

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

Carolina Duque Magalhães

**VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO ALUMÍNIO EM
BISCOITOS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ANÁLISE DE ROTULAGEM**

Rio de Janeiro

2021

Carolina Duque Magalhães

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO ALUMÍNIO EM
BISCOITOS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ANÁLISE DE ROTULAGEM

Monografia apresentada ao Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito para a obtenção do título de Especialista por ter concluído o Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços.

Orientadora: Dra. Lísia Maria Gobbo dos Santos

Coorientador: Me. Santos Alves Vicentini Neto

Rio de Janeiro

2021

Catálogo na Fonte

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Biblioteca

Magalhães, Carolina Duque

Validação de metodologia para determinação alumínio em biscoitos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e análise de rotulagem.. / Carolina Duque Magalhães. - Rio de Janeiro: INCQS/FIOCRUZ, 2021.

51 f. : il. ; fig. ; graf. ; tab.

Monografia (Programa de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços) - Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2021.

Tutora: Lísia Maria Gobbo dos Santos.
Preceptor: Santos Alves Vicentini Neto.

Bibliografia: Inclui Bibliografias.

1. ICP OES. 2. Alumínio. 3. Biscoitos. I. Título.

VALIDATION OF METHODOLOGY FOR DETERMINING ALUMINIUM IN COOKIES BY OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA AND LABELING ANALYSIS

Carolina Duque Magalhães

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO ALUMÍNIO EM
BISCOITOS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ANÁLISE DE ROTULAGEM

Monografia apresentada ao Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços do Programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária, do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, da Fundação Oswaldo Cruz, como requisito para a obtenção do título de Especialista por ter concluído o Curso de Residência Multiprofissional em Saúde na Área de Vigilância Sanitária com Ênfase na Qualidade de Produtos, Ambientes e Serviços.

Aprovado em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Lucia Helena Pinto Bastos
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Me. Mararlene Ulberg Pereira
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Dra. Rosane Gomes Alves Lopes
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Dra. Lísia Maria Gobbo dos Santos - Tutora
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Me. Santos Alves Vicentini Neto - Preceptor
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Dedico este trabalho a toda minha família,
ao meu amado noivo e a todos que
contribuíram em minha evolução durante
o curso de Residência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus todo poderoso, a mãe Nossa Senhora e ao seu amado filho Jesus Cristo. A eles tenho eterna gratidão pela vida, pelas oportunidades que me foram dadas até o momento e já agradeço antecipadamente por aquelas que ainda estão por vir.

Agradeço a minha Mãe Dulcinéa, sempre carinhosa, atenciosa e que esteve comigo sempre, em pensamento, pessoalmente com toda paciência e muito amor.

Agradeço ao meu pai de coração Wilson, que esteve ao meu lado em muitos momentos importantes sempre me dando força e confiando em meu potencial.

Agradeço ao meu amado noivo Thales pela compreensão, companheirismo e amor sempre demonstrados. E por estar ao meu lado em todos os momentos.

Agradeço aos meus sogros Tania e Taurino que acompanharam todo meu crescimento durante esse período, sempre compreensivos e dispostos a ajudar.

Sou grata a todos da minha grande família que estiveram de alguma forma ao meu lado, com uma mensagem de motivação, um abraço e um sorriso que me fortaleceram.

Sou muito grata aos meus orientadores, Dra. Lísia Maria Gobbo dos Santos e M.S. Santos Alves Vicentini Neto, pela amizade, paciência e apoio durante todo meu curso de Residência.

A todos do Setor de Elementos Inorgânicos do Departamento de Química INCQS/Fiocruz, pelo companheirismo.

Gratidão especial a Dra. Cristiane Barata que além de ser uma ótima professora e pesquisadora esteve comigo em muitos momentos e me motivou a acreditar em meu trabalho.

Ao INCQS e à Pós Graduação em Vigilância Sanitária pela oportunidade de desenvolver o trabalho.

Aos colegas de turma do Curso de Residência, pelas amizades que construímos nestes dois anos.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram com a minha formação.

Se aprendesse qualquer coisa,
necessitaria aprender mais e nunca ficaria
satisfeito.

(Vidas Secas – Graciliano Ramos)

RESUMO

A população está exposta a contaminantes inorgânicos, dentre eles o alumínio (Al). Este elemento está amplamente disponível no cotidiano da população, pois ocorre naturalmente no ambiente e é muito utilizado como componente de aditivos alimentares. Estudos recentes identificaram teores elevados de Al em alimentos consumidos pelo público infantil, como fórmulas infantis, farinha de trigo e produtos à base de trigo, o que desperta uma maior preocupação, devido a esta população ser mais susceptível. Além disso, o Al tem a capacidade de se acumular na mucosa intestinal e afetar o desenvolvimento cerebral. O objetivo do presente estudo foi determinar a ocorrência de alumínio em biscoitos doces com e sem recheio e biscoitos água e sal por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Todas as amostras foram coletadas pelos órgãos de Vigilância Sanitária municipais como parte do Programa de Monitoramento de Aditivos e Contaminantes (PROMAC) e encaminhadas para o Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) durante o período de setembro de 2020 a janeiro de 2021. As amostras foram submetidas ao processo de digestão ácida em micro-ondas e os teores de alumínio determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Das amostras analisadas, 100% apresentaram a presença de alumínio, sendo encontrados teores maiores em biscoitos doces recheados que contêm cacau em sua composição. A mediana dos teores de Al encontrados para biscoitos doces sem recheio, biscoitos recheados e biscoitos salgados água e sal foram respectivamente, $5,8 \text{ mg kg}^{-1}$, $12,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e $9,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Os resultados obtidos neste estudo, embora a RDC nº383/1999 (100mg/100g), revelaram a presença de Al nos biscoitos analisados, podendo ser oriundo da contaminação ambiental ou do processo de produção, uma vez que não são observados nos rótulos dos produtos a adição de aditivos a base de Al. No entanto, não é possível concluir se as concentrações encontradas são adequadas ou não, pois a RDC nº285/2019 não estabelece um limite máximo permitido de Al, apenas proíbe o uso de aditivos que contém este elemento.

Palavras-chave: ICP OES. Alumínio. Biscoitos.

ABSTRACT

The population is exposed to inorganic contaminants, among them aluminum (Al). This element is widely available in the daily life of the population, as it occurs naturally in the environment and is widely used as a component of food additives. Recent studies have identified high levels of Al in foods consumed by children, such as infant formulas, wheat flour and wheat-based products, which raises greater concern, as this population is more susceptible. In addition, Al has the ability to accumulate in the intestinal mucosa and affect brain development. The aim of the present study was to determine the occurrence of aluminum in sweet cookies with and without filling and water and salt type cookies by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES). All samples were collected by the municipal Health Surveillance bodies as part of the Additives and Contaminants Monitoring Program (PROMAC) and sent to the National Institute for Quality Control in Health (INCQS) during the period from September 2020 to January 2021. The samples were subjected to the acid digestion process in microwaves and the aluminum levels determined by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES). Of the samples analyzed, 100% showed the presence of aluminum, with higher levels being found in sweet filled cookies that contain cocoa in their composition. The median of Al levels found for sweet cookies without filling, filled cookies and salt and water crackers were 5.8 mg kg⁻¹, 12.2 mg kg⁻¹ and 9.6 mg kg⁻¹, respectively. The results obtained in this study, although the RDC No. 383/1999 (100mg / 100g), revealed the presence of Al in the analyzed cookies, which may come from environmental contamination or from the production process, since they are not observed on the labels of the products the addition of additives based on Al. However, it is not possible to conclude whether the concentrations found are adequate or not, as RDC No. 285/2019 does not establish an allowed maximum limit of Al, it only prohibits the use of additives that contain this element.

Keywords: ICP OES. Aluminium. Cookies.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Gráfico da curva analítica de alumínio e curva adição padrão (biscoito doce maisena) com as respectivas equações lineares	33
Figura 2 – Faixa linear de trabalho da curva analítica, gráfico de resíduos, estatísticas da regressão, ANOVA da regressão e teste de desvio de linearidade (APÊNDICE	35
Figura 3 – Divisão de amostras de biscoitos (n=27) recebidas no âmbito do PROMAC para análise de Alumínio.....	36
Figura 4 – Divisão de amostras de biscoitos doces recheados (n=14) recebidas no âmbito do PROMAC para análise de Alumínio.....	36
Quadro 1 - Exemplos de exposição - contato externo e dietético com o Alumínio....	16
Quadro 2 - Lista de aditivos a base de alumínio, quantidade e uso permitidos até maio de 2019.....	19
Quadro 3 - Distribuição e categorização de amostras de biscoitos doces sem recheios recebidas no INCQS para análise do teor de alumínio no âmbito do PROMAC de setembro a janeiro de 2021 (n=8)	25
Quadro 4 - Distribuição e categorização de amostras de biscoitos doces com recheio recebidas no INCQS para análise do teor de alumínio no âmbito do PROMAC de setembro a janeiro de 2021 (n=14)	26
Quadro 5 - Distribuição e categorização de amostras de biscoitos salgados do tipo água e sal recebidas no INCQS para análise do teor de alumínio no âmbito do PROMAC de setembro a janeiro de 2021 (n=5)	27
Quadro 6 – Faixa de concentração de alumínio em gêneros alimentícios	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais para a determinação de Al por ICP OES.....	28
Tabela 2 – Intensidades do branco, LD e LQ de Al para análise de biscoitos por ICP OES.....	34
Tabela 3 – Exatidão e precisão do método usando MRC Nist 1568b, desvio padrão relativo (n =7)	35
Tabela 4 – Concentrações de Al encontradas nas análises realizadas nas amostras de biscoitos coletadas no âmbito do PROMAC.....	37

LISTA DE SIGLAS

ABIMAPI	Associação Brasileira de Indústria de Biscoitos, Massas alimentícias e Pães & Bolos industrializados
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CCCA	Comitê do Codex Alimentarius sobre Aditivos Alimentares (do inglês Codex Committee on Contaminants in Foods)
DP	Desvio Padrão
DPR	Desvio Padrão Relativo
F ASS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
INCQS	Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde
INS	Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares (do inglês International Numbering System)
JECFA	Comitê Conjunto FAO/OMS de Especialistas em Aditivos Alimentares (do inglês <i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i>)
LMP	Limite Máximo Permitido
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MRC	Material de Referência Certificado
POP	Procedimento Operacional Padronizado
PROMAC	Programa de Monitoramento de Aditivos e Contaminantes
PTWI	Ingestão semanal tolerável provisória (do inglês <i>Provisional Tolerable Weekly Intake</i>)
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SEI/DQ	Setor de Elementos Inorgânicos/Departamento de Química
WHO	Organização Mundial da Saúde (do inglês <i>World Health Organization</i>)
VISA	Vigilância Sanitária
VISAS	Vigilâncias Sanitárias

