



Determinação de Ca, Si, S, K, Fe, Mn, Cu e Zn em embalagens alimentícias: contaminação dos alimentos e impactos ao meio ambiente

**Mariele Fioreze¹, Eliane Pereira dos Santos², Natana Schmachtenberg³,
Arci Dirceu Wastowski⁴**

¹ Universidade Federal de Santa Maria - e-mail: mariele.fioreze@gmail.com

² Universidade Federal de Santa Maria - e-mail: elianeps@ufsm.br

³ Universidade Federal de Santa Maria – e-mail: natana_2005@yahoo.com.br

⁴ Universidade Federal de Santa Maria – e-mail: wastowski@ufsm.br

Resumo

Além do risco associado à contaminação dos alimentos acondicionados, as embalagens alimentícias fabricadas fora dos padrões legais também são possíveis vetores de contaminação ambiental. Neste trabalho foram determinadas as concentrações dos elementos Ca, Si, S, K, Fe, Mn, Cu e Zn em embalagens alimentícias de papel e papelão constituídas de fibras recicladas por meio da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva. Foram selecionadas no comércio local quatro tipos de embalagens alimentícias, as quais foram submetidas à preparação de amostras por métodos de diferente natureza. Após o processo de moagem em cilindro de facas para homogeneização granulométrica das amostras, parte destas foi analisada na forma *in natura*, parte foi submetida à pressão de compactação em uma prensa manual e parte foi calcinada e analisada na forma de cinzas. Além do risco de contaminação dos alimentos acondicionados, a presença dos elementos químicos estudados trás preocupação quanto ao possível impacto ao meio ambiente caso haja o descarte inadequado de tais embalagens.

Palavras-chave: Contaminação Ambiental. EDX-RF. Embalagens Celulósicas.

Área Temática: Tema 12 – Impactos Ambientais.

Determination of Ca, Si, S, K, Fe, Mn, Cu and Zn in food packaging: food contamination and environmental impacts

Abstract

In addition to the risk associated with the contamination of packaged foods, food packaging manufactured outside the statutory standards are also possible vectors of environmental contamination. In this work we determined the concentrations of the elements Ca, Si, S, K, Fe, Mn, Cu and Zn in food packaging made of paper and cardboard recycled by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer. Were selected from local trade four types of food packaging, which underwent sample preparation by methods of different nature. After the grinding process in cylinder knives to homogenize particle, size of the samples was analyzed in the fresh form, was submitted to the compacting pressure on a manual press and part was calcined and analyzed in the form of ash. Besides the risk of contamination of packaged foods, the presence of the chemical elements studied behind concern about the possible impact on the environment if there is the improper disposal of such containers.

Key words: Environmental Contamination. EDX-RF. Cellulosic packaging.

Theme Area: Theme 12 - Environmental Impacts.



1 Introdução

As embalagens celulósicas constituídas de fibras virgens ou de fibras virgens e recicladas são amplamente utilizadas para o acondicionamento de alimentos. Sua principal função é a de preservar ao máximo a qualidade do produto armazenado, criando condições que minimizem as alterações químicas, bioquímicas e microbiológicas, visando aumentar a vida útil do produto (BRAGA & PERES, 2010). Uma das formas de utilização destas embalagens é em contato direto com alimentos secos, como ocorrem com as caixas de papelão ondulado, embalagens de produtos em pó, caixas de congelados como pizzas e hambúrgueres e papéis impermeáveis às substâncias gordurosas usado em embalagens de *fast food* (BARBOSA, 2009).

Atualmente, visando diminuir os custos do processo de produção das embalagens, contribuir para a redução de resíduos sólidos e colaborar para a economia de matéria-prima, está se difundindo a utilização de papel e papelão reciclados para fins de acondicionamento de alimentos. No entanto, diversas irregularidades na fabricação de tais embalagens são observadas. García-Gomez *et al.* (2002), alertam que os aditivos incorporados durante a fabricação da embalagem e o crescimento da utilização de fibras recicladas constituem as principais fontes de possíveis contaminações dos alimentos provenientes do material das embalagens.

