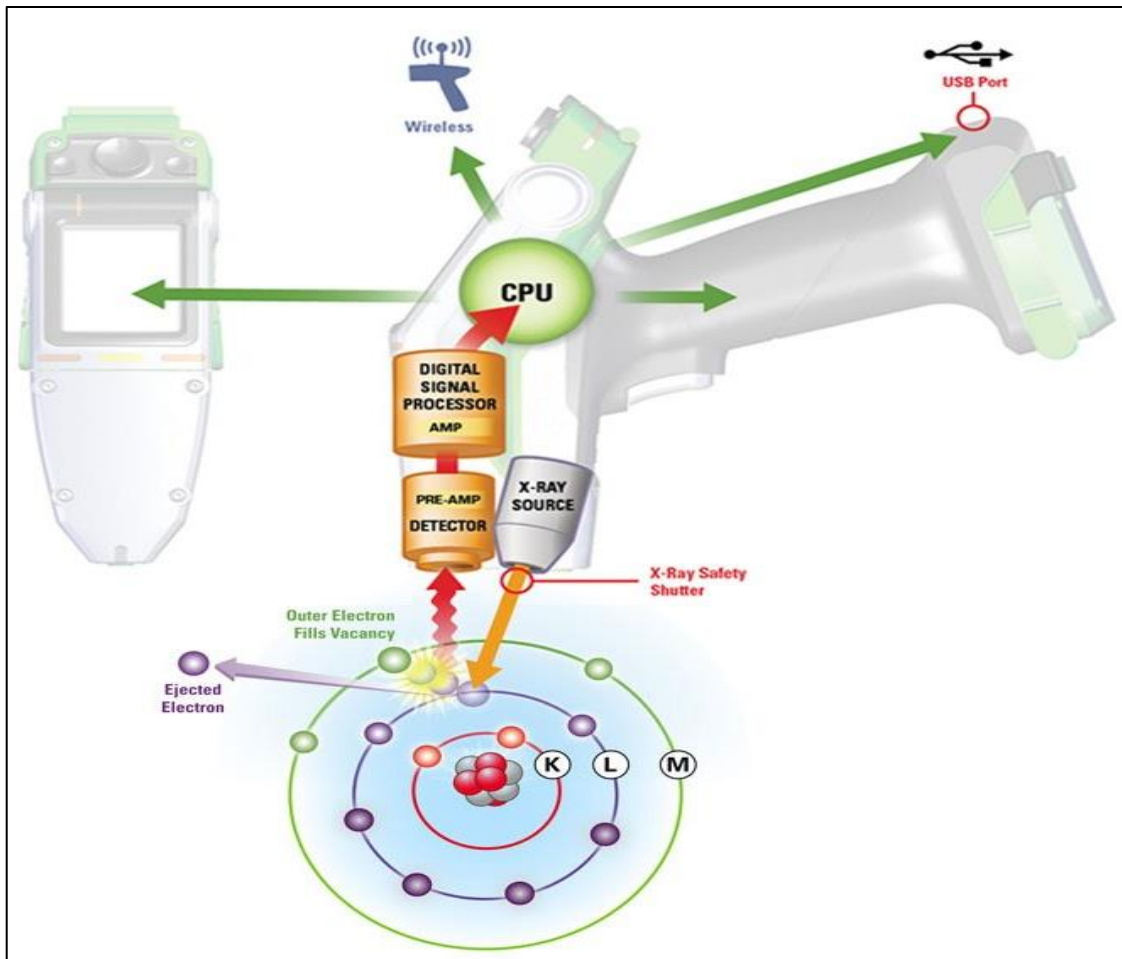
Essa técnica se baseia na irradiação do material por um feixe de raios X e na consequente emissão de raios X secundários que, por serem característicos de cada elemento constituinte da amostra, podem ser empregados de forma qualitativa e quantitativa. Analiticamente, a fluorescência de raios X apresenta espectros relativamente simples e com mínima interferência, além da possibilidade de análises não destrutivas e rápidas. Outra vantagem da técnica é o uso de amostras sem ou com mínimo pré-tratamento (DA-COL, 2014). Apesar de não atingir limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas da espectrometria de

absorção atômica e de massa, a FRX possui vantagens como o baixo custo de análise, baixo consumo de reagentes e vidraria e geração de pouco ou nenhum resíduo, sendo ideal para se trabalhar em análises de rotina (PATACA et al., 2005).

O processo de fluorescência de Raios X é descrito abaixo e ilustrado pela Figura 9.

1. Uma amostra sólida ou líquida é irradiada com raios X de alta energia vindos de um tubo de raios X controlado.
2. Quando um átomo na amostra é atingido por um raio X com energia suficiente (maior que a energia das camadas K e L do átomo), um elétron de um dos orbitais internos do átomo é desalojado.
3. O átomo recupera estabilidade, preenchendo a vaga deixada no orbital com um elétron vindo de um orbital de energia mais alta do átomo.
4. O elétron cai para o estado de energia mais baixa, liberando um raio X fluorescente. A energia desse raio X é igual à diferença de energia entre dois estados quânticos do elétron. A medição dessa energia é a base da análise por FRX.

Figura 9: Ilustração do processo de fluorescência de raios X.



Fonte: ThermoScientific.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral desse estudo foi analisar os teores de metais em molhos de tomate acondicionados em diferentes tipos de embalagens: plástica, celulósica, metálica e vidro.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Identificar o produto alimentício comercializado em diferentes embalagens;
2. Identificar os possíveis contaminantes metálicos provenientes das diferentes embalagens;
3. Aplicar metodologias analíticas para a determinação dos elementos de interesse no produto escolhido, nos simulantes e nas embalagens;

4. Avaliar os resultados obtidos através de testes estatísticos apropriados;
5. Fornecer dados para avaliação das legislações pertinentes.

3 METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAGEM

Foram escolhidas 20 amostras de molho de tomate tradicional de duas marcas diferentes e de lotes diferentes. A marca A apresentava o produto em 3 tipos embalagens – 4 em caixa, 4 em lata e 4 em plástica - e a marca B apresentava o produto em 3 embalagens de lata, 3 plásticas e 2 de vidro. Com intuito de verificar se haveria variações nas concentrações dentro de um mesmo lote, os dois produtos acondicionados em embalagem de vidro foram comprados em lotes iguais.

As amostras foram adquiridas em supermercados da cidade do Rio de Janeiro. A escolha desse produto se deu por ser um produto disponível no mercado em três embalagens diferentes para uma mesma marca. Além disso, considerou-se o fato de o molho de tomate pronto ser um produto consumido em grande quantidade no mundo todo.

Os molhos de tomate analisados nesse estudo possuíam ingredientes como aditivos e temperos. Dependendo da marca e do tipo de embalagem em que são acondicionados, a declaração de ingredientes varia, como mostra o quadro 4.

Quadro 4: Ingredientes dos molhos de tomate analisados de diferentes embalagens das marcas A e B e os respectivos prazos de validade.