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Exposição ao Alumínio (Al)	14
1.2 Vigilância Sanitária	16
1.2.1 Legislações e limites para Alumínio	18
1.2.2 Determinação de elementos inorgânicos	21
1.3 Validação da metodologia	21
1.4 Justificativa	23
2 OBJETIVO	24
2.1 Objetivo geral	24
2.2 Objetivos específicos	24
3 METODOLOGIA	25
3.1 Amostras utilizadas para o estudo	25
3.1.1 Procedimento analítico	27
3.1.2 Equipamentos, materiais e reagentes	27
3.1.3 Procedimento de preparo das amostras	28
3.1.4 Preparo de soluções	28
3.1.5 Limpeza de vidraria	29
3.1.6 Descarte de resíduos	29
3.2 Avaliação estatística	29
3.3 Parâmetros de validação	30
3.3.1 Seletividade.....	30
3.3.2 Linearidade / Faixa de trabalho / Faixa linear de trabalho / sensibilidade	30
3.3.3 Limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ)	31
3.3.4 Exatidão e Precisão	31
3.4 Análise de rotulagem	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Validação da metodologia	33
4.1.1 Seletividade.....	33
4.1.2 Limite de Detecção e Quantificação	33
4.1.3 Linearidade e Faixa de Trabalho	34
4.1.4 Exatidão e Precisão	35
4.2 Determinação de Al em biscoitos	36

4.3 Análise da rotulagem	42
5 CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	44
APÊNDICE A – “PLANILHA DE AVALIAÇÃO DE PREMISSAS – ALUMÍNIO”	50

1 INTRODUÇÃO

Os biscoitos ou bolachas são definidos em documento oficial publicado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como produtos obtidos a partir da mistura de farinha (s), amido (s) e/ou fécula (s) com outros ingredientes, submetidos a processos de amassamento e cocção, fermentados ou não. Além disso, eles podem apresentar cobertura, recheio, formato e textura diversos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2005). Existem biscoitos do tipo caseiro e do tipo industrializado, os caseiros são feitos de forma artesanal sem processo industrial e utilizam produtos naturais, sem os conservantes, corantes e outros aditivos alimentares utilizados nos biscoitos industrializados (SEBRAE, 2008).

Atualmente, o biscoito pode ser considerado uma das categorias de alimentos mais consumidas nas casas dos brasileiros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE BISCOITOS, MASSAS ALIMENTÍCIAS E PÃES & BOLOS INDUSTRIALIZADOS, 2020). Segundo dados do anuário de 2020 da Associação Brasileira de Indústria de Biscoitos, Massas Alimentícias e Pães & Bolos industrializados (ABIMAPI), a categoria de biscoitos faturou aproximadamente R \$18,7 bilhões em 2019. Comparando esse faturamento com o orçamento de um Estado brasileiro como o Amazonas, esse valor é tudo que o governo local teve à disposição para gastar em 2020 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE BISCOITOS, MASSAS ALIMENTÍCIAS E PÃES & BOLOS INDUSTRIALIZADOS, 2020).

Analisando o histórico recente, o setor dos biscoitos teve queda no faturamento em 2018, mas voltou a crescer em 2019 e superou os números de 2017, com vendas de quase 1,5 milhão de toneladas deste produto em 2019 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE BISCOITOS, MASSAS ALIMENTÍCIAS E PÃES & BOLOS INDUSTRIALIZADOS, 2020). Além disso, no ano de 2019 a presença dos biscoitos em lares brasileiros chegou a 99,6% e os biscoitos mais vendidos foram os biscoitos recheados doces contando com 363 mil toneladas e os biscoitos água e sal com 312 mil toneladas vendidas. O consumo médio em 2019 foi cerca de 7kg/habitante, considerando uma população brasileira de 210.147.125 habitantes (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE BISCOITOS, MASSAS ALIMENTÍCIAS E PÃES & BOLOS INDUSTRIALIZADOS, 2020).

A literatura científica relata a presença de elementos químicos presentes na natureza que podem ser acumulativos e tóxicos, como alguns elementos inorgânicos. É o caso dos contaminantes inorgânicos como arsênio, cádmio e chumbo, que podem estar presentes em produtos alimentícios em função da contaminação do ar, do solo e da água. Além disso, outros elementos podem ser adicionados intencionalmente ou podem ser encontrados em função, também, do processo de produção, como é o caso do alumínio que pode ser adicionado como aditivo intencional em produtos alimentícios como sucos de frutas, vinho, cerveja ou pode ser oriundo dos utensílios utilizados no processo fabril (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2016; ZHAO *et al.*, 2013; TOMLJENOVIC, 2011; MA *et al.*, 2016; SAIYED; YOKEL, 2005; NEELAM; KALADHAR, 1999; ABERCROMBIE; FOWLER, 1997; ABAL, 2019; IFAR, 2008; STAHL; TASCHAN; BRUNN, 2011).

1.1 Exposição ao Alumínio (Al)

O Al está livremente disponível no cotidiano da população pelo simples fato de ocorrer naturalmente no ambiente e corresponder a 8% da crosta terrestre, em peso, e assim ser considerado o terceiro elemento mais abundante e o primeiro entre os pertencentes ao grupo dos metais. O Al metálico possui uma reatividade elevada e por isso, é mais comumente encontrado em combinação com o oxigênio para formar seu principal minério, a bauxita, bem como na forma de silicatos, óxidos, hidróxidos ou ainda, combinado com outros elementos como o sódio e o flúor (HARDISSON; REVERT; GONZÁLEZ-WELLER; GUTIÉRREZ *et al.*, 2017). Este elemento também é componente natural da água potável, alimentos e faz parte de aditivos alimentares de sais de alumínio. (COZZOLINO, 2005; BRATAKOS *et al.*, 2012; SATO *et al.*, 2014; AL ZUBAIDY *et al.*, 2011; IEGGLI *et al.*, 2011; NANDA *et al.*, 2014).

A exposição ao Al que a população está sendo submetida é uma preocupação mundial, visto que as vias normais de entrada de Al no corpo humano são os pulmões por inalação, a pele pelo uso de cosméticos e, principalmente, através do trato gastrointestinal pela ingestão de alimentos e administração de medicamentos (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2016). Os desfechos

relacionados a intoxicação crônica pelo Al são a anemia, o comprometimento da formação óssea e os efeitos neurotóxicos, como a Doença de Alzheimer (DA) (FLATEN, 2001; BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG, 2007).

Existe a hipótese de que o Al pode ter um papel na etiologia e patogênese da DA, mas se ele é capaz de causar a doença, ainda não há uma causalidade definida e está em discussão, sendo necessário mais estudos sobre os efeitos toxicológicos em humanos. Alguns estudos relatam presença de Al em pacientes com DA falecidos e outros artigos, no entanto, não conseguiram encontrar indicações definitivas que sustentem a hipótese de que o Al desempenha um papel causador da DA ou causa alterações patológicas *in vivo* nas espécies estudadas (FLATEN, 2001; RICKENBACHER, 1984; EFSA, 2008; BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG, 2007).

Assim como observado em vários xenobióticos, a toxicidade do Al depende do grau de exposição e da solubilidade de seus compostos, visto que tende a acumular-se no cérebro, ossos, rins e fígado (BONDY, 2014).

Devido à baixa biodisponibilidade do Al, acreditou-se por longos anos que este metal não causaria ameaça à saúde de humanos. Porém, em 1970, Berlyne e colaboradores relataram que houve um aumento das concentrações de alumínio no soro de pessoas com danos renais (BERLYNE, G.M. *et al.*, 1970). Na mesma década, as preocupações sobre o aumento da ingestão oral de alumínio foram aumentadas em virtude de achados que estabeleciam uma conexão entre doenças neurológicas de pacientes em diálise e um aumento da ingestão de alumínio no organismo (ALFREY, A.C. *et al.*, 1976). Além disso, um estudo mais recente elaborado por Correia e colaboradores (2011) observou que na tilápia do Nilo fêmea (*Oreochromis niloticus*) o Al agiu como um disruptor endócrino (CORREIA *et al.*, 2011).

Os alimentos são a principal fonte de exposição por via oral ao alumínio, pelo qual a fonte pode ser considerada primária ou secundária. A primária seria o conteúdo natural dos alimentos, devido à presença deste elemento no solo onde os produtos hortifrutigranjeiros são cultivados, logo a contaminação é inevitável. A secundária é a que ocorre quando o Al entra em contato com alimentos através de aditivos alimentares incorporados, bem como medicamentos veterinários e fertilizantes (STAHL; TASCHAN; BRUNN, 2011). No Quadro 1 podem ser observados alguns exemplos de exposição ao alumínio.

Quadro 1 - Exemplos de exposição - contato externo e dietético com o Alumínio

Exemplos de contato externo	Exemplos de contato dietético
Materiais de construção, incluindo ligas (por exemplo, construção de veículos, aeroespacial, malas, fachadas, construção de tendas);	Embalagens e recipientes (bebidas e latas de alimentos, potes de café, talheres e pratos, cápsulas de café, papel alumínio doméstico);
Eletrotecnologia, incluindo lupas (por exemplo, condutores elétricos);	Nanopartículas em protetores solares;
Combustível para foguetes de combustível sólido (até 30% Al) e pirotecnia;	Gêneros alimentícios; aditivos alimentares (por exemplo, como corantes ou estabilizadores)
Pigmentos para tintas (por exemplo, tintas de bronze "prateadas");	Pasta de dente (por exemplo, AlF_3 (fluoreto de alumínio): prevenção de cáries);
Joias e adornos.	Medicamentos; adjuvante da vacina - (aumenta a reação imunológica)
	Cosméticos (por exemplo, desodorantes-antitranspirantes)

Fonte: Adaptada de STAHL; FALK; TASCHAN *et al.*, 2017.

Os alimentos tanto de origem vegetal quanto animal apresentam este conteúdo inevitável de Al. Nas plantas, o alumínio é oriundo da parcela que está presente no solo e na água. Certas plantas absorvem mais alumínio do que outras, dentre elas estão, preferencialmente, os arbustos de chá, vegetais e certas frutas subtropicais (PENNINGTON, 1988), bem como plantas de especiarias (LÓPEZ FF *et al.*, 2000). Vale ressaltar ainda, que as plantas que crescem em solo ácido acumulam maiores quantidades de alumínio (PENNINGTON, 1988).

A concentração de alumínio natural em alimentos de origem animal, como os lácteos, por exemplo, pode ser uma indicação de teores de alumínio na alimentação animal e da capacidade dos órgãos e tecidos de acumular este metal (EFSA, 2008; PENNINGTON, 1988). Em alimentos processados, o Al pode ser oriundo de aditivos alimentares, bem como através da migração deste elemento que está presente nos materiais que entram em contato com o alimento (BMG, 2014).

1.2 Vigilância Sanitária

Considerando o papel da Vigilância Sanitária (Visa) de elaborar medidas que reduzam, eliminem ou previnam os riscos à saúde individual e coletiva. Ela possui função fundamental na defesa da saúde da coletividade, pois participa do controle de bens de consumo de forma direta ou indireta, que se relacionem com a saúde, fiscalizando todas as etapas do processo de produção até o consumo, assim como o

controle da prestação de serviços que se relacionam direta ou indiretamente com a saúde (BRASIL, 1999; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2002).

No Brasil, existe o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) com componentes a nível federal, compreendendo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) e o Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS), sendo este último vinculado à Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) de forma administrativa e à Anvisa tecnicamente.