Além dos aditivos utilizados no processo de recuperação das fibras celulósicas, não há grande preocupação com a origem ou o estado do material a ser recuperado. O papel a ser reciclado pode incluir materiais contendo tintas de impressão, adesivos, ceras, branqueadores fluorescentes, corantes, agentes de colagem, entre outros aditivos que potencialmente podem representar algum tipo de contaminação ao produto (TRIANTAFYLLOU *et al.*, 2007). Os contaminantes que têm sido frequentemente encontrados em materiais celulósicos reciclados incluem dioxinas e furanos, ftalatos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e elementos potencialmente tóxicos (TRIANTAFYLLOU *et al.*, 2007).

Considerando a necessidade de constante aperfeiçoamento das ações de controle sanitário na área dos alimentos e tendo em vista a segurança à saúde da população, é indispensável o estabelecimento de princípios gerais referentes às embalagens e equipamentos em contato com alimentos, a serem complementados com regulamentos técnicos específicos para cada tipo de material (BRASIL, 1996). No Brasil, as embalagens em contato direto com alimentos e bebidas são regulamentadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde (MS), estando, segundo Barbosa (2009), em vigor 30 regulamentos, os quais são compreendidos por Leis, Portarias, Instruções Normativas e Resoluções que internalizam as Resoluções do MERCOSUL (Mercado Comum do Sul) sobre os diversos materiais de embalagens. O objetivo de tais regulamentos é garantir que sejam utilizados materiais seguros na elaboração das embalagens, de forma que não ocorra contaminação a partir das interações entre os alimentos e/ou bebidas e o material das embalagens (SARON, 2007).

No que diz respeito aos níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos e limites de migração específica, estão em vigor o Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965 da Presidência da República e a Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. As legislações citadas estabelecem limites máximos de tolerância em alimentos e materiais utilizados nas embalagens para arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), selênio (Se), antimônio (Sb), estanho (Sn) e zinco (Zn) em diferentes classes de alimentos.

Uma vez que a função básica das embalagens alimentícias de proteger os alimentos do ambiente externo e preservar suas características iniciais de qualidade sem interagir/alterar a composição dos mesmos nem sempre é de todo eficaz, e também visualizando o potencial impacto ao meio ambiente que tais embalagens podem vir a causar, o objetivo deste trabalho



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

foi avaliar a presença de cálcio, silício, enxofre, potássio, ferro, manganês, cobre e zinco em embalagens constituídas de papel e papelão fabricadas com fibras celulósicas recicladas utilizando a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva.

2 Material e Métodos

2.1 Coleta e preparo das amostras

Neste trabalho foram utilizadas embalagens de papel e papelão fabricadas com o uso de fibras celulósicas recicladas, que são empregadas no acondicionamento de alimentos. As amostras foram recolhidas do comércio local de Frederico Westphalen, RS, sendo elas embalagens de pizza, caixas de ovos, sacos de pão e caixas de cereal. Apenas foram selecionadas as embalagens que apresentavam bom estado de preservação, sem marcas indicativas de maus cuidados no transporte e/ou armazenagem.

Visando adquirir maior confiabilidade dos resultados, foram empregados três métodos distintos de preparação das amostras a serem analisadas por meio de EDX-RF. Primeiramente, as embalagens alimentícias selecionadas foram cortadas manualmente com tesoura em tiras de aproximadamente 1 cm de espessura e moídas em moinho de facas DeLeo® utilizando peneira de 1 mm para a homogeneização granulométrica. Após, cada amostra foi dividida em três partes, sendo a primeira analisada na forma *in natura*, necessitando apenas de um período de secagem em estufa (aproximadamente 2 horas a 105 °C). A segunda parte foi analisada na forma compactada, sendo prensada em cilindro hidráulico Skay® para compressão e obtenção de pastilhas. A terceira parte foi calcinada e analisada na forma de cinzas preparadas em mufla à temperatura de 570 °C por um período de 5 horas. Cada amostra foi submetida a determinações em triplicata, e os resultados foram expressos em termos de cálculos de média, desvio padrão e comparação dos coeficientes de variação.