MARCA	EMBALAGEM	INGREDIENTES	Validade
A	Plástico	Tomate, açúcar, cebola, sal, amido modificado, óleo vegetal, salsa, aipo, manjerona, espessante, goma xantana, aroma natural de alho e conservadores sorbato de potássio e benzoato de sódio.	1 ano e 6 meses
A	Lata	Tomate, açúcar, cebola sal, amido modificado, óleo vegetal, salsa, aipo, manjerona, espessante goma xantana, aroma natural de alho e conservadores sorbato de potássio e benzoato de sódio.	2 anos

A	Caixa	Tomate, açúcar, sal, cebola, amido modificado, óleo vegetal, salsa, aipo, manjerona, aroma natural de alho.	1 ano
B	Lata	Tomate, Cebola, açúcar, amido modificado de milho (geneticamente modificado a partir de Bacillusthuringiensis e/ou Streptomycesviridochromogenes e/ou Agrobacteriumtumefasciens e/ou Zeamays), sal, óleo vegetal de girassol, extrato de levedura, salsa, alho, aipo, orégano, manjerona, realçador de sabor glutamato monossódico, aromatizante.	2 anos
B	Vidro	Tomate, cebola, óleo vegetal de girassol, sal, açúcar, alho, azeite de oliva, cebolinha, salsa e tomilho.	2 anos
B	Plástico	Tomate, cebola, açúcar, amido modificado de milho (geneticamente modificado a partir de Bacillusthuringiensis e/ou Streptomycesviridochromogenes e/ou Agrobacteriumtumefasciens e/ou Zeamays), sal, óleo vegetal de soja, extrato de levedura, salsa, aipo, orégano, majerona e aromatizante.	1 ano e 6 meses

3.2PROCEDIMENTO

3.2.1 Digestão das amostras de molho de tomate

As amostras de molho de tomate ficaram armazenadas a temperatura ambiente, em suas embalagens originais e dentro do tempo de validade indicado. Quando abertas para análise, foram homogeneizadas em processador doméstico. Para a análise do produto, procedeu-se conforme o POP n° 653120176 - INCQS “Determinação do Teor de Arsênio, Cádmiio e Chumbo em alimentos por Espectrometria de Massa / ICP-MS” (MANUAL DA QUALIDADE, 2015). Foram pesados 0,5 gramas da amostra e transferidos para frascos de Teflon. Depois da adição de 3 mL de HNO₃ e 2 mL de água, os frascos foram submetidos a digestão em um micro-ondas modelo SpeedWave (Berghof), usando um programa de 5 passos. As soluções resultantes da digestão foram transferidas com água deionizada para frasco de polipropileno de 15 mL. As soluções amostra foram

diluídas transferindo uma alíquota de 5 mL para frasco de 15 mL, com adição de ródio (concentração final de $10 \mu\text{g L}^{-1}$) como padrão interno. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

3.2.2 Escolha e preparo dos simulantes alimentares

Os simulantes para contato com as embalagens foram preparados de acordo com as legislações específicas para cada tipo de embalagem, mencionadas no item 1.7. Para a embalagem plástica, um simulante de classificação B (simulante de alimentos aquosos ácidos ($\text{pH} < 4,5$)), contendo solução de ácido acético a 3% (m/v) e água deionizada, foi colocado em contato com a embalagem, por dez dias, a uma temperatura de 40°C . Cada uma das duas embalagens plásticas selecionadas recebeu 300 mL da solução simulante.

Para as embalagens celulósicas, adotam-se as mesmas classificações de alimentos e simulantes, porém o método de contato foi feito por 24 horas a uma temperatura de 50°C , como indica a resolução correspondente. Dessa forma, foram colocados 350 mL de simulante em cada uma das duas caixas usadas.

O simulante para contato com a embalagem de 500 mL de vidro foi preparado com uma solução a 4% (m/v) de ácido acético. Esse simulante foi aquecido a 80°C e colocado no recipiente de vidro, previamente aquecido (80°C) em estufa por 45 minutos, até 90% de sua capacidade (450 mL). Os recipientes foram deixados na estufa, regulada a $80^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ durante 120 minutos.

Finalmente, para a embalagem metálica, foi preparado um simulante tipo A, que corresponde a alimentos aquosos ácidos e não ácidos que podem conter sal e/ou açúcar e conter emulsões de óleo/água, ensaiado com uma solução aquosa contendo 3% de cloreto de sódio, 10% de sacarose e 1% de ácido tartárico. A embalagem foi, então, enchida, fechada e colocada em banho de água por 2 horas a 100°C .

Depois de submetidos aos procedimentos específicos, cada simulante foi removido da embalagem e armazenado para posterior análise por espectrometria de absorção atômica.

Antes do ensaio, como indica a portaria da ANVISA, todas as embalagens foram lavadas para estarem limpas e isentas de gordura. Para isso, usou-se uma solução diluída e morna de um detergente comercial, enxaguou-se com bastante água corrente e depois com água deionizada. Depois de desprezar a água de enxaguatura, os recipientes foram invertidos sobre um tecido limpo e não felpudo (BRASIL, 1996).

Todas as soluções simulantes tiveram uma prova em branco, que correspondeu à própria solução simulante, sem ter entrado em contato com qualquer uma das embalagens.

3.2.3 Preparo das embalagens para a técnica de FRX

As embalagens submetidas à análise foram esvaziadas e lavadas da mesma maneira que as embalagens que receberam os simulantes. Para esse teste, foram cortados pedaços de cada embalagem, de acordo com cada cor externa do recipiente. A Figura 10 ilustra as partes das embalagens separadas para análise. Cada um desses pedaços foi analisado internamente, usando a técnica de fluorescência de raio X.

Figura 10: Partes de cada embalagem separadas para análise por FRX.



3.3 LIMPEZA DA VIDRARIA

Toda vidraria e todo material utilizado, durante as análises, foram deixados imersos durante 24 horas em ácido nítrico a 30%; posteriormente, o material foi enxaguado com água deionizada. Após o processo de lavagem, o material foi deixado secando à temperatura ambiente.

3.4 MATERIAIS E REAGENTES

3.4.1 Vidrarias e outros materiais utilizados

- Frascos de polipropileno;
- Balão volumétrico;
- Funil de vidro;
- Pipeta volumétrica.

3.4.2 Equipamentos e acessórios

- Balança Metlerag 204 – quatro casas decimais;
- Estufa modelo 320SE fabricante FANEM;
- Forno de micro-ondas SpeedWave da marca Berghof;
- Espectrômetro de Massa (ICP-MS) modelo Nexion 300D marca Perkin Elmer;
- Espectrômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS) modelo PinAAcle 900Z marca Perkin Elmer;
- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (XRF) modelo XL3t marca ThermoScientific.

3.4.3 Reagentes

Foi usada água ultrapura, deionizada em sistema de purificação Milli-Q (Millipore), para preparar todas as amostras, soluções padrões e soluções dos reagentes.

- Ácido Nítrico 65% suprapur[®] Merck;
- Ácido Acético 100% Merck;
- Ácido L (+) –tartárico 99,5% Merck;
- Cloreto de Sódio 99,99% Merck;
- Padrão Merck As 1000 mg L⁻¹;
- Padrao MerckCd 1000 mg L⁻¹;
- Padrão MerckPb 1000 mg L⁻¹;
- Padrão Vetec Cr1000 mg L⁻¹;
- Padrão VetecNi1000 mg L⁻¹;
- Padrão Vetec Sn 1000 mg L⁻¹;
- Padrão Merck Sb 1000 mg L⁻¹;
- ModificadorPerkin Elmer Mg(NO₃)₂ 10 g L⁻¹;
- ModificadorPerkin Elmer Pd(NO₃)₂10 g L⁻¹;

- Padrão interno Rh 1000 mg L⁻¹;
- Sacarose marca BD Difco™.