No nível estadual, cabe ao Governo a supervisão e a coordenação das ações de vigilância no âmbito do estado. Já em âmbito municipal cabe a execução de tudo o que é regulado, normatizado e planejado, ou seja, deve executar as normas publicadas a nível estadual e federal, bem como realizar o serviço de inspeção sanitária. Contudo, o município também possui autonomia de elaborar, quando necessário, suas próprias normas, objetivando atender demandas locais (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2002; O'DWYER *et al.*, 2010).

Partindo do princípio da Visa de zelar pela saúde da população, a observação e o monitoramento continuados de produtos e serviços é essencial, a fim de que sejam oferecidos produtos e serviços seguros e de qualidade (BRASIL, 1999; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2002).

Com o objetivo de obter a melhoria da qualidade dos alimentos ofertados no país, bem como guiar a atuação da Anvisa e dos demais entes do SNVS, alguns programas nacionais de monitoramento foram criados. Tais programas são coordenados pela Anvisa e executados em parceria com as vigilâncias sanitárias (visas) estaduais, distrital e municipais, e com os Laboratórios Centrais de Saúde Pública e com o INCQS. Um exemplo é o Programa de monitoramento de aditivos e contaminantes (PROMAC) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

O PROMAC avalia a exposição a contaminantes (metais pesados e micotoxinas), e se os padrões estabelecidos na legislação estão sendo respeitados, auxiliando em estudos de exposição e na tomada de decisão sobre a atualização dos limites máximos vigentes. Para o ano de 2019, o PROMAC realizou monitoramento de Contaminantes Inorgânicos (chumbo, arsênio, cádmio e mercúrio) e de Micotoxinas (Deoxynivalenol - DON, Ocratoxina A, Zearalenona, Aflatoxinas, Fumonisin B1+B2) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

Para que o monitoramento ocorra, os Laboratórios Centrais de Saúde Pública e o INCQS, de acordo com suas capacidades analíticas, recebem as amostras coletadas pelas visas e realizam as análises programadas (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

Além disso, monitorar novos elementos inorgânicos possibilita gerar dados ainda não estudados e guiar discussões de limites ainda não estabelecidos, como é o caso do alumínio em alimentos. Com isso, através dos programas como PROMAC que fornece evidências científicas para monitorar perigos oriundos dos alimentos é possível minimizar risco à saúde da coletividade (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

1.2.1 Legislações e limites para Alumínio

O consumo de alimentos adicionados de aditivos alimentares contendo alumínio pode trazer riscos à saúde a longo prazo, visto que segundo o Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), órgão internacional responsável pela avaliação toxicológica de aditivos alimentares e contaminantes em alimentos, associou esta exposição aos danos nos sistemas reprodutivo e nervoso, além deste xenobiótico poder se acumular no organismo humano (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2018).

Em 2011, o JECFA avaliou a toxicidade do Al e concluiu que a PTWI (Ingestão Semanal Tolerável provisória) deste metal não deveria exceder 2 mg kg^{-1} de peso corporal. Além disso, descobriu-se que os aditivos alimentares que contêm Al podem representar uma importante fonte alimentar de Al, visto que alguns grupos populacionais podem exceder a PTWI estabelecida, principalmente o público infantil que consome regularmente alimentos contendo aditivos à base de alumínio. Com isso, foi verificado que nestes casos a PTWI pode ser excedida em mais de duas vezes (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2018; FAO / OMS, 2011; ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2016).

A partir disso, o JECFA recomendou ao Comitê do Codex Alimentarius sobre Aditivos Alimentares (CCCA) uma revisão das provisões de aditivos alimentares contendo alumínio e que o estabelecimento de uma nova PTWI fosse considerada e definida (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2018).

No Brasil até maio de 2019, existiam cinco aditivos alimentares à base de alumínio autorizados para uso em diversas categorias de alimentos. No Quadro 2 podem ser observados tais aditivos alimentares, respectivas funções e em quais alimentos o uso era permitido.

Quadro 2 – Lista de aditivos a base de alumínio, quantidade e uso permitidos até maio de 2019

Aditivos a base de alumínio	INS (International Numbering System)	Utilização	Quantidade permitida
(a) alumínio inorgânico	INS 173	permitido para uso como corante de superfície em confeitos e queijos	limite quantum satis
(b) fosfato ácido de sódio e alumínio	INS 541i	permitido como fermento químico em farinhas, massas para pastéis e pizza, pães, biscoitos , bolos, tortas, doces e massas de confeitaria	limite máximo de 0,1 g de alumínio por 100 gramas
(c) silicato de sódio e alumínio	INS 554	permitido para uso como antiulectante em queijo processado ou fundido, pastilhas, sopas e caldos desidratados, molhos desidratados, condimentos preparados e preparações culinárias em quantidades	quantidades que variam de 1 g de alumínio por 100 gramas até o limite quantum satis
(d) silicato de cálcio e alumínio	INS 556	permitido para uso como antiulectante em leite em pó, molhos desidratados e sal	quantidades que variam de 1 a 2 g de alumínio por 100 gramas
(e) silicato de alumínio	INS 559	permitido para uso como antiulectante em queijo processado ou fundido e pastilhas	quantidades que variam de 1 g de alumínio por 100 gramas até o limite quantum satis

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999, 2018.

Além destes, diversos corantes são autorizados para uso em alimentos na forma de lacas de alumínio, tais como: tartrazina (INS 102), amarelo crepúsculo (INS 110), amaranto ou vermelho bordeaux S (INS 123), ponceau 4R (INS 124), eritrosina (INS 127), vermelho 40 ou allura AC (INS 129), azul patente (INS 131), indigotina

(INS 132), azul brilhante (INS 133), verde rápido (INS 143) e alumínio (INS 173). Esses corantes são quase que insolúveis em água e têm maior estabilidade a luz, pH e temperatura, melhorando a retenção da cor e conferindo uma tonalidade diferente, tornando-a adequada para determinadas aplicações técnicas (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2018).

Considerando que uma parte da legislação que autoriza o uso dos aditivos alimentares contendo alumínio está harmonizada no Mercosul, em 2017, iniciaram as discussões para revisão das condições de uso desses ingredientes na Comissão de Alimentos do Subgrupo de Trabalho 3 (SGT-3). Além disso, a Gerência-Geral de Alimentos (GGALI) vem realizando reuniões com representantes do setor produtivo de aditivos alimentares e alimentos do Brasil para identificar os atos que necessitam ser revisados para serem alinhados ao Mercosul (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2018).

Em função dos possíveis efeitos toxicológicos, o JECFA observou que é provável que o PTWI seja excedido em alguns grupos populacionais, principalmente em crianças. Dentre os alimentos que apresentam esses aditivos, pode-se citar os biscoitos e similares com e sem recheio, com e sem cobertura. Os aditivos que podem estar presentes nesta categoria de alimentos e os limites máximos foram estabelecidos na RDC N° 383, de 5 de agosto de 1999 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2018).

Os aditivos alimentares podem ser identificados pelo Sistema Internacional de Numeração de Aditivos Alimentares, e os aditivos que contém Al, citados anteriormente e que podiam ser adicionados aos biscoitos, são os identificados pelo código INS 541i (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999). Eles podiam ser adicionados como fermento químico e deveriam apresentar o limite máximo de 0,1g de Al por 100g de alimento estabelecido pela RDC N° 383, de 5 de agosto de 1999. Porém, com a publicação da RDC n° 285 de 21 de maio de 2019 ficou proibido o uso desses aditivos a base de alumínio em algumas categorias de alimentos, sendo uma das categorias, os biscoitos. O prazo de adequação para esta nova RDC foi de 1 ano a contar do dia de sua publicação (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

1.2.2 Determinação de elementos inorgânicos

A maioria dos métodos para determinação de elementos inorgânicos baseia-se no uso de técnicas espectrométricas, dentre elas estão a 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) (MONTASER, 1998).

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) é uma técnica muito utilizada para determinações multi-elementares em diferentes matrizes analíticas (PETRY, 2005). Para analisar as amostras, elas são submetidas a altas temperaturas de um plasma de argônio indutivamente acoplado. Este plasma consiste em um sistema constituído de um gás inerte, o argônio, que depois de uma descarga elétrica tem seus átomos e íons em estado excitado, a partir disso, ocorrem colisões com os átomos e íons da amostra para assim excitá-los (BOSS, 2004).

1.3 Validação da metodologia

A validação é o caminho que os laboratórios de ensaio analíticos utilizam para apresentar uma metodologia científica, demonstrando as condições em que é praticada e as características necessárias para a obtenção de resultados precisos e exatos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2017; VIM, ITEM 2.45, 2012).

É necessário validar metodologias que sejam desenvolvidas pelo laboratório, metodologias não normatizadas, metodologias normatizadas usadas com um objetivo diferente daquele para o qual foi concebida e metodologias normatizadas que tenham sofrido alguma alteração (INMETRO, 2020).

Neste trabalho, a validação da metodologia foi necessária, pois a determinação de alumínio em alimentos (biscoitos) compreende um método não normatizado no laboratório e para validar esta metodologia foram abordados os seguintes parâmetros exigidos pelos órgãos competentes:

- Seletividade;
- Linearidade/Faixa de trabalho/Faixa linear de trabalho/sensibilidade;

- Limite de detecção (LD);
- Limite de quantificação (LQ);
- Exatidão (Material de referência certificado) e
- Precisão (Repetitividade).

Abordando esses parâmetros de validação propostos pelos órgãos competentes, é possível, para o laboratório, garantir a confiabilidade das análises, demonstrando que o método é capaz de analisar um determinado elemento de forma específica, sem que interferentes influenciem na quantificação do analito (seletividade) (INMETRO, 2020; ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2002).

Assim como é capaz de gerar resultados que são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de uma determinada faixa (faixa linear de trabalho), indicando a concentração mínima que pode ser detectada e quantificada (LD e LQ), bem como a concordância e variação das concentrações utilizando material de referência certificado (exatidão e precisão) (INMETRO, 2020; ICH, 2005; EURACHEM Guide, 2014; SANTOS, 2004).

1.4 Justificativa

Recentemente, estudos já mostraram a ocorrência de Al em alimentos como legumes, doces, cereais (FILIPPINI; TANCREDI; MALAGOLI; CILLONI *et al.*, 2019) e fórmulas infantis (DE PAIVA; MILANI; MORGANO; ARISSETO-BRAGOTTO, 2019). Os resultados encontrados no estudo De Paiva e colaboradores mostrou elevados níveis de Al nas fórmulas infantis que continham soja e cacau em pó em sua composição.

O consumo elevado de produtos contendo alumínio pode produzir efeitos fisiológicos adversos já relatados anteriormente. Com isso, pode-se sugerir uma preocupação potencial para ao público infantil que é mais suscetível. A partir disso, é importante gerar dados sobre a ocorrência de Al e a publicação da RDC n° 285/2019 evidencia uma necessidade de saber sobre o assunto, visto que proíbe o uso de aditivos alimentares contendo alumínio em algumas categorias, sendo uma delas os biscoitos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

O presente trabalho é de grande relevância para a vigilância sanitária, uma vez que os biscoitos são alimentos presentes na maioria dos lares brasileiros, segundo dados do anuário 2020 da ABIMAPI, e são uma das categorias que tiveram o uso de aditivos a base alumínio proibido no país (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

Além disso, o alumínio não faz parte do PROMAC e esse tipo de análise em alimentos (biscoitos) não era uma rotina no laboratório de elementos inorgânicos (DQ/INCQS), sendo uma inovação frente ao que já é estabelecido no programa nacional e uma contribuição para o laboratório na implementação de uma nova metodologia.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente estudo foi determinar teores de alumínio em biscoitos por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Validar metodologia analítica para determinação de Al em biscoitos doces com e sem recheio e biscoitos salgados água e sal por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES);
- ✓ Determinar os teores de Al em amostras de biscoitos doces com e sem recheio e biscoitos salgados água e sal coletados pelo Programa de Monitoramento de Aditivos e Contaminantes (PROMAC);
- ✓ Avaliar a presença do alumínio a partir declaração das empresas do uso de aditivo contendo alumínio na lista de ingredientes presente na rotulagem do produto.