2.2 Determinações analíticas

As determinações dos elementos químicos foram realizadas na Central Analítica II, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), *campus* Frederico Westphalen, utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, modelo *Shimadzu EDX-720*, calibrado com liga metálica padrão A-750 composta por alumínio, estanho, magnésio, ferro e cobre.

Tanto para as amostras analisadas na forma *in natura* quanto para as amostras calcinadas, foram utilizados aproximadamente 10 g da amostra (peso seco) acondicionados em porta amostras padrão constituído de filme de Mylar® de 6 µm de espessura esticada no fundo de uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura. As amostras preparadas na forma compactada não necessitaram de acondicionamento na cela de polietileno.

3 Resultados e discussão

Os resultados obtidos com a determinação dos teores dos elementos cálcio (Ca), silício (Si), enxofre (S), potássio (K), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) nas embalagens alimentícias submetidas a análise em EDX-RF podem ser visualizados nas Tabelas 1, 2, 3 e 4.

Conforme observado na Tabela 1, para as embalagens de ovos, as maiores concentrações e os menores coeficientes de variação (CV) foram obtidos nas determinações



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

realizadas nas amostras submetidas à calcinação. Tal fato justifica-se pela elevada temperatura a qual a amostra é submetida, fazendo com que os componentes orgânicos presentes sejam volatilizados, restando assim apenas a fração inorgânica das amostras, sujeita a menores interferências durante as análises. Além disso, a calcinação tende a tornar a amostra mais homogênea, diminuindo assim o CV.

Tabela 1 - Teores de cálcio (Ca), silício (Si), enxofre (S), potássio (K), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) presentes em embalagens de ovos obtidos através de análise em EDX-RF.

Elemento	Tipo de preparo da amostra		
	<i>in natura</i>	Compactada	Calcinada
Ca	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	326.271,87±9.348,93	31.068,03±6.338,43
	C_v	0,03	0,20
Si	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	13.178,40±1.495,89	18.932,78±5.334,60
	C_v	0,11	0,28
S	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	9.857,91±359,30	706,61±178,59
	C_v	0,04	0,25
K	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	4.017,30±13,16	476,22±136,26
	C_v	0,00	0,29
Fe	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	38.679,45±933,47	920,95±150,71
	C_v	0,02	0,16
Mn	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	5.361,07±33,40	43,14±13,54
	C_v (%)	0,01	0,31
Cu	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	5.446,16±229,36	81,72±22,94
	C_v	0,04	0,28
Zn	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	3.588,09±116,49	181,57±46,58
	C_v	0,03	0,26

$\bar{X} \pm \sigma$: média ± desvio padrão; C_v : coeficiente de variação.

O CV representa uma estimativa do erro experimental em relação à média geral do ensaio. Considera-se que, quanto menor a estimativa do CV, maior será a precisão do experimento e vice-versa, e, quanto maior a precisão, maior a qualidade experimental e menores diferenças entre estimativas de médias serão significativas (FILHO CARGNELUTTI & STORCK, 2007).

Ainda em relação à Tabela 1, as menores concentrações dos elementos em estudo e os maiores coeficientes de variação foram obtidos nas determinações realizadas com as amostras compactadas na forma de pastilhas, o que pode indicar que este método de preparo de amostras não é aconselhado para determinações utilizando a técnica de EDX-RF. Esses resultados podem ser atribuídos principalmente a problemas de homogeneidade das pastilhas, prejudicando assim as determinações.

Na Tabela 2 pode ser observado que, igualmente ao ocorrido com as determinações realizadas em caixas de ovos, para as embalagens de cereal as maiores concentrações e os menores coeficientes de variação foram obtidos nas determinações realizadas com as amostras submetidas à calcinação, assim como os resultados menos precisos foram os obtidos nas determinações realizadas com as amostras compactadas. O mesmo pode ser observado nas Tabelas 3 e 4, que apresentam os resultados das determinações com amostras de embalagens de pão e pizza, respectivamente.