3.5 PREPARO DAS SOLUÇÕES

- Solução de ácido nítrico 10% (v/v) - Obtida transferindo-se 11 mL de uma solução de HNO₃ concentrado para um balão volumétrico de 100 mL, onde o volume foi completado com água deionizada.
- Solução simulante de ácido acético 3% (m/v) - Foram usados 28,6 mL de ácido acético 100% em balão de 1L que foi completado com água deionizada.
- Solução simulante de ácido acético 4% (m/v) - A confecção desse simulante, em balão de 1L, ocorreu adicionando-se 40 mL de ácido acético 100% e completando o volume com água deionizada.
- Solução simulante de sacarose 10%, cloreto de sódio 3% e ácido tartárico 1% - Foram pesados 30 gramas de cloreto de sódio, 100 gramas de sacarose e 10 gramas de ácido tartárico, e transferidos para balão de 1L que foi completado com água deionizada.
- Solução Padrão multielementar de 1 mg L⁻¹ (As, Cd, Pb, Cr, Ni, Sn e Sb) - Foram transferidos 100 µL da solução padrão 1000 mg L⁻¹ de cada elemento para mesmo balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com H₂O deionizada.
- Solução padrão multielementar de 0,5 mg L⁻¹ - Para produzir o padrão intermediário pipetou-se 25 mL da solução multielementar de 1 mg L⁻¹ em frasco de 50 mL.
- Solução de cromo 1 mg L⁻¹ - Foi pipetado 0,1 mL da solução padrão de cromo 1000 mg L⁻¹ em um balão de 100 mL e completou-se com água deionizada.
- Solução de estanho 1 mg L⁻¹ - Foi pipetado 0,1 mL da solução padrão de estanho 1000 mg L⁻¹ em um balão de 100 mL e completou-se com água deionizada.
- Solução de Pd(NO₃)₂ 0,6 g L⁻¹ - 1,5 mL da solução de nitrato de paládio 10 g L⁻¹ (Perkin Elmer) em balão de 25 mL posteriormente completo com água deionizada.

- Solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ - Feita a partir da solução de nitrato de magnésio 10 g L^{-1} (Perkin Elmer) em duas etapas. Primeiramente, foi feita uma solução intermediária de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $0,6 \text{ g L}^{-1}$, adicionando-se $1,5 \text{ mL}$ da solução de nitrato de magnésio 1000 mg L^{-1} em balão de 25 mL , avolumado com água deionizada; e, posteriormente, pipetou-se $25 \mu\text{L}$ da solução intermediária $0,6 \text{ g L}^{-1}$ em balão de 25 mL avolumado com água deionizada.

3.6 MÉTODOS DE ANÁLISE

3.6.1 Análise do Molho de tomate por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A determinação das concentrações de As, Cd, Pb, Cr, Ni, Sn e Sb nos molhos de tomate foi feita por ICP-MS modelo Nexion 300D (Perkin Elmer) equipado com um nebulizador concêntrico (Meinhard®), câmara de nebulização ciclônica de vidro, cone, skimmer e hiper-skimmer de níquel. Gás argônio com pureza mínima de 99,996% foi adquirido da White Martins (São Paulo, Brasil). O equipamento foi operado no modo padrão, tempo de permanência de 15 ms , 50 sweeps, uma leitura por réplica e três repetições. Detalhes das condições instrumentais de operação estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições experimentais usadas no ICP-MS para determinar elementos inorgânicos em amostras de molhos de tomate.

ICP-MS	Condições Experimentais
RF power	1400 W
Fluxo do nebulizador	1.0 L min^{-1}
Fluxo do gas auxiliary	1.1 L min^{-1}
Fluxo do plasma	17.0 L min^{-1}
Dwell time	15 ms
Modo operacional do detector	Dual
Sweeps	50
Medida do sinal	Peak Hopping
Replicatas	1
Auto lens mode	On

Sensitividade, linearidade, seletividade e precisão foram determinadas por repetidas análises de amostras fortificadas. O limite de detecção (LD) foi

determinado como 3 vezes o desvio padrão do branco ($n = 10$) e o limite de quantificação (LQ) como 10 vezes o desvio padrão do branco ($n = 10$). A precisão foi determinada por teste de recuperação e os desvios padrões relativos (RSD) para $n = 5$ foram determinados para as amostras de molhos de tomate enriquecidas com os analitos. As amostras fortificadas foram submetidas aos mesmos procedimentos que as outras amostras. Além disso, foram aplicados dois testes estatísticos: teste t para verificar a variação dentro de um mesmo lote e o teste de análise de variância (ANOVA) para verificar se houve diferenças significativas entre as concentrações de cada elemento nas amostras acondicionadas nas diferentes embalagens.

O teste t para 2 amostras é usado quando queremos comparar as médias de duas populações, nesse caso duas amostras do mesmo lote. Esse teste é bilateral e é aplicado sob a hipótese nula de que não existe diferença entre as médias das populações ou amostras. Então queremos testar a hipótese nula ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) contra a hipótese alternativa, onde as médias não são consideradas iguais ($H_1: \mu_1 \neq \mu_2$). A estatística teste é definida como:

$$t = \frac{\left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

Onde:

s_i = desvio padrão de cada população

\bar{x}_i = média de cada população

n_i = número de amostras de cada população

E os valores críticos de t (t_{tabelado}) são retirados da tabela da distribuição t de *student* para n_1+n_2-2 graus de liberdade.

A análise de variância (ANOVA) compara as médias de muitas populações em um mesmo teste. Aqui queremos testar a hipótese nula de que não há diferenças entre as médias das amostras provenientes de diferentes embalagens contra a hipótese alternativa onde há, ao menos, uma média populacional significativamente diferente. Ou seja, dado 4 populações (4 tipos diferentes de embalagens), temos:

$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4$ e H_1 : nem todas μ_1, μ_2, μ_3 e μ_4 são iguais.

Esse teste é, então, multilateral e se fundamenta na estatística teste:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{\text{Variação entre médias amostrais}}{\text{Variação entre indivíduos da mesma amostra}} = \frac{\text{MQG}}{\text{MQE}}$$

Onde o numerador e o denominador são variações quadráticas dadas por:

$$\text{MQG} = \frac{n_1 * (\mu_1 - \bar{x})^2 + n_2 * (\mu_2 - \bar{x})^2 + \dots + n_I * (\mu_I - \bar{x})^2}{I-1} = \text{Média quadrática entre grupos}$$

$$\text{MQE} = \frac{(n_1-1)^2 * s_1^2 + (n_2-1)^2 * s_2^2 + \dots + (n_I-1)^2 * s_I^2}{N-I} = \text{Média quadrática dentro dos grupos}$$

Onde,

I = número de populações (embalagens)

N = número total de amostras

n_I = número de amostras de cada população

\bar{x} = média

μ_I = média de cada população

O teste da ANOVA utiliza a distribuição F de Snedecor com I-1 graus de liberdade para o numerador e N-I graus de liberdade para o denominador. Os resultados dos testes estatísticos são apresentados no Apêndice B.

A confecção da curva analítica foi feita com solução intermediária 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram preparados, através de diluições, os padrões de sete elementos de 0,5, 1,0, 5,0 e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em frascos de 50 mL, pipetando 5 mL de ácido nítrico 10% em todos os frascos e 50, 100, 500 e 1000 μL , respectivamente, da solução intermediária. Houve adição de ródio (concentração final de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$), como padrão interno, em todos os pontos. Para cada batelada de amostras, uma nova curva de calibração foi preparada e confeccionada.

3.6.2 Análise das Embalagens por Fluorescência de Raios X

A composição elementar dos materiais dos quatro tipos de embalagens desse estudo foi analisada, utilizando a técnica de Fluorescência de Raio X. As análises desse estudo foram realizadas no INMETRO, no laboratório de Análise Inorgânica com o equipamento da marca ThermoScientific modelo XL3t, ilustrado na Figura 11.

Figura 11: Equipamento de FRX utilizado nas análises de embalagens desse estudo.



Para realizar as análises por FRX, dois programas de calibração recomendados pelo fabricante foram utilizados, Mode Eletronic Metals e ModePlastics. Materiais de referência multielementares específicos para cada material a ser analisado foram utilizados para verificar a performance do instrumento (Niton serial number 180-606- lote J, batch J). Os resultados foram comparados com as concentrações nominais e os limites aceitáveis (30s Faixa Principal) para cada elemento.

