

Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos

Determination of metals present in dyes and pigments used in food packaging.

RIALA6/975

Odair ZENEBON¹, Lúcia Tieco Fukushima MURATA^{1*}, Neus Pascuet¹, Maria Rosa da Silva de ALCÂNTARA¹, Maria Cecília Depieri NUNES¹, Eliani Rosa RIBEIRO¹, Paulo TIGLEA¹

* Endereço para correspondência: Laboratório de Embalagens e Correlatos - Divisão de Bromatologia e Química - Instituto Adolfo Lutz - Av. Dr. Arnaldo 355 CEP: 01246-902 - Fone: 3068 - 2920
e-mail: lumurata@ial.sp.gov.br

RESUMO

Entre os aditivos presentes na formulação de embalagens para alimentos, principalmente embalagens plásticas, incluem-se as substâncias que conferem coloração, classificadas como corantes ou pigmentos, dependendo de sua solubilidade ou não no polímero. Sua adição em materiais para embalagens satisfaz uma exigência estética e tecnológica. Os metais que podem estar presentes como contaminantes das substâncias corantes e portanto nas embalagens, podem migrar para o alimento, apresentando riscos à saúde. O objetivo deste trabalho foi verificar e monitorar os teores de chumbo, cádmio e zinco nestes produtos, e validar a metodologia analítica segundo os Regulamentos Técnicos do Mercosul (Resolução N° 105/99 da ANVISA/MS). A quantificação destes metais foi feita por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Das 407 amostras analisadas 5% estavam em desacordo com os limites estipulados pela legislação vigente. Os altos teores de metais nelas encontrados justificam o controle contínuo que deve ser feito sobre estes produtos.

Palavras-Chave. corantes, pigmentos, teores de: chumbo, cádmio, zinco, embalagens para alimentos.

ABSTRACT

Among the additives used in the formulation of food packaging, specially in plastics packaging, are included substances which provide coloration, classified as coloring or pigments according to their solubility or insolubility in the polymer. The addition of these substances into packaging materials satisfies an esthetic and technological requirements. The metals eventually present as contaminants in colorings and pigments for packaging can migrate to food causing health damages. The purpose of the present study was to verify and to control the levels of lead, cadmium and zinc, in these products and to validate the analytical methodology in accordance to Mercosul Regulations (Resolução N°105/99 ANVISA/MS). The quantification of these metals was performed by flame atomic absorption spectrometry technique. Of 407 samples, 5% were in disagreement with the legislation limits. The high levels of those metals found in analyzed samples justify the continuous control that should be done in this kind of products.

Key Words. coloring, pigments, lead, cadmium, zinc levels, food packaging.

INTRODUÇÃO

Entre os aditivos presentes na formulação de embalagens, principalmente embalagens plásticas, para alimentos, incluem-se as substâncias que conferem coloração e que podem ser classificadas como corantes ou pigmentos, dependendo de sua solubilidade ou não no polímero.

Os pigmentos são geralmente definidos como partículas praticamente insolúveis em solventes ou veículos de origem

orgânica ou inorgânica, em oposição aos corantes que são solúveis⁴³. Entretanto, por se tratar de produtos diferentes em relação à composição química, matéria-prima, mercado, peritos e problemas envolvidos, as indústrias fabricantes elaboraram definições de pigmentos e corantes, separadamente, e submeteram-nas às agências governamentais, a fim de minimizar as confusões existentes entre as duas indústrias.

Assim, a CPMA (Color Pigments Manufactures Association) definiu pigmentos como “partículas sólidas,

orgânicas ou inorgânicas, coloridas, pretas, brancas ou fluorescentes, normalmente insolúveis e que não são física e quimicamente afetadas pelo veículo ou substrato no qual estão incorporados. Eles alteram a aparência do substrato por absorção seletiva e por dispersão da luz, ou ambos. Na sua aplicação, os pigmentos são usualmente dispersos em veículos ou substratos, para produção, por exemplo, de tintas de impressão, plásticos, tintas industriais ou outros materiais poliméricos. Os pigmentos mantêm sua estrutura cristalina ou partículas durante todo o processo de coloração⁵⁹.

A ETAD (Ecological and Toxicological Association of Dyestuff Manufacturing Industry) que representa os fabricantes de corantes, definiu corantes como: “substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, as quais colorem um substrato por absorção seletiva da luz. Corantes são solúveis ou penetram no substrato no processo de aplicação que, no mínimo temporariamente, destroem qualquer estrutura cristalina da substância colorida. Corantes são retidos no substrato por absorção, solução e retenção mecânica ou pela ligação química iônica ou covalente⁵⁹”.

Os corantes e pigmentos são largamente usados em composições de revestimento de todos os tipos, incluindo tintas e vernizes, tintas de impressão, plásticos, borrachas, fibras têxteis sintéticas, papel colorido, cosméticos, lentes de contato, detergentes e sabões, composições de cera, modelagem de barro, giz, crayon, aquarelas, concreto e produtos de alvenaria e cerâmica, entre outras aplicações⁵.