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Tabela 2 - Teores de cálcio (Ca), silício (Si), enxofre (S), potássio (K), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) presentes em embalagens de cereal obtidos através de análise em EDX-RF.

Elemento	Tipo de preparo da amostra		
	<i>in natura</i>	Compactada	Calcinada
Ca	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	21.829,69±146,78	23.385,48±5.969,58
	C_v	0,01	0,26
Si	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	3.322,98±201,27	9.223,16±3.041,33
	C_v	0,06	0,33
S	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	1.307,66	927,69±171,20
	C_v	0,04	0,18
K	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	224,62±21,54	323,56±46,69
	C_v	0,10	0,14
Fe	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	118,35±5,83	250,16±50,86
	C_v	0,05	0,20
Mn	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	32,56±7,95	44,33±9,75
	C_v	0,24	0,22
Cu	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	0,00±0,00	0,00±0,00
	C_v	0,00	0,00
Zn	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	0,00±0,00	0,00±0,00
	C_v	0,00	0,00

$\bar{X} \pm \sigma$: média ± desvio padrão; C_v : coeficiente de variação.

Tabela 3 - Teores de cálcio (Ca), silício (Si), enxofre (S), potássio (K), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) presentes em embalagens de pão obtidos através de análise em EDX-RF.

Elemento	Tipo de preparo da amostra		
	<i>in natura</i>	Compactada	Calcinada
Ca	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	2.715,77±24,56	497,34±162,19
	C_v	0,01	0,33
Si	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	1.454,31±129,04	841,41±413,78
	C_v	0,09	0,49
S	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	1.457,52±15,30	1.169,95±396,49
	C_v	0,01	0,34
K	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	128,94±5,34	60,41±48,61
	C_v	0,04	0,80
Fe	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	87,85±1,82	77,45±25,09
	C_v	0,02	0,32
Mn	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	61,76±0,37	69,08±20,58
	C_v	0,01	0,30
Cu	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	6,72±11,64	26,07±23,15
	C_v	1,73	0,89
Zn	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	5,88±0,61	0,00±0,00
	C_v	0,10	0,00

$\bar{X} \pm \sigma$: média ± desvio padrão; C_v : coeficiente de variação.



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

Tabela 4 - Teores de cálcio (Ca), silício (Si), enxofre (S), potássio (K), ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu) e zinco (Zn) presentes em embalagens de pizza obtidos através de análise em EDX-RF.

Elemento	Tipo de preparo da amostra			
	<i>in natura</i>	Compactada	Calcinada	
Ca	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	792.551,70±42.706,04	18.819,76±4.653,51	127.343,74±404,74
	C_v	0,05	0,25	0,00
Si	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	8.856,28±327,40	6.803,59±2.354,56	25.473,36±204,32
	C_v	0,04	0,35	0,01
S	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	12.722,30±502,93	856,68±231,44	3.087,07±606,28
	C_v	0,04	0,27	0,20
K	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	9.600,40±868,03	45,82±32,00	1.264,69±18,50
	C_v	0,09	0,70	0,01
Fe	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	17.690,10±6.406,83	896,96±262,68	5.380,66±51,66
	C_v	0,36	0,29	0,01
Mn	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	5.058,88±643,69	102,66±31,90	587,88±19,93
	C_v	0,13	0,31	0,03
Cu	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	3.221,79±5.580,31	24,77±42,91	200,71±8,59
	C_v	1,73	1,73	0,04
Zn	$\bar{X} \pm \sigma$ (mg kg ⁻¹)	0,00±0,00	45,56±13,52	198,31±2,02
	C_v	0,00	0,30	0,01

$\bar{X} \pm \sigma$: média ± desvio padrão; C_v : coeficiente de variação.

Além dos riscos associados à saúde humana, uma vez que os elementos contidos nas embalagens podem migrar para os alimentos acondicionados, a presença de elementos tóxicos, como Mn, Cu e Zn, indica provável impacto ao meio ambiente caso ocorra o descarte inadequado de tais embalagens.