Os seguintes elementos foram determinados: Cd, Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Mo, Pd, Ag, Al, Sn, Sb, Ba, Pt, Au, Hg, Ti e As. Para esse estudo, a discussão enfatizou os sete elementos em questão As, Cd, Pb, Cr, Ni, Sn e Sb, enquanto os resultados dos demais elementos ficaram no apêndice A.

3.6.3 Análise das Soluções Simulantes por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS)

Depois de passarem pelo procedimento descrito para cada embalagem, as soluções foram analisadas, por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Nesse estudo, para determinação do cromo não foi empregado nenhum tipo de modificador. E para determinação do estanho, uma mistura de Pd-Mg foi usada como solução modificadora de matriz, ambos na forma de nitrato.

O modelo do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite utilizado nesse estudo foi o PinAAcle 900T, da marca Perkin Elmer, equipado com auto amostrador (AS 900), um tubo de grafite recoberto piroliticamente e plataforma de L'Vov integrada, com aquecimento transversal, correção do sinal de fundo baseado no Efeito Zeeman e campo magnético aplicado 0,8T. O volume de amostra introduzido no tubo de grafite através do auto amostrador foi de 20 μL e o volume de modificador químico foi de 5 μL . As condições operacionais do equipamento para análise de cromo e estanho por esta técnica estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite para análise de cromo e estanho em soluções simulantes.

Estanho	
Comprimento de onda	286,33 nm
Slit	0,7 nm
Temperatura de pirólise	1400 °C
Temperatura de atomização	2200 °C
Modificador químico	0,005 mg Pd + 0,003 mg Mg(NO ₃) ₂
Lâmpada	EDL
Cromo	
Comprimento de onda	357,87 nm
Slit	0,7 nm
Temperatura de pirólise	1500 °C
Temperatura de atomização	2300 °C
Modificador químico	Nenhum
Lâmpada	LCO

A confecção das curvas analíticas foi realizada da seguinte forma: com as soluções intermediárias de 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foram preparados padrões de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações foram preparadas pelo equipamento que confeccionou a curva, com o padrão de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, nos pontos 5, 10, 20, 40 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e, com o padrão de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, nos pontos 5, 10, 20, 40, 50, 60, 70 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. O preparo desses padrões se deu pela adição de 0,5 mL da solução intermediária 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, preparada anteriormente, a um balão de 10 mL preenchido com água deionizada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Molho de tomate

Os resultados das curvas analíticas, os limites de detecção e quantificação estão apresentados na Tabela 6 para cada elemento.

Tabela 6: Isótopo, coeficiente de correlação (r), equação da reta obtida plotando intensidade (Y) versus concentração (X, mg L⁻¹), LD e LQ para elementos-traço analisados por ICP-MS. Faixa de trabalho: 0,5 – 10 µg L⁻¹.

Elemento	Isótopo	(r)	Equação da reta	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
As	75	1	Y = 0,0093X + 0,0046	0,095	0,316
Cd	111	0,9998	Y = 0,00198X - 9E-05	0,014	0,047
Pb	208	1	Y = 0,1007X + 0,0106	0,151	0,505
Cr	52	0,9998	Y = 0,0993X + 0,102	0,034	0,113
Ni	60	0,9994	Y = 0,0197X + 0,0067	0,399	1,333
Sb	121	1	Y = 0,071X + 0,0027	0,183	0,609
Sn	118	0,9999	Y = 0,0631X + 0,005	0,172	0,573

A recuperação dos elementos inorgânicos adicionados às amostras foi de 74 a 94% para o As, 84 a 88% para o cádmio, 77 a 93% para o Pb, 93 a 95% para o Cr, 102 a 106% para o Ni, 86 a 92% para o Sb e 54 a 83% para o Sn, como demonstrado na Tabela 8. Esses resultados estão de acordo com a porcentagem de recuperação de 40 a 120% estabelecida pela Eurachem e INMETRO (Eurachem, 2014; INMETRO, 2011) para as concentrações < 10 µg kg⁻¹ usadas nas determinações por ICP-MS.

Tabela 7: Dados de recuperação para amostras fortificadas.

Embalagem	Elemento	Quantidade Adicionada (µg L ⁻¹)	Resultado Obtido (µg L ⁻¹)	% Recuperação	% DPR
Plástica n=7	As	16,5	14,1±2,0	83	16
	Cd	16,5	13,9±0,6	85	4
	Pb	16,5	14,1±1,0	86	7
	Cr	16,5	15,2±0,8	95	4
	Ni	16,5	17,6±0,8	105	5
	Sb	16,5	14,9±0,6	87	4
	Sn	16,5	12,7±3,3	71	26
	As	16,5	12,3±0,3	74	3
	Cd	16,5	14,5±0,8	88	6

Celulósica n=4	Pb	16,5	15,4±1,4	93	9
	Cr	16,5	15,4±0,4	95	2
	Ni	16,5	17,6±0,6	106	3
	Sb	16,5	14,7±0,7	89	5
	Sn	16,5	8,9±0,7	54	8
Metálica n=7	As	16,5	13,0±1,2	78	12
	Cd	16,5	13,9±0,4	84	3
	Pb	16,5	14,2±0,7	86	5
	Cr	16,5	15,3±0,8	93	5
	Ni	16,5	17,0±0,6	102	4
	Sb	16,5	14,2±0,3	86	5
	Sn	16,5	12,8±2,8	77	22
Vidro n=2	As	16,5	15,6±0,1	94	1
	Cd	16,5	13,2±0,6	84	5
	Pb	16,5	12,8±0,5	77	4
	Cr	16,5	15,2±0,1	95	1
	Ni	16,5	17,6±0,2	104	1
	Sb	16,5	15,0±0,8	92	3
	Sn	16,5	13,7±0,4	83	3

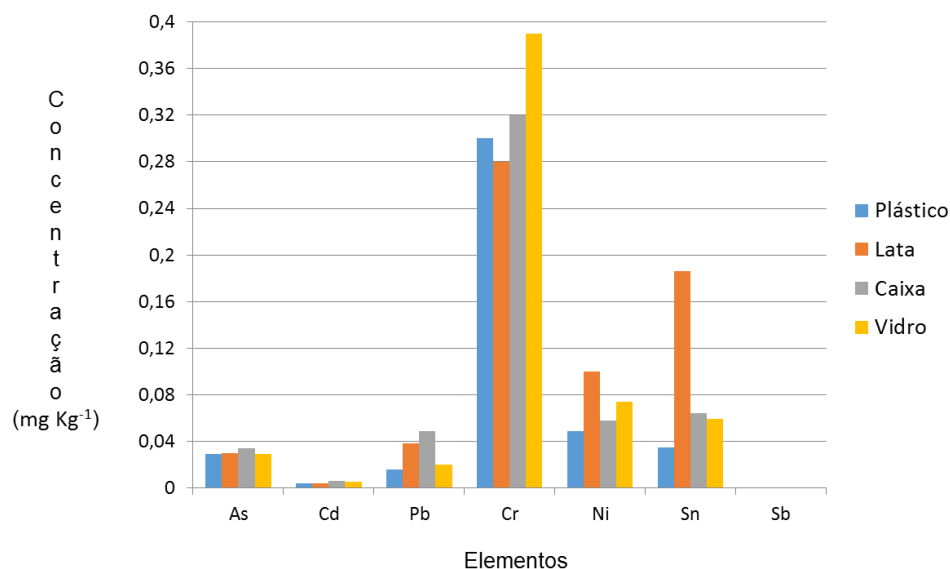
As concentrações dos elementos, nas amostras de molho de tomate, estão expressas em mg kg^{-1} e são dadas na Tabela 8 e ilustradas na Figura 12. Pode-se notar que o elemento mais abundante foi o cromo. Em relação à variação de concentrações dentro de um mesmo lote, observou-se que os dois produtos acondicionados em vidro, pertencentes a um mesmo lote, apresentaram resultados estatisticamente iguais ($p > 0,05$), com exceção do chumbo ($p < 0,05$), conforme avaliação através do teste t usado para comparação dos resultados. O teste t mostrou, então, que há evidências estatísticas que comprovam não haver diferença significativa entre os resultados das duas amostras de mesmo lote para os elementos estudados, exceto para o chumbo, a um nível de significância de 0,05. O teste estatístico de análise de variância (ANOVA) também mostrou que não houve diferenças significativas nas concentrações desses analitos para os diferentes tipos de embalagens, com exceção do níquel e do estanho que apresentaram $p\text{-valor} < 0,05$.