3 METODOLOGIA

As determinações e quantificações de alumínio total foram realizadas no Setor de Elementos Inorgânicos do Departamento de Química (SEI/DQ) do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ).

3.1 Amostras utilizadas para o estudo

Um total de 27 amostras referentes a 15 marcas diferentes de biscoitos foram coletadas pelos Órgãos de Vigilância Sanitária de 2 regiões do Brasil, como parte do Programa de Monitoramento de Aditivos e Contaminantes (PROMAC). As coletas foram realizadas no período de setembro de 2020 a janeiro de 2021, sendo: 18 amostras na região sudeste, na cidade do Rio de Janeiro (12), no município de Niterói (6) e Minas Gerais (1); 8 amostras na região centro-oeste, coletadas no Mato Grosso do Sul.

As amostras foram recebidas no INCQS para análise e foram divididas em categorias de acordo com as características dos produtos, tais como: biscoitos doces com e sem recheio e biscoitos salgados água e sal; dentro dos doces sem recheio divididos em tradicional (T1-T7) e light (TL); dentro dos doces recheados divididos entre os tipos de recheios como pode ser observado nos quadros 3, 4 e 5.

Quadro 3 – Distribuição e categorização de amostras de biscoitos doces sem recheios recebidas no INCQS para análise do teor de alumínio no âmbito do PROMAC de setembro a janeiro de 2021 (n=8)

	Amostras	Marca	Quantidade	Local de coleta
T1	TRADICIONAL	MARCA 1	1	Niterói
T2	TRADICIONAL	MARCA 2	1	Rio de Janeiro
T3	TRADICIONAL	MARCA 3	1	Rio de Janeiro
T4	TRADICIONAL	MARCA 4	1	Niterói
T5	TRADICIONAL	MARCA 5	1	Mato Grosso do Sul
T7	TRADICIONAL	MARCA 6	1	Mato Grosso do Sul
TL	LIGHT	MARCA 7	1	Rio de Janeiro

TOTAL 8

Legenda: Biscoitos sem recheios do tipo maisena tradicional (T1, T2, T3, T4, T5, T6 e T7); Biscoito sem recheios do tipo maisena light (TL).

Fonte: Do autor, 2020.

Quadro 4 – Distribuição e categorização de amostras de biscoitos doces com recheio recebidas no INCQS para análise do teor de alumínio no âmbito do PROMAC de setembro a janeiro de 2021 (n=14)

Amostras	Recheios	Marca	Quantidade	Local de coleta
M1	RECHEIO SABOR MORANGO	MARCA 8	1	Niterói
M2	RECHEIO MILKSHAKE DE MORANGO	MARCA 9	1	Rio de Janeiro
M3	RECHEIO SABOR MORANGO	MARCA 5	1	Mato Grosso do Sul
M4	RECHEIO SABOR MORANGO	MARCA 10	1	Rio de Janeiro
C1	RECHEIO DUPLO CHOCOLATE	MARCA 4	1	Mato Grosso do Sul
C2	RECHEADO SABOR CHOCOLATE	MARCA 11	1	Niterói
C3	RECHEADO SABOR CHOCOLATE	MARCA 4	1	Rio de Janeiro
LC1	SABOR LEITE C/ CHOCOLATE TIPO SUIÇO	MARCA 3	1	Niterói
LC2	SABOR LEITE C/ CHOCOLATE TIPO SUIÇO	MARCA 12	1	Niterói
CB1	Chocolate c/RECHEIO SABOR BAUNILHA	MARCA 7	1	Rio de Janeiro
CB2	Chocolate c/RECHEIO SABOR BAUNILHA	MARCA 13	1	Rio de Janeiro
G1	GOIABA	MARCA 4	1	Rio de Janeiro
G2	GOIABA	MARCA 8	1	Rio de Janeiro
L1	RECHEIO SABOR LIMÃO	MARCA 10	1	Rio de Janeiro
TOTAL			14	

Legenda: Biscoitos com recheio sabor morango (M1, M2, M3 e M4); Biscoitos com recheios sabor leite com chocolate (LC1 e LC2); Biscoitos de chocolate e recheio de baunilha (CB1 e CB2); Biscoitos com recheio de goiaba (G1 e G2); Biscoito com recheio de limão (L1).

Fonte: Do autor, 2020.

Quadro 5 – Distribuição e categorização de amostras de biscoitos salgados do tipo água e sal recebidas no INCQS para análise do teor de alumínio no âmbito do PROMAC de setembro a janeiro de 2021 (n=5)

Amostras	Recheios	Marca	Quantidade	Local de coleta
AS1	ÁGUA E SAL	MARCA 14	1	Rio de Janeiro
AS2	ÁGUA E SAL	MARCA 15	1	Minas Gerais
AS3	ÁGUA E SAL	MARCA 6	1	Mato Grosso do Sul
AS4	ÁGUA E SAL	MARCA 4	1	Mato Grosso do Sul
AS5	ÁGUA E SAL	MARCA 6	1	Mato Grosso do Sul
		TOTAL	5	

Legenda: Biscoitos do tipo água e sal (AS1, AS2, AS3, AS4 e AS5).

Fonte: Do autor, 2020.

3.1.1 Procedimento analítico

Para execução de todo o procedimento prático laboratorial, os seguintes materiais e equipamentos foram utilizados.

3.1.2 Equipamentos, materiais e reagentes

- Tubos de polipropileno de fundo cônico de 15 e 50 mL;
- Micropipetas automáticas;
- Balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo AG204, com leitura de 4 casas decimais;
- Ponteiros variadas (10 – 5.000 µL);
- ICP OES da marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 8300;
- *Software* WinLab32;
- Micro-ondas da marca Berghof, modelo Speed Wave Four;
- Micro-ondas da marca Perkin Elmer, modelo TITAN;
- Ácido nítrico 65% P.A. Merck;
- Água deionizada;
- Solução padrão de Alumínio 1000 mg.L⁻¹ MERCK;
- Material de Referência Certificado (MRC) NIST 1568b – Rice flour.

Os parâmetros operacionais usados no ICP OES foram demonstrados na tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais para a determinação de Al por ICP OES

ICP-OES	Condições Experimentais
Potência de radiofrequência	1.400 W
Fluxo no nebulizador	0,5 Lmin ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	0,2 Lmin ⁻¹
Fluxo de argônio (plasma)	15,0 Lmin ⁻¹
Sinal Mensurado	área
Leituras por replicata	3
Vazão da bomba peristáltica	1,5 mL/min
Pressão do gás de argônio	100psi
Plano de Visão	Axial
Alumínio (Al)	396,153 nm

Fonte: Do próprio autor, 2020.

3.1.3 Procedimento de preparo das amostras

Todo o procedimento foi realizado segundo POP INCQS 65.3120.159. As amostras foram homogeneizadas, moídas em um triturador e armazenadas em recipientes apropriados. Para determinação de Al foi pesado aproximadamente 0,5g de cada amostra em duplicata. As amostras foram transferidas para tubos de teflon e adicionadas de 2 mL de água deionizada (Millipore, Brasil), 3 mL de ácido nítrico 65% (p/v) (Merck, Alemanha), em seguida as amostras foram digeridas em sistema fechado de alta pressão, micro-ondas e, após resfriamento as amostras foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL (SANTOS *et al.*, 2017).

3.1.4 Preparo de soluções

- **Solução Intermediária de alumínio de 10 mg L⁻¹**: para o preparo foi retirada uma alíquota de 250 µL do padrão monoelementar de Al de 1000 mg L⁻¹ com pipeta automática para um balão volumétrico de 25 mL, e o volume foi completado com água deionizada e ácido nítrico para obter um meio ácido a 0,5% de HNO₃.

- **Solução de HNO₃ 10% v/v**: para o preparo em um balão volumétrico de 50 mL, contendo um pouco de água deionizada foi adicionada uma alíquota de 5,5 mL de HNO₃ 65%. Em seguida, o volume foi completado com água deionizada.

- **Curva de calibração:** para o preparo dos pontos da curva foram retiradas alíquotas de 100 μL , 300 μL , 500 μL e 1000 μL da solução intermediária de alumínio de 10 mg L^{-1} com pipeta automática para um balão volumétrico de 25 mL e o volume foi completado com água deionizada, para obter respectivamente as seguintes concentrações: 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, 60 $\mu\text{g L}^{-1}$, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.1.5 Limpeza de vidraria

Todo material utilizado nas análises foi lavado por imersão em banho de HNO_3 a 18% durante o tempo mínimo de 4h, seguido de enxágue com água deionizada e secagem à temperatura ambiente (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE, 2017b).

3.1.6 Descarte de resíduos

O descarte dos materiais utilizados foi feito conforme os procedimentos institucionais recomendados para material químico (INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE, 2015). Os resíduos químicos foram separados em bombas específicas. Os resíduos ácidos líquidos e os resíduos sólidos, foram destinados ao paiol de armazenamento para posterior coleta e descarte correto, efetuado por empresa responsável.

3.2 Avaliação estatística

Para o tratamento dos dados deste estudo foi utilizado o programa Microsoft Excel, *software* 2010, com auxílio dele foram calculados a média aritmética e o desvio padrão (SD). Alguns testes foram aplicados como o teste t Student, para avaliação de linearidade, teste de Durbin-Watson, teste de Brown-Forsythe, teste de Jack-Knife e para análise de variância ANOVA. Os testes para análise da linearidade e a ANOVA foram feitos utilizando como ferramenta de cálculo a Planilha de Avaliação de Premissas desenvolvida por Basílio (2012).

3.3 Parâmetros de validação

3.3.1 Seletividade

A avaliação da seletividade de um método demonstra se ele é capaz de analisar um determinado elemento de forma seletiva, sem que interferentes influenciem na quantificação do analito. A interferência em uma amostra pode ser proveniente da matriz analisada ou mesmo de outro analito presente na amostra. Um método quantitativo será considerado seletivo se a resposta obtida para o analito de interesse, em presença de todos os demais componentes da amostra, for idêntica àquela obtida para uma solução contendo somente o analito (INMETRO, 2020; ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 2002).

Para o teste de seletividade do método foi realizado um ensaio comparativo entre duas curvas de calibração com concentrações de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, 60 $\mu\text{g L}^{-1}$, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. Uma curva foi confeccionada a partir dos padrões de calibração preparados em água deionizada (Grupo 1) e a outra a partir da adição de padrões sobre a matriz biscoito doce sem recheio (biscoito doce maizena) (Grupo 2) como foi demonstrado abaixo. As curvas podem ser visualizadas nas Figuras 1.