O descarte inadequado de agentes químicos provoca a liberação de seus componentes tóxicos, incluindo os metais pesados, como o chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag), lítio (Li) e manganês (Mn), considerados como resíduos perigosos por contaminar o solo, a água, a atmosfera e por causar danos às diferentes formas de vida, conforme a Norma Regulamentadora NBR 10004 (ABNT, 2004).

Em se tratando de resíduos gerados nos domicílios, o risco é considerado involuntário, uma vez que a comunidade está exposta a um problema sem ter conhecimento de que ele de fato existe, sua amplitude e suas possíveis implicações na saúde. Isto ocorre ao acondicionar e dispor o lixo para a coleta de maneira incorreta. Embora os produtos contenham informações descritas nos rótulos sobre o manuseio, podem ser precursores de alterações no organismo e no ambiente, durante o uso e ao serem descartados inadequadamente (SCHIO, 2001).

O comportamento de poluentes em solos, como metais pesados e suas diversas formas químicas (solúvel, móvel e retida), é, a princípio, ditada por parâmetros físicos, químicos e mineralógicos. Os metais pesados no ambiente podem seguir diferentes vias de fixação, liberação ou transporte, acumulando-se no solo e com isso alterando a atividade microbiana, causando fitotoxicidade e contaminando os recursos hídricos. Isso representa grande risco para a saúde de animais e seres humanos, pois ao entrar na cadeia alimentar em grandes concentrações, causa distúrbios em seus processos metabólicos. Particularmente, nos seres



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

humanos é possível observar efeitos neurotóxicos, hepatotóxicos, nefrotóxicos, teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos (MATTIAZZO e ANDRADE, 2000).

4 Conclusão

A presença de elementos tóxicos nas embalagens alimentícias comprova a existência de riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Elementos tóxicos, como Cu, Zn e Mn, podem trazer vários problemas, tanto à saúde dos consumidores quanto ao meio ambiente. Além do potencial de bioacumulação nos organismos uma vez que sejam ingeridos, esses elementos se caracterizam pelo grande potencial de contaminação de solos e águas, dada a sua grande persistência no ambiente.

Referências

- ABNT. Norma Brasileira Associação Brasileira de Normas Técnicas 10004. 2ª edição. RJ. 71p, 2004.
- 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. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, Brasil, 2009.
- BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. B.CEPPA, Curitiba, v.28, n.1, p.69-84, 2010.
- BRASIL. SVS/MS – Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº30, de 18 de março de 1996. Aprova o Regulamento Técnico sobre os critérios gerais e classificação de materiais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. D.O.U. – Diário Oficial da União, Poder Executivo, de 20 de março de 1996. 1996. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/30_96.htm> Acesso em 06 nov. 2011.
- FILHO CARGNELUTTI, A.; STORCK, L. Estatísticas de avaliação da precisão experimental em ensaios de cultivares de milho. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v. 42, n. 1, p. 17-24, jan. 2007.
- GARCÍA-GOMEZ, C.; CARBONELL, G.; TARAZONA, J. V. Binding of cadmium on raw paper pulp. Relationship between temperature and sorption kinetics. Chemosphere, v. 49, p. 533-538, 2002.
- MATTIAZZO, M. E; ANDRADE, C. A. Aplicabilidade do biossólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. In: Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Ed.Wagner Bettoli, W. e Camargo, O.A. Jaguariuna, SP: EMBRAPA, Meio Ambiente, 2000.
- SARON, E. S. Aprovação de Embalagens para contato com alimentos no Brasil. Informativo CETEA, Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens, v. 19, n. 1, p. 1-4, 2007.



4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 23 a 25 de Abril de 2014

SCHIO, R. Caracterização toxicológica de produtos domésticos que geram resíduos sólidos perigosos e sua destinação no Município de Campo Grande - MS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do mato Grosso do Sul. MS, 2001.

TRIANTAFYLLOU, V. I.; AKRIDA-DEMERTZI, K.; DEMERTZIS, P. G. Migration studies from recycled paper packaging materials: development of an analytical method for rapid testing. **Analytica Chimica Acta**, v. 467, p. 253-260, 2002.