Tabela 8: Resultados obtidos, em mg kg^{-1} , para elementos traço em molhos de tomate acondicionados em embalagens plástica, metálica, celulósica e de vidro.

Embalagem	Analito		As	Cd	Pb	Cr	Ni	Sb	Sn
	N								
Plástica	7	Média ± DP	0,029 ± 0,005	0,004 ± 0,002	0,015 ± 0,008	0,28 ± 0,07	0,049 ± 0,007		0,035 ± 0,013
		Mediana	0,030	0,004	0,012	0,30	0,048	< LD	0,034
		Varição	0,022 – 0,034	0,001 – 0,007	0,007 – 0,026	0,22 – 0,37	0,041 – 0,058		0,020 – 0,051
Metálica	7	Média ± DP	0,030 ± 0,005	0,004 ± 0,0008	0,038 ± 0,009	0,275 ± 0,08	0,100 ± 0,010		0,186 ± 0,055
		Mediana	0,033	0,004	0,035	0,274	0,105	< LD	0,181
		Varição	0,031 – 0,041	0,0031 – 0,005	0,027 – 0,050	0,182 – 0,399	0,090 – 0,110		0,125 – 0,258
Celulósica	4	Média ± DP	0,034 ± 0,012	0,006 ± 0,002	0,075 ± 0,059	0,322 ± 0,05	0,058 ± 0,022		0,063 ± 0,012
		Mediana	0,030	0,005	0,057	0,319	0,074	< LD	0,056
		Varição	0,025 – 0,049	0,004 – 0,008	0,013 – 0,078	0,268 – 0,381	0,067 – 0,127		0,055 – 0,080
Vidro*	2	Média ± DP	0,029 ± 0,0005	0,005 ± 0,0008	0,020 ± 0,010	0,39 ± 0,036	0,074 ± 0,026		0,058 ± 0,0004
		Mediana	-	-	-	-	-	< LD	-
		Varição	0,028 – 0,029	0,004 – 0,005	0,012 – 0,027	0,036 – 0,041	0,055 – 0,092		0,057 – 0,058

* amostras de mesmo lote

Figura 12: Comparação dos resultados obtidos para as concentrações de metais em molhos de tomate acondicionados em embalagens plástica, metálica, celulósica e de vidro.



Como não está estabelecido o teor máximo permitido de elementos inorgânicos para o produto molho de tomate, utilizou-se o nível máximo permitido de arsênio e chumbo em concentrados de tomate de $0,50 \text{ mg kg}^{-1}$ (BRASIL, 2013), e o nível máximo de Cd permitido em alimentos de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ para avaliar os resultados. (BRASIL, 1967). Os resultados mostraram que as concentrações de As,

Cd e Pb estavam abaixo dos limites estabelecidos pela lei. Para o Pb, apesar de o teste de análise de variância ANOVA ter mostrado não haver diferença significativa ($p > 0,05$) entre as concentrações para diferentes embalagens, p -valor = 0,06, os resultados mostraram um largo intervalo de 0,007 a 0,078 mg kg⁻¹, onde o menor valor foi encontrado nos molhos das embalagens plásticas e os valores mais altos nos molhos das embalagens celulósicas.

O valor máximo permitido de cromo em alimentos é 0,1 mg kg⁻¹ (BRASIL, 1965). Alguns estudos encontraram um intervalo de 0,04 a 0,16 µg kg⁻¹ para concentrações de cromo em frutas e legumes (AZEVEDO et al., 2003). Para molhos de tomate, o menor valor médio encontrado foi 0,27 mg kg⁻¹ em produtos armazenados nas embalagens celulósicas e o maior valor médio encontrado foi de 0,39 mg kg⁻¹ em molhos das embalagens de vidro. Todos esses resultados estão acima da concentração máxima permitida para cromo em alimentos.

Para o Ni, 5,0 mg kg⁻¹ é a concentração máxima permitida em alimentos, de acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 1965). Esse é um valor bastante alto, considerando os valores normalmente encontrados em produtos frescos. O teste estatístico de análise de variância mostrou que as concentrações de Ni encontradas para as diferentes embalagens não podem ser consideradas iguais ($p < 0,05$), havendo pelo menos uma diferente. Nesse estudo, o intervalo das concentrações de Ni foram de 0,041 a 0,110 mg kg⁻¹. O menor valor foi encontrado nas amostras acondicionadas nas embalagens plásticas e o maior valor foi encontrado em molhos das embalagens metálicas.

A toxicidade do estanho na forma inorgânica é considerada baixa, mas a dissolução do estanho na região da lata resulta na forma divalente do metal que é o estado de oxidação onde a resposta toxicológica é aguda, sendo o limite máximo, estabelecido pela lei, desse elemento em alimentos de 250 mg kg⁻¹ (BRASIL, 2013). Para esse elemento o teste ANOVA também indicou que as médias das concentrações não são iguais para todas as embalagens. Os resultados indicaram que estanho apresentou diferentes concentrações nos molhos, dependendo da embalagem que condiciona o produto: enquanto as amostras acondicionadas em embalagens plásticas, celulósicas e de vidro mostraram um intervalo de 0,020 a 0,080 mg kg⁻¹, as amostras armazenadas em latas apresentaram um intervalo de 0,125 a 0,258 mg kg⁻¹.

Diferente de alguns estudos, como Hansen (2010) que encontrou $2,57 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb em sucos acondicionados em embalagens plásticas, os resultados para molhos de tomate mostraram que as concentrações de antimônio ficaram abaixo do limite de detecção de $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$. O antimônio apresenta concentração máxima permitida em alimentos de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (BRASIL, 1965).

Embalagem

Na Tabela 9 estão os resultados de um dos ensaios para calibração do FRX. Pode-se observar que os resultados encontrados estavam na faixa recomendada permitindo que as amostras das embalagens fossem realizadas.

Tabela 9: Comparação dos Resultados da análise do material de referência multielementar de solda (Niton serial número 180-606 - Lote J) com as concentrações nominais e os limites aceitáveis.

Elemento	Concentração nominal (% p/p)	Faixa aceitável (% p/p)	Valor encontrado (% p/p)
Sn	96	93 – 98	$95,854 \pm 0,301$
Ag	2,9	2,50 - 3,30	$3,004 \pm 0,028$
Cu	0,47	0,40 - 0,80	$0,439 \pm 0,023$
Cd	0,35	0,27 - 0,41	$0,390 \pm 0,014$
Pb	0,11	0,10 - 0,18	$0,171 \pm 0,010$

Mode Electronics Metals, Duration 61.04, Units %, Sigma Value 2, Alloy1 SAC 305 : *3.34, Flags No AI, SAMPLE 180-606.

A Tabela 10a seguir mostra a média das concentrações encontradas nas análises das embalagens por FRX.

Tabela 10: Avaliação quantitativa dos constituintes elementares das embalagens por FRX.