Grupo 1: Curva Analítica de Alumínio – concentração conhecida do analito (20; 60; 100 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$) preparadas em água deionizada em balões volumétricos de 50mL e as soluções foram adicionadas de ácido nítrico 10% v/v.

Grupo 2: Adição Padrão – Foram adicionadas concentrações conhecidas do analito (20;60; 100 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$) em frascos contendo 0,5 g de amostras, após digestão foram transferidas para tubos de 50mL.

Os resultados foram tratados no software Excel®, o teste estatístico F e o teste t-Student aplicados.

3.3.2 Linearidade / Faixa de trabalho / Faixa linear de trabalho / sensibilidade

A linearidade foi avaliada utilizando-se a Planilha para Avaliação de Premissas (BASÍLIO *et al.*, 2012), para isso, foram construídas curvas analíticas com quatro níveis de concentração (20; 60; 100 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$) e quatro replicatas independentes de cada nível.

3.3.3 Limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ)

O LD e o LQ da técnica foram estabelecidos a partir da leitura de sete amostras branco independentes (apenas solvente e reagente, sem a presença de amostra de biscoito) e da tangente da curva de calibração. Para calcular foi utilizado o método simplificado para o cálculo do LD conforme as equações 1 e o LQ foi considerado o primeiro ponto da curva ($20 \mu\text{g L}^{-1}$):

$$LD = 3,3s / b \quad (1)$$

Onde:

LD = Limite de detecção

s = Desvio padrão das leituras do branco

b = Inclinação da curva analítica

3.3.4 Exatidão e Precisão

Para o estudo da exatidão do método foi utilizado o Material de referência Certificado-MRC Nist 1558b. Os valores encontrados foram comparados com o valor certificado e o teste t-Student aplicado.

A repetibilidade foi avaliada através do cálculo do Desvio Padrão Relativo (%DPR) (INMETRO, 2020), calculado de acordo com a equação 2.

$$\%DPR = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

%DPR = Desvio padrão relativo %;

σ = Desvio padrão dos resultados;

\bar{x} = Média dos resultados.

3.4 Análise de rotulagem

Para análise da rotulagem dos biscoitos foi utilizado o método de leitura individual de cada rótulo. A leitura foi focada e direcionada nas listas de ingredientes de cada produto, visto que a declaração das empresas sobre o uso de aditivo a base de alumínio deve ser informada ao consumidor junto aos demais ingredientes dos biscoitos.

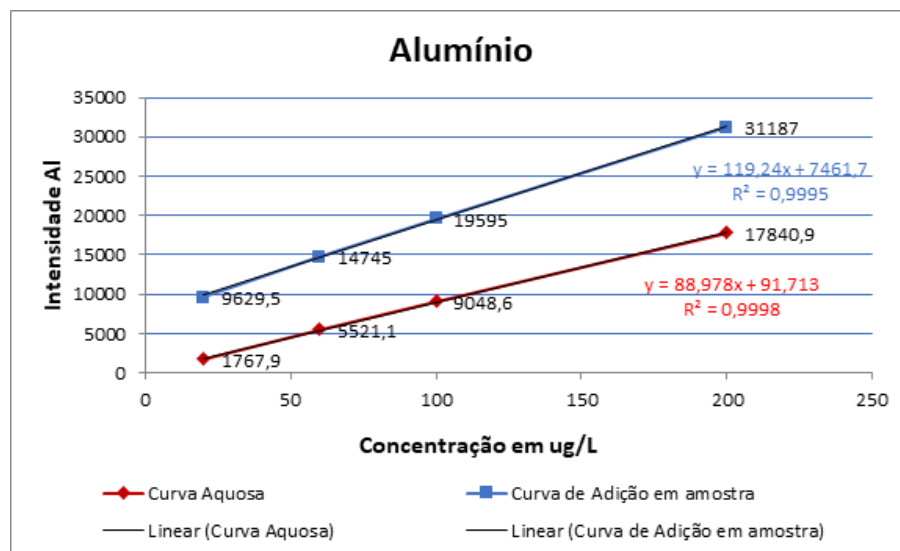
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação da metodologia

4.1.1 Seletividade

A Figura 1 apresenta a comparação entre as curvas analíticas preparadas com e sem a presença da matriz biscoito doce maisena. Visualmente, o paralelismo entre as curvas analíticas demonstra que, possivelmente, o método de preparo da amostra é eficiente, diminuindo significativamente a possibilidade de interferência.

Figura 1 – Gráfico da curva analítica de alumínio e curva adição padrão (biscoito doce maisena) com as respectivas equações lineares



Fonte: Do autor, 2020.

Primeiramente foi realizado o teste F para provar que as variâncias eram distintas. As curvas analíticas com e sem a presença de matriz foram avaliadas estatisticamente através do teste t de Student para variâncias diferentes, com um nível de confiança de 95%. O resultado do teste prova que não há evidência estatística que comprove que há diferença significativa na comparação entre as curvas analíticas com e sem a presença de matriz ($-2,4469 < + 1,1421 < +2,4469$)

4.1.2 Limite de Detecção e Quantificação

O LD foi calculado a partir da equação 1 e o LQ foi considerado o primeiro ponto da curva ($20 \mu\text{g.L}^{-1}$), sendo os valores apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Intensidades do branco, LD e LQ de Al para análise de biscoitos por ICP OES

	Intensidades do Branco
1	1729,8
2	1662,7
3	1621,5
4	1961,5
5	1477,8
6	1494,0
7	1470,4
8	1417,5
9	1404,8
10	1487,9
Média	1572,8
DP	164,8
b	91,6
LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$) calculado	6
LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	20

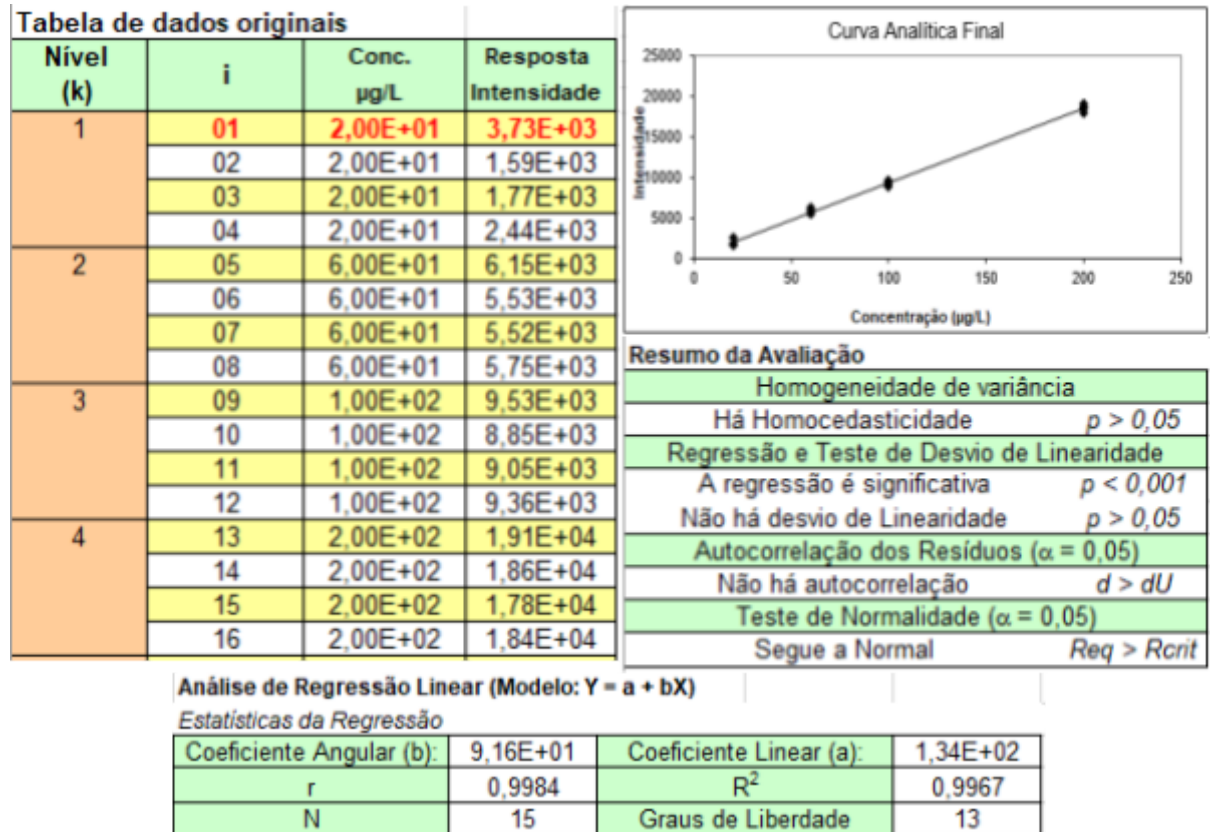
Fonte: Do autor, 2020.

4.1.3 Linearidade e Faixa de Trabalho

Os recortes da planilha de avaliação de premissas demonstrados na Figura 2 (BASÍLIO, 2012) foi utilizada como ferramenta de cálculo neste trabalho (APÊNDICE A). O valor em vermelho foi considerado aberrante através do teste Jackknife e retirado para avaliação da linearidade. O máximo de valor que pode ser retirado para avaliação da linearidade é 22% que corresponde, neste estudo, a 1 valor.

O teste de Brown-Forsythe demonstrou homocedasticidade. A ANOVA da regressão e o teste de desvio de linearidade comprovaram que a regressão é significativa e que não houve desvio de linearidade. Além disso, não houve autocorrelação dos resíduos segundo o teste de Durbin-Watson e através do teste de Ryan-Joiner pode-se dizer que os dados seguiram a distribuição normal.

Figura 2 – Faixa linear de trabalho da curva analítica, gráfico de resíduos, estatísticas da regressão, ANOVA da regressão e teste de desvio de linearidade (APÊNDICE A)



Fonte: Do autor, 2020.

4.1.4 Exatidão e Precisão

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para a exatidão e a precisão (%DPR) do método obtido usando MRC.

Tabela 3 – Exatidão e precisão do método usando MRC Nist 1568b, desvio padrão relativo (n =7)

	Valor Certificado (mg.kg ⁻¹)	Valor encontrado (mg.kg ⁻¹)	Exatidão (%)	DPR (%)
NIST 1568b	4,2±0,3	4,0±0,3	96	9

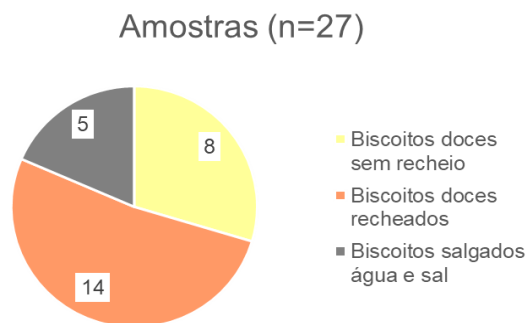
Fonte: Do autor, 2020.

O valor encontrado para o MRC é estatisticamente igual ao valor declarado de acordo com o teste t com grau de confiança de 95%, além disso os resultados obtidos estão dentro da faixa aceitável com uma exatidão variando de 80-110%, relacionada ao nível de concentração de trabalho. O DPR encontrado encontra-se dentro do critério estabelecido aceitável (até 11%) (INMETRO, 2020).