Embalagem	Analito							
		As	Cd	Pb	Cr	Ni	Sb	Sn
Plástica	Média ± DP (ppm)	< LD	< LD	<LD	155 ± 23	<LD	< LD	<LD
Metálica	Média ± DP (%)	-	< LD	<LD	$0,05 \pm 0,01$	< LD	< LD	$1,32 \pm 0,0005$
Celulósica	Média ± DP (ppm)	< LD	< LD	<LD	74 ± 4	<LD	< LD	<LD

Vidro	Média ± DP (%)	-	< LD	0,003 ± 0,001	< LD	< LD	< LD	< LD
-------	-------------------	---	------	---------------	------	------	------	------

Em relação à análise das embalagens pelo método de fluorescência de raios X, entre os elementos estudados, apenas cromo, estanho e chumbo foram detectados nas embalagens. Observamos que o elemento estanho só foi detectado na embalagem metálica. Sabe-se que a superfície desse tipo de embalagem é revestida por uma camada desse elemento, confirmando a elevada composição de estanho indicada nessa análise. Tem sido reportado o uso de tecnologia mais moderna para diminuir a quantidade de Sn no revestimento das embalagens metálicas (UNESP, 2013), mas pelos resultados do presente estudo, esta ainda não é suficiente para eliminar a migração de estanho para o produto alimentício. Outro estudo (DANTAS, 2010) comprovou a necessidade da camada de verniz mesmo em folha de flandres com revestimento reduzido de estanho para embalar produtos de menor acidez que o molho de tomate.

O cromo estava presente em todas as embalagens, exceto na embalagem de vidro (< LD). Na embalagem plástica, todas as partes analisadas continham cromo em sua composição, com valores que variaram de 138 ppm para o lado interno pigmentado de amarelo no verso a 182 ppm para o lado interno que possui pigmento verde no verso. Na embalagem celulósica, a concentração de cromo apresentou uma média de 74 ppm para o conteúdo interno da caixa. E, para as embalagens metálicas, a parte interna da lata apresentou valor médio de 0,05 % de cromo em sua composição.

Chumbo foi detectado apenas na embalagem de vidro, porém a quantidade que compõe esse material é bem pequena, representando 0,003% na composição do material.

Cádmio, antimônio e níquel não foram encontrados em nenhuma embalagem analisada.

Simulantes

Os simulantes foram analisados usando a técnica da GF AAS, que possui sensibilidades adequadas, 65 pg/0,0044 abs para estanho e 8,1 pg/0,0044 abs para o

chromo que permitiu o uso de faixas lineares de 5 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, alcançando limites de quantificação de 10 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

A Tabela 11 mostra que os resultados obtidos do ensaio com solução simulante não apontaram a presença de concentrações de Cr e Sn depois de passarem pelo procedimento de contato com suas respectivas embalagens, com exceção do estanho no simulante da embalagem metálica. A concentração encontrada para este elemento no simulante dessa embalagem foi de 0,067 mg L^{-1} . Apesar das altas concentrações de chromo encontradas nos molhos de tomate analisados e da presença de chromo apontada nas embalagens estudadas, os valores desse elemento nos simulantes foi extremamente baixo, ficando abaixo do limite de quantificação do método, 5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 11: Concentrações médias de chromo e estanho, em mg L^{-1} , encontradas nos simulantes por GFAAS.

Embalagem	Analito	Cr	Sn
Plástica	Média \pm DP (mg L^{-1})	< LQ	< LQ
Metálica	Média \pm DP (mg L^{-1})	< LQ	0,067 \pm 0,005
Celulósica	Média \pm DP (mg L^{-1})	< LQ	< LQ
Vidro	Média \pm DP (mg L^{-1})	< LQ	< LQ

5 CONCLUSÕES

Este estudo foi desenvolvido a fim de promover informações a respeito da concentração de metais em molhos de tomate em contato com diferentes tipos de embalagens e a possível interação do produto com o material que o acondiciona. Podemos notar que as concentrações de As, Cd, Pb, Ni, Sn e Sb nesses produtos

estavam abaixo dos limites máximos permitidos estabelecidos pela legislação brasileira para concentrados de tomate e alimentos em geral, e o teor de cromo em torno de $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ para todas as amostras estudadas. Alguns países não adotam limites de tolerância de elementos inorgânicos para produtos alimentícios industrializados, como a UE que tem níveis máximos recomendados de certos contaminantes apenas para os alimentos *in natura* como frutas e vegetais (European Commission Regulation, 2006). Destaca-se, então, a importância de legislações voltadas para o produto final industrializado, como molho de tomate. A respeito das embalagens, concentrações mais altas de estanho foram encontradas no produto acondicionado em embalagem metálica, mas continuam mais baixas que o limite máximo permitido estabelecido pela legislação vigente que é de 250 mg kg^{-1} . O Sn na forma inorgânica, presente nas embalagens metálicas, não é conhecido por oferecer risco à saúde humana, e isso pode justificar esse alto valor estabelecido na legislação. De qualquer forma, essa maior concentração encontrada é resultado de migração alimento-embalagem, já que o alimento tem característica ácida e o recipiente é revestido com camadas de estanho. As análises das embalagens por fluorescência de raio X confirmam essa hipótese, uma vez que o estanho foi detectado apenas nas embalagens metálicas, enquanto o cromo apareceu nas embalagens plástica, celulósica e metálica. Todas as soluções simulantes apresentaram concentrações de Cr e Sn $< \text{LQ}$, com exceção da solução simulante da embalagem metálica que continha uma concentração de estanho de $0,067 \text{ mg L}^{-1}$. Esse resultado coincide com os teores mais altos de estanho nos molhos acondicionados em latas de folha de flandres revestidas com camadas desse elemento, sugerindo, mais uma vez, a ocorrência de interação entre o alimento e a embalagem. Apesar das altas concentrações de cromo encontradas nos molhos de tomate analisados e da presença de cromo apontada nas embalagens estudadas, os valores desse elemento nos simulantes foi extremamente baixo, ficando abaixo do limite de quantificação do método analítico, $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Esse resultado pode indicar que o cromo encontrado nos molhos de tomate é proveniente de outra fonte de contaminação que não a embalagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEAÇO. **Tomate: A grande diversidade de opções em lata do saboroso e nutritivo fruto.**São Paulo, 2009. 16 p.

AICR American Institute for Cancer Research. **Food, Nutrition, Physical Activity and the prevention of cancer: A global perspective.** Washington, 2007. 537 p.

ALMEIDA-MURADIAN, L. B.; PENTEADO, M. V. C. **Vigilância sanitária: Tópicos sobre legislação e análise de alimentos.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007.

AMARAL, D. C. **Estudos ultra estruturais e da capacidade bioacumuladora de Zn, Cd e Pb por plantas em área de mineração de zinco.** 2013. 99 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

ANJOS, A. P. **Estudo de modificadores químicos e superfícies modificadas para a determinação de estanho por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.** 1997. 115 p. Tese (Doutorado em química) - Universidade estadual de Campinas, São Paulo, 1997.

ASSIS, R. A. D., KÜCHLER, I. L., MIEKELEY, N., SILVEIRA, C. L. P. D. Trace elements and sodium in grape juice: nutritional and toxicological aspects. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 31, n. 8, p. 1948-1952, nov. 2008.

AZEVEDO F. A.; CHAZIN A.M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade.** 1. ed. São Paulo: Atheneu, 2003.

BANDEIRA, E.H. et al. Determinação do teor de estanho em alimentos enlatados por voltametria cíclica. In: 33ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 2010, São Paulo. **Lista completa de Trabalhos.** São Paulo: UNESP, 2010. Disponível em: <<http://sec.sbq.org.br/cdrom/33ra/resumos/T0052-1.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2014.

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. 97 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, 2009.

BAZILIO, F. S. **Determinação da Migração Específica dos Plastificantes Ftalato de DI-(2-ETIL-HEXILA) e ADIPATO DE DI-(2-ETIL-HEXILA) de Filmes Flexíveis de PVC Para Alimentos Gordurosos: Validação de Método e Controle Sanitário do Filme Flexível de PVC**. 2014. 142 p. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2014.