4.2 Determinação de Al em biscoitos

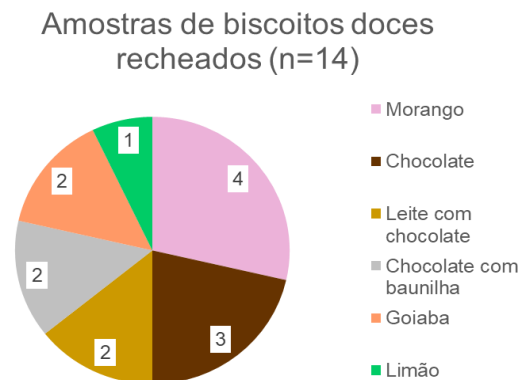
A metodologia analítica validada foi aplicada para analisar as amostras provenientes do PROMAC, que podem ser observadas nas Figuras 3 e 4 como foram divididas. Na Tabela 4 foram apresentados os resultados obtidos nas análises.

Figura 3 – Divisão de amostras de biscoitos (n=27) recebidas no âmbito do PROMAC para análise de Alumínio



Fonte: Do autor, 2020.

Figura 4 – Divisão de amostras de biscoitos doces recheados (n=14) recebidas no âmbito do PROMAC para análise de Alumínio



Fonte: Do autor, 2020.

Tabela 4 – Concentrações de Al encontradas nas análises realizadas nas amostras de biscoitos coletadas no âmbito do PROMAC

Concentração de alumínio em Biscoitos doces sem recheio				
Amostras	Teor (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão	Média	Mediana
T1	3,2	±0,7	6,2 ±0,5	5,8
T2	6,1	±1,4		
T3	7,3	±0,4		
T4	9,2	±0,2		
T5	5,6	±0,1		
T6	4,9	±0,6		
T7	8,2	±0,9		
TL	4,7	±0,1		
Concentração de alumínio em biscoitos recheados				
Amostras	Teor (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão	Média	Mediana
M1	14,9	±0,4	11,9 ±1,3	12,2
M2	7,7	±0,1		
M3	4,09	±0,01		
M4	11,4	±0,4		
C1	12,9	±0,9		
C2	17,9	±4,3		
C3	17,0	±0,1		
LC1	16,9	±1,8		
LC2	7,1	±0,1		
CB1	10	±1,8		
CB2	15,4	±3,3		
G1	9,3	±1,1		
G2	7,5	±2,3		
L1	13,9	±0,2		
Concentração de alumínio em biscoitos salgados água e sal				
Amostras	Teor (mg kg ⁻¹)	Desvio Padrão	Média	Mediana
AS1	9,3	±3,9	9,1±1,0	9,6
AS2	10,5	±0,4		
AS3	9,7	±0,3		
AS4	9,7	±0,3		
AS5	9,1	±0,4		

Fonte: Do autor, 2020.

Das amostras analisadas, 100% (n=8) dos biscoitos doces sem recheio apresentaram concentrações de Al abaixo de 10 mg kg⁻¹ como foi apresentado na Tabela 4. Dentre as 14 amostras de biscoito recheado, a ocorrência de Al variou em relação aos tipos de recheios, sendo observado maior concentração nos biscoitos

que apresentam chocolate (cacau) em sua composição. Já nas amostras de biscoito água e sal (n=5), a concentração variou de 9,1 a 10,5 mg kg⁻¹.

Ao comparar a ocorrência de Al nos biscoitos analisados, foi verificado que o biscoito recheado possui a maior concentração deste metal, seguido pelos biscoitos de água e sal e com menor concentração, os biscoitos doces sem recheio.

Ao associar o tipo de recheio com a concentração de Al, foi observado que os recheios de chocolate tinham maiores teores de Al, o que corrobora com o achado no trabalho realizado por De Paiva e colaboradores (2019). Neste estudo, os autores analisaram fórmulas infantis comercializadas no Brasil e também encontraram maiores teores de alumínio em fórmulas que contêm cacau e soja em sua composição (DE PAIVA *et al.*, 2019).

O mesmo achado foi encontrado em outro estudo realizado na Alemanha que avaliou diversos produtos e também encontrou concentrações elevadas de Al em cacau em pó (STAHL; TASCHAN; BRUNN, 2011). Uma vez que os aditivos contendo alumínio não podem ser adicionados ao cacau em pó, uma possível justificativa para a presença deste elemento pode ser sua ocorrência natural no solo, no ar ou na água onde está fruta é cultivada. Além disso, o acúmulo durante a produção através de utensílios de alumínio e equipamentos de processamento não pode, no entanto, ser excluído (STAHL; TASCHAN; BRUNN, 2011; IEGGLI *et al.*, 2011).

Ao analisar amostras de cacau e chocolate (n=10), Schlegel e Richter (1997) encontrou altos teores de alumínio nestes alimentos (50 e 150 mg kg⁻¹). Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho desenvolvido por Stahl e colaboradores em 2011, o que permite associar a presença do cacau com o aumento na concentração de Al nos alimentos.

No Quadro 5 podem ser observadas as concentrações encontradas no presente estudo e os valores encontrados em outros estudos realizados com diferentes alimentos. Observa-se que biscoitos doces sem recheio apresentaram valores menores do que 5 mg kg⁻¹ e que as maiores concentrações encontradas não ultrapassaram a 10mg kg⁻¹. Mesmo apresentando variação nas concentrações, a faixa verificada neste estudo está semelhante com os achados descritos na literatura (STAHL; FALK; ROHRBECK *et al.*, 2017; EFSA, 2008a; EFSA, 2008b).

Uma possível justificativa para a variação encontrada nos biscoitos analisados é a diferença da farinha de trigo utilizada no processo de fabricação, uma vez que cada fabricante utiliza a farinha de origem distinta. Além da contaminação primária

vinda da matéria-prima, existe ainda a possível contaminação cruzada durante o processamento que pode variar de um fabricante para outro, dependendo dos tipos de produtos fabricados pela empresa e suas respectivas matérias-primas utilizadas na área produtiva.

Em relação aos biscoitos recheados, a maioria (64,3%) dos teores encontrados foram iguais ou superiores a 10mg kg^{-1} , tendo algumas amostras com valores menores. Estes valores encontrados são semelhantes com os dados publicados em outros estudos que analisaram alimentos que contém farinha de trigo, produtos lácteos, produtos de cacau e cacau em pó (STAHL; FALK; ROHRBECK *et al.*, 2017; EFSA, 2008).

Nos biscoitos salgados do tipo água e sal, o ingrediente base também é farinha de trigo e a maioria dos biscoitos apresentou teores dentro da faixa de $5\text{-}10\text{mg kg}^{-1}$, com exceção de 1 amostra que apresentou valor maior do que 10mg kg^{-1} . Um estudo realizado por Stahl e colaboradores (2017) determinou teores de Al em biscoitos salgados e encontraram uma concentração deste metal de 2 a 218 mg kg^{-1} (STAHL; FALK; ROHRBECK *et al.*, 2017), o que corroboram com os achados neste trabalho.

Quadro 6 – Faixa de concentração de alumínio em gêneros alimentícios

Al (mg kg ⁻¹)	Gêneros Alimentícios	Referências
≤5.00	A maioria dos alimentos não processados.	Stahl, T., Falk, S., Taschan, H. <i>et al.</i> , 2017.
3.20-9.30	Biscoitos doces sem recheio, biscoito doce sem recheio light, biscoitos recheados sabores: morango, leite com chocolate e goiaba.	Do presente estudo.
5.00–10.0	Pão, bolo, pastéis, misturas de cozimento, farinha; legumes: cogumelos, espinafre, rabanetes, acelga, alface; Frutas cristalizadas; Produtos de origem animal: produtos lácteos, salsicha, frutos do mar.	Stahl, T., Falk, S., Taschan, H. <i>et al.</i> , 2017.
5.00–10.00	Pão, bolo, pastéis, misturas de cozimento, farinha; legumes: cogumelos, espinafre, rabanetes, acelga, alface; Frutas cristalizadas; Produtos de origem animal: produtos lácteos, salsicha, frutos do mar.	Stahl, T., Falk, S., Taschan, H. <i>et al.</i> , 2017.
9.10-10.50	Biscoitos salgados água e sal.	Do presente estudo.
2.00-218	Pretzels salgados e biscoitos salgados semelhantes.	Stahl T, Falk S, Rohrbeck A, <i>et al.</i> , 2017
>10.00	Folhas de chá; Produtos de cacau; cacau; especiarias, ervas e café.	Stahl, T., Falk, S., Taschan, H. <i>et al.</i> , 2017.
10.00-17.90	Biscoitos recheados sabores: chocolate com morango, chocolate, leite com chocolate, chocolate com baunilha e limão.	Do presente estudo.

Fonte: Adaptada de STAHL; FALK; ROHRBECK *et al.*, 2017.

Diante dos resultados, percebe-se que mesmo com a proibição estipulada pela RDC n°285/2019 do uso de aditivos que contém Al em biscoitos, este elemento ainda pode ser detectado e quantificado nesta categoria de alimentos. No entanto, não é possível afirmar se esses biscoitos apresentam teores de Al aceitáveis, pois a RDC n°285/2019 não estabelece um limite máximo permitido de Al ou uma faixa de adequação, apenas proíbe o uso de aditivos que contém este elemento (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

No relatório de discussão sobre limites máximos de contaminantes, realizado em 2016 pelo Codex Alimentarius, não estipulou um limite máximo permitido de Al em alimentos. Neste documento, foi relatado que a exposição dietética de crianças a aditivos alimentares contendo alumínio, incluindo dietas de alto nível de exposição, pode exceder o PTWI em até 2 vezes. Além disso, foi recomendado que os aditivos sejam compatíveis com o PTWI revisado para compostos de alumínio de 2 mg / kg peso corpóreo, sendo Al de todas as fontes (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2016).

É importante ressaltar que o Al ocorre no meio ambiente na forma de silicatos, óxidos e hidróxidos, combinados com outros elementos, como sódio e flúor, e como complexos com matéria orgânica, além de ser um dos principais componentes da crosta terrestre. A liberação do Al no meio ambiente por processos naturais é maior em relação a contribuição dos seres humanos. O elemento Al pode ser mobilizado pelos humanos, principalmente, de forma indireta em decorrência da emissão de substâncias acidificantes para a atmosfera (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2016).

Na rotina diária de indivíduos expostos, o Al pode ser encontrado em altas concentrações em poeiras derivadas do solo de processos naturais, combustão de carvão e atividades como mineração e agricultura. Além disso, o elemento Al está presente em materiais na construção civil, automóveis e aeronaves; materiais de embalagem de alimentos; vários recipientes e utensílios de cozinha e produtos farmacêuticos (como os antiácidos) (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2016).

A exposição humana não ocupacional ao alumínio ocorre principalmente por meio da ingestão de alimentos e água. Os alimentos são o principal contribuinte, uma vez que o alumínio está naturalmente presente em quantidades variáveis na maioria dos alimentos consumidos. A ingestão de alumínio pode ser aumentada significativamente através do uso de produtos farmacêuticos, especialmente antiácidos (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2016).

Com isso, os resultados do presente estudo não permitem excluir a contaminação ambiental, dessa maneira, avaliar o teor de alumínio nos produtos alimentícios possibilitam gerar evidências para avaliar o risco, e subsidiar a discussão de atualização e definição de parâmetros, ou até mesmo da elaboração de novas legislações. No entanto, o Al e seus compostos parecem ser mal absorvidos pelos humanos e o mecanismo de absorção gastrointestinal ainda não foi totalmente esclarecido pela literatura (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 2016).

4.3 Análise da rotulagem

Todas as amostras analisadas não continham a declaração de uso de aditivo contendo Al em suas respectivas listas de ingredientes descritas nos rótulos, como foi descrito no Quadro 6. E assim, acredita-se que os fabricantes não utilizam aditivos a base de Al, visto que ele foi proibido nesta categoria de alimentos a partir de maio de 2020.

Sendo assim, não é possível afirmar que a origem de contaminação por Al verificada nos alimentos estudados é proveniente da adição intencional do aditivo à base de alumínio.

No entanto, observa-se que pelo fato de o alumínio estar livremente disponível na natureza, os resultados encontrados não possibilitam excluir a contaminação ambiental e assim, inferir que a ocorrência do Al nos biscoitos analisados pode estar mais relacionada a contaminação durante a produção fabril e a contaminação ambiental das matérias-primas.

A partir disso, seria de muita importância para vigilância sanitária trabalhos futuros sobre a ocorrência de Al em produtos como farinha de trigo por exemplo, visto que ela é alimento base para os biscoitos e para diversos outros alimentos.

5 CONCLUSÃO

Com os resultados do estudo podemos concluir que a metodologia estudada para análise de alumínio em biscoitos é capaz de avaliar os teores deste elemento com sensibilidade, precisão e exatidão adequadas. Além disso, ao analisar as amostras de biscoitos comercializadas em dois Estados no Brasil, verificou-se que os valores encontrados de Al foram coerentes com os dados de outros estudos publicados na literatura científica.

Diante da ocorrência de Al encontrada nos biscoitos, mesmo com a proibição do uso de aditivos contendo Al estabelecida pela RDC n°285/2019, observa-se que devido à ausência de uma faixa de adequação não é possível julgar se esses teores encontrados são aceitáveis ou não, embora satisfaça o limite máximo permitido da antiga RDC n°383/1999, indicando assim a necessidade de uma revisão da legislação vigente.

Sendo assim, este trabalho aponta a necessidade de estabelecimento de limites máximos permitidos de Al nos alimentos, uma vez que se verificou que outras fontes contribuem significativamente para a presença deste elemento nos alimentos e que não só os aditivos alimentares a base de Al deve ser fiscalizada e responsabilizada como os responsáveis por contaminarem os alimentos com Al.

REFERÊNCIAS

- ABAL, A. B. D. A. **Exposição ao alumínio**. 2019. Disponível em: <http://abal.org.br/sustentabilidade/aluminio-e-saude/exposicao-ao-aluminio/>. Acesso em: 03 out. 2019.
- ABERCROMBIE, Fowler de. RC: possível teor de alumínio de bebidas enlatadas. **Tox Industr Health**, v. 13, p. 649-654, 1997.
- ALFREY, A.C.; LEGENDRE, G.R.; KAEHYNE, W.D. The dialysis encephalopathy syndrome. Possible aluminium intoxication. **New Engl J Med**, v. 294, p. 184–188, 1976. DOI 10.1056/NEJM197601222940402.
- AL ZUBAIDY, E.A.H.; MOHAMMAD, F.S.; BASSIONI, G. Efeito de pH, salinidade e temperatura na lixiviação de alumínio durante a preparação dos alimentos. **Int J Electrochem Sci**, v. 6, p. 6424-6441, 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Cartilha de vigilância sanitária**. 2. ed. Brasília: Anvisa, 2002. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/cartilha_vigilancia.pdf. Acesso em: 16 nov. 2020.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Programas Nacionais de Monitoramento de Alimentos. Por que Monitorar?** Brasília: ANVISA, 2019. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/fiscalizacao-e-monitoramento/programas-nacionais-de-monitoramento-de-alimentos/manual-programas-nacionais-de-monitoramento-de-alimentos.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). **Relatório de Mapeamento de Impactos - REMAI**: aditivos alimentares contendo alumínio. Brasília: ANVISA, 21 set. 2018. (Processo:25351.346195/2017-77).
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução RDC nº 383, de 05 de agosto de 1999. Aprova o "Regulamento técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares, estabelecendo suas Funções e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 7- Produtos de Panificação e Biscoitos". **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 ago. 1999.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução RDC nº 263, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 set. 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução RDC Nº 285, de 21 de maio de 2019. Proíbe o uso de aditivos alimentares contendo alumínio em diversas categorias de alimentos. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 maio 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA DE BISCOITOS, MASSAS ALIMENTÍCIAS E PÃES & BOLOS INDUSTRIALIZADOS. **Anuário 2020**. São Paulo: ABIMAPI, 2020. Disponível em: https://www.abimapi.com.br/anuario/anuario.html#your_book_name/4-5. Acesso em: 06 jan. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para a competência dos laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT, 2017. Ítens 3.8 e 3.9.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**: requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios e calibração. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO EUROPEIA DE ALUMÍNIO. **O alumínio desempenha um papel na doença de Alzheimer?** 2001. Disponível em: <http://www.alufoil.org>. Acesso em: 25 nov. 2020.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **AOAC Official methods of analysis**. Appendix D: guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis. Washington: AOAC, 2002.

AUTORIDADE EUROPEIA DE SEGURANÇA ALIMENTAR. Na avaliação de um novo estudo relacionado à biodisponibilidade do alumínio em alimentos. **EFSA Journal**, v. 9, n. 5, p. 1-16, 2011.

BASÍLIO, F. S. *et al.* Uso de planilha eletrônica na verificação da adequação de curva analítica ao modelo linear. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 10, n. 59, p. 60-67, jun./jul. 2012. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/9141>. Acesso em: 24 maio 2020.

BERLYNE, G.M. *et al.* Hyperalumaemia from Al resins renal failure. **Lancet**, v. 2, n. 7671, p. 494–496, 1970.

BMG MINISTÉRIO FEDERAL DA SAÚDE. **Alumínio**: toxicologia e aspectos sanitários de aplicações corporais. Viena: BMG, 2014.

BONDY, S. C. Prolonged exposure to low levels of aluminum leads to changes associated with brain aging and neurodegeneration. **Toxicology**, v. 315, p. 1-7, 01 jun. 2014.

BORTOLINI, G. A.; GUBERT, M. B.; SANTOS, L. M. P. Consumo alimentar entre crianças brasileiras com idade de 6 a 59 meses. **Caderno de Saúde Pública**, v. 28, n. 9, 2012.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. 3rd ed. São Paulo: PerkinElmer, 2004. 120 p.

BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG. **Keine Alzheimer-Gefahr durch Aluminium aus Bedarfsgegenständen**. Aktualisierte gesundheitliche Bewertung Nr. 033/2007 des BfR vom 22. Juli 2007. Berlin: BfR, 2017. Disponível em: http://www.bfr.bund.de/cm/343/keine_alzheimer_gefahr_durch_aluminium_aus_bedarfsgegenstaenden.pdf. Acesso em: 24 nov. 2020.

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. [S. l.: s. n.], 1999.

BRATAKOS, S.M.; LAZOU, A.E.; BRATAKOS, M.S.; LAZOS, E.S. Alumínio em alimentos e estimativa diária de consumo alimentar na Grécia. **Food Addit Contam Part B Surveill**, v. 5, p. 33-44, 2012. DOI: 10.1080/19393210.2012.656289.

BURRELL, S.A.; EXLEY, C. There is (still) too much aluminium in infant formulas. **BMC Pediatr**, v. 10, n. 63, p. 1-4, 2010.

CORREIA, T.G.; NARCIZO, A.M.; BIANCHINI, A.; MOREIRA, R.G. Aluminium as an endocrine disruptor in female Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Comp Biochem Physiol**, v. 151, p. 461-466, 2011.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. [S. l.: s. n.], 2005.

DE PAIVA, E. L.; MILANI, R. F.; MORGANO, M. A.; ARISSETO-BRAGOTTO, A. P. Aluminum in infant formulas commercialized in Brazil: Occurrence and exposure assessment. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 82, p. 103230, 2019.

DEPARTAMENTO DE SAÚDE AUSTRÍACO; BUNDESMINISTERIUM FÜR GESUNDHEIT. **Alumínio: toxicologie und gesundheitliche Aspekte körpernaher Anwendungen**. Herausgeber, Medieninhaber und Hersteller: Bundesministerium für Gesundheit, Sektion IIRadetzkystraße 2, 1031 Wien, Österreich. 2014, ISBN 978-3-902611-79-6.

EFSA. Segurança do alumínio da ingestão alimentar. Parecer científico do Painel de aditivos, aromatizantes, auxiliares de processamento e materiais de contato com alimentos. **EFSA J**, v. 754, p. 1-4, 2008. Disponível em: <http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/doc/754.pdf>. Acesso em: 30 out. 2020.

EURACHEM Guide: **The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. Magnusson, B. and U. Örnemark (Ed.), 2014.

EXLEY, C. Exposição humana ao alumínio. Impactos do processo. **Environ sci.**, v. 15, n. 10, p.1807-1816, 2013. DOI: 10.1039/c3em00374d.

FILIPPINI, T. *et al.* Aluminum and tin: Food contamination and dietary intake in an Italian population. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 52, p. 293-301, 2019.

FLATEN, T. P. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. **Brain Res Bull**, v. 55, n. 2, p. 187-96, 2001.

HARDISSON, A. *et al.* Aluminium Exposure Through the Diet. **HSOA Journal of Food Science and Nutrition**, v. 3, p. 1-10, 2017.

ICH: **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, in Q2(R1). ICH Harmonised Tripartite Guideline:** London, 2005.

IEGGLI, C.V.S. *et al.* Determinação do teor de alumínio, cobre e manganês em amostras de chocolate por espectrometria atômica de forno de grafite usando uma técnica de microemulsão. **J Food Comp Anal.**, v. 24, p. 465-468, 2011. DOI: 10.1016/j.jfca.2010.12.011.

INMETRO. Coordenação Geral de Acreditação. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Rev. 08. Brasília: INMETRO, 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaios. Acesso em: 24 maio 2020.

INSTITUTO FEDERAL DE AVALIAÇÃO DE RISCO. **Alumínio no suco de maçã: o suco de fruta não deve ser armazenado em tanques de alumínio: avaliação de Saúde nº 034/2008**. [Alemanha: BIR], 2008.

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (Brasil). **POP 65.3120.009**: descarte de Resíduos Químico-Tóxico e/ou Perigoso. Rev. 0. Rio de Janeiro: INCQS, 2015. 14 p. (Manual da Qualidade. Seção 4.3).

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (Brasil). **POP 65.3120.023**: lavagem de material e vidraria utilizados na determinação de elementos inorgânicos. Rev. 5. Rio de Janeiro: INCQS, 2017b. 6 p. (Manual da Qualidade. Seção 4.3).

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (Brasil). **POP 65.3120.159**: decomposição de amostras por micro-ondas. Rev. 2. Rio de Janeiro: INCQS, 2017a. 4 p. (Manual da Qualidade. Seção 4.3).