BAYSAL, A.; MUSTAFA O.; AKMAN, S. A rapid method for the determination of Pb, Cu and Sn in dried tomato sauces with solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Food and chemical toxicology**, Turquia, v. 49, n. 6, p. 1399-1403, mar. 2011.

BORGES, A.H. **O processo de desenvolvimento de embalagens stand-up pouch**. 2010. 66 p. Dissertação (Conclusão de curso em Tecnologia em produção de plástico) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 177, de 4 de março de 1999. Aprova o Regulamento Técnico "Disposições Gerais Para Embalagens e Equipamentos Celulósicos em Contato com Alimentos" e seus Anexos. **Diário Oficial [da] República Federal do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 8 de março de 1999. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/06760a80474577b7854ad53fbc4c6735/PORTARIA_177.pdf?MOD=AJPERES>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001. Aprova o Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos constante do Anexo desta Resolução. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**,

Poder Executivo, DF, 15 de maio 2001. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a97001004d8b6861aa00ebc116238c3b/ALIMENTOS+RESOLU%C3%87%C3%83O++RDC+N%C2%BA+91,+DE+11+DE+AIO+DE+2001+-+Crit%C3%A9rios+Gerais.pdf?MOD=AJPERES>>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002. Aprova o Regulamento Técnico sobre Rotulagem de Alimentos Embalados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, DF, 23 de setembro 2002. Disponível em: <http://www.ibravin.org.br/downloadsRDC_259%20de%2020%20de%20setembro%20de%202002.pdf>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 276, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA ESPECIARIAS, TEMPEROS E MOLHOS". **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, DF, 23 set. 2005. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/c8b2040047457a8c873cd73fbc4c6735/RDC_276_2005.pdf?MOD=AJPERES>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 20, de 22 de março de 2007. Aprova o "Regulamento Técnico sobre Disposições para Embalagens, Revestimentos, Utensílios, Tampas e Equipamentos Metálicos em Contato com Alimentos". **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, DF, 26 de março de 2007. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/edbef8804745959d9d90dd3fbc4c6735/RDC_20_2007.pdf?MOD=AJPERES>.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 nov. 2010. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/33fc9d0049189085b8c9bc466b741>>

19d/RESOLUCAO_RDC_N_51_DE_26_DE_NOVEMBRO_DE_2010.pdf?MOD=AJP
ERES>.

BRASIL. 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 elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 11 nov. 2012. Disponível em:<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/9ed8b1804d8b6c3daa51ebc116238c3b/ALIMENTOS+RESOLU%C3%87%C3%83O+RDC+n.+56,+DE+16+DE+NOVEMBRO+DE+2012.pdf?MOD=AJPERES>>.

BRASIL. Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 27 de janeiro de 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde, SVS. Portaria nº 27, de 18 de março de 1996. Aprova o regulamento técnico sobre embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 20 de março de 1996. Disponível em:<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/482a97004745970d9f5cdf3fbc4c6735/PORTARIA_27.pdf?MOD=AJPERES>.

BRASIL. Ministério da Saúde, SVS. Portaria Nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 de agosto de 1998. Disponível em: <https://www.univates.br/unianalises/media/imagens/Anexo_XI_61948_11.pdf>.

BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas

reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. **Diário Oficial [da] República Federal do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 9 abr. 1965. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/414d248047458a7d93f3d73fbc4c6735/DECRETO+N%C2%BA+55.871,+DE+26+DE+MAR%C3%87O+DE+1965.pdf?MOD=AJPERES>>.

CAMARGO, G. A., HAJ-ISA, N., QUEIROZ, M. R. Avaliação da qualidade de tomate seco em conserva. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Pernambuco, v. 11, n. 5, p. 521-526, maio 2007.

CAMPOS, M.A., VENDRAMINI, A. L., Oliveira, J.C. História da Ciência e Tecnologia dos Alimentos no Brasil no Pós II Guerra até os dias atuais. **Scientiarum História IV**, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <www.scientiarumhistoria.ufrj.br>. Acesso em: nov. 2014.

CETEV e Saint Gobain. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. Rio de Janeiro, 2000. 37 p.

CINATE. **Segurança Alimentar e Embalagem**. Porto, 2003. 36 p.

COSTA, E. A.; ROZENFELD, S. **Fundamentos da vigilância sanitária**, Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2000.

DA-COL, J. A. Uma Breve Visão sobre a Determinação de Metais em Ligas Metálicas e Matrizes Semelhantes: Alguns Métodos Clássicos e Espectroscópicos Modernos. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 4, p. 989-1009, maio 2014.

DANTAS, S. T.; Avaliação de latas de folha de flandres para acondicionamento de leite condensado. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 13, n. 1, p. 52-59, jan./mar. 2010.

DANTAS, S. T.; Estabilidade de Extrato de Tomate em Embalagens Metálicas com Baixo Revestimento de Estanho. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 15, n. 3, p. 228-236, set. 2012.

DE LA CRUZ, A. R. H.; **Quantificação de ferro em minério de ferro por Espectrometria de Fluorescência de raios-X por dispersão de Energia: Estudo comparativo de desempenho metrológico e impacto econômico**. 2013. 136f. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

DESSUY, M. B. **Desenvolvimento de estratégias analíticas usando espectrometria de absorção atômica para avaliar a composição de copos de liga peltre e lixiviação de cádmio, chumbo e antimônio**. 2011. 119f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

Determinação do Teor de Arsênio, Cádmio e Chumbo em alimentos por Espectrometria de Massa / ICP-MS In: MANUAL da Qualidade. Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ. (65.3120.176).

EMBRAPA. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Fortaleza, Embrapa Agroindústria Tropical, 2012. 328 p.

EURACHEM. **The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics**. Europa, 2014. 70 p.

ESAV. **A embalagem alimentar no contexto da política ambiental**, Portugal, 1997.6 p.

FERREIRA, A. P., WERMELINGER, E. D. Concentrações séricas de metais e suas implicações para a saúde pública. **Journal of the Health Sciences Institute**, v. 31, n. 1, p. 13-9, mar.2013.

FIESP E ITAL. **Brasil FoodTrends**. São Paulo, 2010. 176 p.

GAROFOLO, A. et al. Dieta e câncer: um enfoque epidemiológico. **Revistade Nutrição**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 491-505, dezembro 2004. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S141552732004000400009&Ing=en&nrm=iso>. Acesso em: Janeiro2016.

GOMES, J. C. **Legislação de Alimentos e Bebidas**. 2ª Edição. São Paulo: Editora UFV, 2007.

GOMES, C. **Validação do Método de Análise de Espectrofotometria de Absorção Atômica/Emissão de Chama para Determinação de Minerais na Fermentação de Medronho (Arbustusunedo L.)**.2006. 119 f. Tese (Mestrado em Qualidade em Análises Especialização em Análises de Água) – Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade do Algarve, Portugal, 2006.

HANSEN, C. et al. Elevated antimony concentrations in comercial juices. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 4, p. 822-824, 2010.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Análise do Consumo Alimentar Pessoal no Brasil**. Brasil, 2009. 150 p.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**, Rio de Janeiro, 2011. 20 p.

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR. **Optimização de condições de pasteurização na indústria de derivados de tomate**, Portugal, 2014. 77 p.

ITAL e CETEA. **Brasil Pack Trends**. São Paulo, 2012. 231 p.

KLEIN, C. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals**.4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.

LAYRARGUES, P. P. O cinismo da reciclagem: o significado ideológico da reciclagem da lata de alumínio e suas implicações para a educação ambiental. **Educação ambiental: repensando o espaço da cidadania**. São Paulo: Cortez, p. 179-220, 2002.

MACAROVSHA, G. T. **Determinação de Elementos Metálicos em Nutrição Enteral**. 2011. 96 f. Tese (Doutorado em Ciências) -Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas,2011.