INSTITUTO NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE EM SAÚDE (Brasil). **POP 65.3120.170**: protocolo de validação e cálculo de incerteza para determinações de elementos inorgânicos por espectrometria. Rev. 2. Rio de Janeiro: INCQS, 2018. 21 p. (Manual da Qualidade. Seção 4.3).

KRÜGER, G. *et al.* Os efeitos na saúde dos compostos de alumínio em mamíferos. **CRC Crit Rev Toxicol**, v. 13, n. 1, p. 1-24, 1984. DOI: 10.3109/10408448409029320

KUMAR, V.; GILL, K. D. Aluminium neurotoxicity: neurobehavioural and oxidative aspects. **Arch Toxicol**, v. 83, n. 11, p. 965-978, nov. 2009.

KUMAR, V.; GILL, K. D. Oxidative stress and mitochondrial dysfunction in aluminium neurotoxicity and its amelioration: a review. **Neurotoxicology**, v. 41, p. 154-166, mar. 2014.

LÓPEZ, F.F. *et al.* Níveis de alumínio em especiarias e ervas aromáticas. **Sci Total Environ**, v. 257, n. 2-3, p. 191-197, 2000.

MA, N. *et al.* Risk assessment of dietary exposure to aluminium in the Chinese population. **Food Additives & Contaminants: part A**, v. 5, p. 2-6, 2016.

MOHAMED F. B., Zaky, E. A., El-Sayed, A. B., Elhossieny, R. M., Zahra, S. S., Salah Eldin, W., Youssef, W. Y., Khaled, R. A., Youssef, A. M. (2015). Assessment of hair aluminum lead, and mercury in a sample of autistic Egyptian children: environmental risk factors of heavy metals in autism. **Behavioural Neurology**, 201, 545 – 674.

NANDA, B.B. *et al.* Determinação do conteúdo de alumínio em amostras de alimentos selecionados por análise instrumental de ativação de nêutrons. **J Radioanal Nucl Chem**, v. 302, p. 1471-1474, 2014. DOI: 10.1007/s10967-014-3569-0.

NEELAM, M.S.; KALADHAR, M. Risco de aumento da carga de alumínio na população indiana: contribuição da panela de alumínio. **Food Chemistry**, v. 70, p. 57-61, 1999.

O'DWYER, G.; REIS, D. C. de S.; SILVA, L. L. G. da. Integralidade, uma diretriz do SUS para a vigilância sanitária. **Ciênc. Saúde Coletiva** [online], v. 15, suppl. 3, p.3351-3360, 2010. ISSN 1413-8123. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1413-81232010000900010>.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA; ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Codex Alimentarius Commission**. Working document for information and use in discussions related to contaminants and toxins in the GSCTFF. 10th Session. Rotterdam, The Netherlands: FAO; OMS, 2016. Disponível em: http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/%3FInk%3D1%26url%3Dhttps%25253A%25252F%25252Fworkspace.fao.org%25252Fsites%25252Fcodex%25252FMeetings%25252FCX-735-10%25252FWD%25252Fcf10_INF1e.pdf. Acesso em: 25 jan. 2021.

PENNINGTON, J.A. Teor de alumínio de alimentos e dietas. **Comida Addit Contam**, v. 5, n. 2, p. 161-232, 1988. DOI: 10.1080/02652038809373696.

PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

RICKENBACHER, U. Toxikologie von Aluminiumverbindungen. **Mitteilung aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene**, v. 75, p. 69-76, 1984.

SAIYED, S.M.; YOKEL, R.A. Teor de alumínio de alguns alimentos e produtos alimentícios nos EUA, com aditivos alimentares de alumínio. **Food Addit Contam**, v. 22, n. 3, p. 234-244, 2005. DOI: 10.1080/02652030500073584

SANTOS, L. M. G. **Avaliação e otimização de metodologia de determinação do arsênio total, As(III) e As(IV) em 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. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/8428>. Acesso em: 24 maio 2020.

SATO, K. *et al.* Estimation of daily aluminum intake in Japan based on food consumption inspection results: impact of food additives. **Food Sci Nutr**, v. 2, p. 389-397, 2014. DOI: 10.1002/fsn3.114.

SCHLEGEL, B.; RICHTER, O. Alumínio em Lebensmitteln. **Lebensmittelchemiker Mitteilungen**, v. 2, p. 14-16, 1997.

SEBRAE. **Biscoitos caseiros / não industrializados**: relatório completo. [S. l.]: SEBRAE, 2008. (Estudos de mercado SEBRAE/ESPM). Disponível em: [http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/D299EC3EAB7D921E8325753E005DBF8E/\\$File/NT0003DB02.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/bds/bds.nsf/D299EC3EAB7D921E8325753E005DBF8E/$File/NT0003DB02.pdf). Acesso em: 10 Jan. 2021.

STAHL, T. *et al.* Avaliação da exposição humana ao alumínio a partir de materiais de contato alimentar e alimentar. **Eur Food Res Technol**, v. 244, p. 2077-2084, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00217-018-3124-2>.

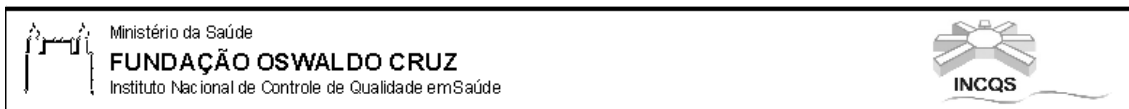
STAHL, T. *et al.* Migração de alumínio de materiais de contato alimentar para alimentos- um risco para a saúde dos consumidores? Parte I do III: exposição ao alumínio, liberação de alumínio, ingestão semanal tolerável (TWI), efeitos toxicológicos do alumínio, desenho do estudo e métodos. **Environ Sci Eur.**, v. 29, n. 1, p. 19, 2017. DOI:10.1186/s12302-017-0116-y.

STAHL, T.; TASCHAN, H.; BRUNN, H. Conteúdo de alumínio de alimentos selecionados e produtos alimentícios. **Environ Sci Eur**, v. 23, p. 37, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1186/2190-4715-23-37>

TOMLJENOVIC, L. Aluminum and Alzheimer's Disease : After a Century of Controversy , Is there a Plausible Link? **Journal of Alzheimer's disease**, v. 23, p. 567-598, 2011.

VIM, ITEM 2.45. **Vocabulário Internacional de Metrologia**: conceitos fundamentais e gerais em termos associados. 1. ed. Luso Brasileira. Duque de Caxias: INMETRO, 2012.

ZHAO, T. T. *et al.* Evaluation of toxic and essential elements in whole blood from 0- to 6-year-old children from Jinan, China. **Clinical Biochemistry**, v. 46, p. 612-616, 2013.



AValiação de Linearidade de Curva Analítica

Dados da Curva Analítica

Análise:	Alumínio	Curva N°:	1
Data de Confeção da Curva:	16/10/2020	N° de Níveis (n):	4
Replicatas por Nível (k):	4	Responsável:	Carolina
Equipamento:	ICP OES		

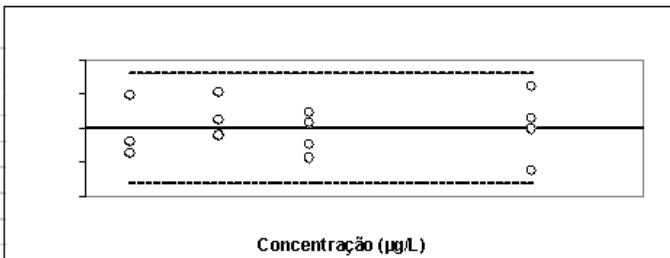
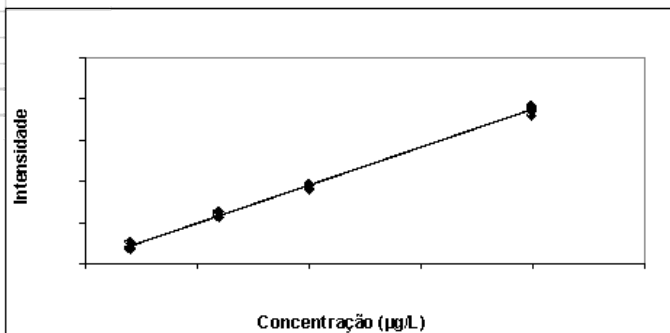
Tabela de dados originais

Nível (k)	i	Conc. µg/L	Resposta Intensidade
1	01	2,00E+01	3,73E+03
	02	2,00E+01	1,59E+03
	03	2,00E+01	1,77E+03
	04	2,00E+01	2,44E+03
2	05	6,00E+01	6,15E+03
	06	6,00E+01	5,53E+03
	07	6,00E+01	5,52E+03
	08	6,00E+01	5,75E+03
3	09	1,00E+02	9,53E+03
	10	1,00E+02	8,85E+03
	11	1,00E+02	9,05E+03
	12	1,00E+02	9,36E+03
4	13	2,00E+02	1,91E+04
	14	2,00E+02	1,86E+04
	15	2,00E+02	1,78E+04
	16	2,00E+02	1,84E+04

Avaliação de Valores Extremos

(Teste de Jack-Knife para avaliação de valores extremos)

Os dados da tabela marcados em vermelho foram avaliados e retirados do conjunto de dados por se tratarem de valores extremos (outliers). Estes dados não serão considerados na avaliação das premissas.



Normalidade dos Resíduos

(Teste de Ryan-Joiner)

Req	0,99
Rcrit (α = 0,05)	0,94

Autocorrelação dos Resíduos

(Teste de Durbin-Watson)

d (calculado)	1,65
dL (Limite Inferior) α = 0,05	1,08
dU (Limite Superior) α = 0,05	1,36

Homogeneidade da Variância dos Resíduos

(Teste de Brown-Forsythe)

Variância Combinada	1,46E+05
t _L calculado	-3,86E-01
t _{tabela} (α = 0,05)	2,16E+00
p	7,05E-01

Resumo da Avaliação

Homogeneidade de variância	
Há Homocedasticidade	$p > 0,05$
Regressão e Teste de Desvio de Linearidade	
A regressão é significativa	$p < 0,001$
Não há desvio de Linearidade	$p > 0,05$
Autocorrelação dos Resíduos (α = 0,05)	
Não há autocorrelação	$d > dU$
Teste de Normalidade (α = 0,05)	
Segue a Normal	$Req > Rcrit$

Análise de Regressão Linear (Modelo: $Y = a + bX$)

Estadísticas da Regressão

Coefficiente Angular (b):	9,16E+01	Coefficiente Linear (a):	1,34E+02
r	0,9984	R ²	0,9967
N	15	Graus de Liberdade	13

ANOVA da Regressão e Teste de Desvio de Linearidade (Falta de Ajuste)

fonte	G.L.	SQ	MQ	F	p
regressão	1	5,51E+08	5,51E+08	3,98E+03	1,47E-17
resíduos	13	1,80E+06	1,38E+05		
Ajuste	4	9,10E+04	2,27E+04	1,20E-01	9,72E-01
erro puro	9	1,71E+06	1,90E+05		
total	14	5,53E+08			

Observações

Responsável: _____ Data: ___/___/___ Verificado por: _____ Data: ___/___/___