MATSON, J. **Encalhados no Deserto Alimentar**. Scientific American, 2012, 82 p.

MELO, C.A. et al. Investigação da concentração de antimônio em águas minerais engarrafadas em polietileno tereftalato (PET). In: 32a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 2009, Fortaleza. **Lista completa de Trabalhos**. São Paulo: UNESP, 2009. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T0052-1.pdf>>. Acessoem: 29 out. 2014.

NESTLE, M. **Safe food: Bacteria, biotechnology, and bioterrorism**. 1. ed. Los Angeles: UniversityofCalifornia Press, 2003.

NEVES, F. L. Reciclagem de embalagens cartonadas Tetra Pak. **O Papel**, v. 61, n. 2, p. 38-41, 1999.

NIEKRASZEWICZ, L. A. B.**Embalagens metálicas e alimentos: o caso do atum enlatado**.2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

OMS. **Elementos Traço na Nutrição e Saúde Humanas**. 1. ed. Brasil: Roca, 1998.

PAIXÃO, S.; **Estudo do risco relacionado à ingestão de sódio por alunos do 7º 8º e 9º ano do ensino fundamental da escola municipal meninos de Deus, nova Iguaçu RJ**. 2011. 95 F. Tese (Mestrado Profissional em Vigilância Sanitária) – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2011.

PATACA, L. C. M.,et al. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 579, abr. 2005.

POLETTI, J. **Quantificação de Elementos-Traço em Arroz**. 2012. 38 f. Monografia (Bacharel em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

QUINTAES, K. D., et al. Migração de minerais de panelas brasileiras de aço inoxidável, ferro fundido e pedra-sabão (esteatito) para preparações culinárias. **ArchLatinoamNutr**, Campinas, v. 56, n.3, p. 275-281, 2006.

RAMOS, M. **Determinação dos Teores de Metais Pesados Em Plantas Típicas dos Mangues do Rio Cubatão, SP**. 2005. 39 f. Tese (Mestrado em Saúde Pública) - Universidade Católica de Santos, São Paulo, 2005.

RAPTOPOULOU, K. G. et al. Study of the migration phenomena of specific metals in canned tomato paste before and after opening. Validation of a new quality indicator for opened cans. **Food and Chemical Toxicology**, v. 69, p. 25-31, 2014.

ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S., PAOLI M. A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, v.19, n.2, p.121-132, 2009.

ROUGEMONT, A. J. Alimentos seguros–necessidade ou barreira comercial. **PerspectivasOnLine**, Campos dos Goytacazes, v.1, n.2, p.62-70, 2007.

SALLES-FILHO, S. L. M., PAULINO, S. R., CARVALHO, S. M. P. Reorganização em Instituições Públicas de Pesquisa: EMBRAPA e Fiocruz. **Caderno de Ciência e Tecnologia**, Brasília, v.18, n. 3, p. 11-38, set./dez. 2001.

SANTOS, L. M. G. **Avaliação e Otimização de metodologia de determinação do arsênio total, As (III) e As (V) e, amostras de água e alimentos e a relevância dos riscos por ingestão**. 2004. 118 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2004.

SARON, E. **Legislação de embalagens: perigos que possam migrar para os alimentos**. Seminário de Legislação em Alimentos e Bebidas. 2008.

SBRT e TECPAR. **Embalagens para Produtos Alimentícios**. Paraná, 2011. 21 p.
SHIMAMOTO, G. G. et al. Quantification of antimony in Brazilian polyethylene terephthalate (PET) bottles by X-ray fluorescence and chemometric evaluation to verify the presence of recycled pet through iron content. **Química Nova**, Campinas, v. 34, n. 8, p. 1389-1393, junho 2011.

SOARES, E. P. **Estudo do método radiométrico para avaliação da migração de elementos de embalagens plásticas para o seu conteúdo**. 2008. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SOARES, E. P. et al. Caracterização de polímeros e determinação de constituintes inorgânicos em embalagens plásticas metalizadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 206-212, 2002.

SUNDAR, S., CHAKRAVARTY, J. Antimony Toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, India, v. 7, n. 12, p. 4267-4277, 2010.

TAVARES, A. D. **Determinação de Cádmio e Chumbo em Alimentos e Bebidas Industrializados por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica**. 2008. 98 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2008.

THERMO ELEMENTAL. **AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elemental overview of elemental analysis**. Reino Unido, 2001. 20 p. Disponível em: <www.thermoelemental.com>. Acesso em: maio 2014.

UNESP. **Embalagens para alimentos**, São Paulo, 2013. 198 p.

UNIÃO EUROPEIA. Regulamento (CE) n° 1881 de 19 de dezembro de 2006. **Jornal Oficial da União Europeia**.

UNICAMP. **Embalagens Celulósicas**, São Paulo, 2005. 22 p.

URBANO, M. A. et al. Determinação de metais classificados como de importância toxicológica no molusco bivalve *Anadara notabilis* (Röding, 1798): Encontrado em Galinhos, Rio Grande do Norte, Brasil. **Acta Toxicológica Argentina**, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, v. 18, n. 2, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S185137432010000200003&lng=es&nrm=iso>. Acesso em: outubro 2013.

WALTER, P., SANDSTROM, B. Role of Trace Elements for Health Promotion and Disease Prevention. **Copenhagen, Dinamarca: Karger Medical, 1996.**

APÊNDICEA – Resultado de todos os elementos analisados nas embalagens por FRX.

Embalagem	Análito	Elementos																									
		As	Cd	Pb	Cr	Ni	Sb	Sn	Fe	Cu*	Zn	Se	Ag	Pd	Ba	Pt	Au	Hg	Br	Al	Mo	Co	Ti	V	Mn		
Plástica	Média ± DP (ppm)	<LD	<LD	<LD	155 ± 23	<LD	<LD	<LD	881 ± 17	63 ± 31	72 ± 9	<LD	-	1190 ± 324	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1813 ± 22	48 ± 3	-	
	Média ± DP (%)	<LD	<LD	<LD	0,05 ± 0,01	<LD	<LD	<LD	1,32 ± 0,0005	98 ± 0,75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,43 ± 0,05	0,052 ± 0,007	<LD	0,19 ± 0,016
Celulósica	Média ± DP (ppm)	<LD	<LD	<LD	74 ± 4	<LD	<LD	<LD	420 ± 26	46 ± 17	<LD	<LD	-	720 ± 91	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	46 ± 8	8,8 ± 0,9	-	
	Média ± DP (%)	<LD	0	<LD	<LOD	<LD	<LD	<LD	0,059 ± 0,008	<LD	0,002 ± 0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Vidro	Média ± DP (%)	-	<LD	0	<LOD	<LD	<LD	<LD	0,059 ± 0,008	<LD	0,002 ± 0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

*Apenas a parte de pigmento verde detectou presença de cobre: _____

APÊNDICE B – Resultados dos testes estatísticos.

Elemento	ANOVA		TESTE T	
	p-valor	conclusão	p-valor	conclusão
Arsênio	0,5487	p>0,05	0,4805	p>0,05
Cádmio	0,2306	p>0,05	0,1098	p>0,05
Chumbo	0,0626	p>0,05	0,0225	p<0,05
Cromo	0,2076	p>0,05	0,2131	p>0,05
Níquel	0,0005	p<0,05	0,1480	p>0,05
Estanho	0,0002	p<0,05	0,1342	p>0,05

Elemento	ANOVA		TESTE T	
	F calculado	F crítico	t calculado	t crítico
Arsênio	0,7572	4,0662	1,0633	12,7062
Cádmio	1,6482	3,4903	5,7390	12,7062
Chumbo	3,2747	3,5874	28,292	12,7062
Cromo	1,6978	3,2389	2,8751	12,7062
Níquel	12,957	3,4903	4,2234	12,7062
Estanho	18,164	3,7083	4,6725	12,7062