O seu emprego nos mais diferentes materiais satisfaz uma exigência de ordem estética e mercadológica. Pesquisas relacionadas aos aspectos emocionais e psicológicos da aparência afirmam que certas cores e texturas transmitem uma sensação de rigidez ou maciez, de boa qualidade ou austeridade, e, que estes fatores influenciam na decisão final de uma compra²⁹.

Além disso, a sua adição satisfaz também uma exigência de ordem tecnológica, uma vez que os pigmentos podem exercer várias funções simultaneamente, como de proteção anti-corrosão, enchimento, fungicidas e bactericidas, estabilizantes ultravioleta, reforço, etc.¹.

Devido ao seu extensivo uso como agente colorante, nos mais diversos tipos de produtos, os corantes e pigmentos têm sido objeto de vários estudos no que tange a efeitos genotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos relacionados às substâncias utilizadas em sua síntese. Estes estudos apontam não só para os riscos ocupacionais e ambientais provenientes do uso destas substâncias, como também, desenvolvem novos pigmentos com compostos que têm o mínimo risco ocupacional e ambiental associados com sua síntese e uso^{14,15,20,21,28,30,42}.

Com relação aos metais, sabe-se que estes são componentes integrantes do meio ambiente e das matérias vivas. Encontrados em praticamente todos os organismos vivos, eles apresentam uma extensa gama de funções biológicas, tais como: componentes dos sistemas enzimático e redox, ativadores de enzima, etc. Além disto, podem estar presentes nos alimentos,

como resultado do contato do alimento com o meio ambiente, durante sua produção, processamento, manipulação, embalagem, armazenamento, distribuição ou cozimento^{17,24}.

Embora alguns metais presentes nos alimentos sejam essenciais para o bom funcionamento do organismo humano, outros podem ser bastante nocivos à saúde, causando efeitos tóxicos, agudos ou crônicos^{23,46}.

O Decreto-Lei Federal Nº 986/69 de 21 de outubro de 1969 considera os metais arsênio, cádmio, chumbo, cobre, estanho, ferro, mercúrio e zinco, como aditivos incidentais, quando presentes em alimentos. Estes aditivos são definidos como toda substância não adicionada intencionalmente, ou seja, proveniente de substância residual ou migrada, presente no alimento em decorrência dos tratamentos prévios a que tenham sido submetidos a matéria-prima e o alimento “*in natura*” e do contato do alimento com artigos e utensílios empregados nas suas diversas fases de fabricação, manipulação, embalagem, estocagem, transporte ou venda².

O Comitê Misto de Peritos da FAO/WHO sobre aditivos para alimentos da Comissão do Codex Alimentarius considera tais elementos como contaminantes¹⁶.

Dentre os metais que podem estar presentes como contaminantes das substâncias corantes destacam-se o chumbo e o cádmio. O chumbo e o cádmio são metais tóxicos que constituem um sério risco à saúde humana, mesmo em pequenas quantidades, devido ao seu acúmulo progressivo no organismo^{4,7,9,11,19,45}.

Segundo vários estudos, a contaminação por metais tóxicos é ainda hoje, uma das doenças de origem tóxico-ambiental mais comuns que afeta tanto adultos quanto crianças^{6,10,12,18,22,24,25,41}.

Os compostos à base de sais de chumbo e cádmio têm sido largamente empregados como substâncias corantes para diversos tipos de aplicação, devido ao seu alto poder de cobertura, baixo custo e excepcional estabilidade à luz e às altas temperaturas, principalmente quando usados em plásticos e cerâmica, onde a substância corante deve resistir à temperatura de elaboração do material. Quando presentes em embalagens para alimentos, entretanto, esses compostos podem migrar para o conteúdo, no caso o alimento, apresentando riscos para a saúde^{13,26,27}.

O objetivo deste trabalho foi verificar e monitorar os teores de chumbo, cádmio e zinco presentes nos corantes e pigmentos utilizados na elaboração de embalagens para alimentos e validar a metodologia analítica segundo os Regulamentos Técnicos do Mercosul (Res. 105/99 da ANVISA/MS)³.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras estudadas foram corantes e pigmentos, na concentração máxima de uso, utilizados na coloração de embalagens para alimentos.

Foram analisadas 407 amostras de corantes e pigmentos, sendo 52% inorgânicos e 48% orgânicos. A nomenclatura oficial e o número de identificação e a classificação química segundo o Colour Index^{33,34,35,36,37,38,39}, desses corantes e pigmentos, bem como a porcentagem de amostras analisadas de cada um e alguns de seus principais usos estão especificados nas Tabelas 1 e 2 respectivamente.

A preparação das amostras para a quantificação de chumbo, cádmio e zinco foi realizada por extração direta desses elementos com diferentes ácidos inorgânicos diluídos, conforme descrito na Resolução 105/99³, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde, ou seja: para cádmio e zinco, solução aquosa de ácido clorídrico 0,1 mol/L; e para o chumbo, solução aquosa de ácido nítrico 1,0 mol/L. Segundo esta metodologia, esta extração é realizada por meio de agitador magnético durante duas horas. Em lugar deste equipamento foi utilizado um Shaker marca New Brunswick Scientific modelo Innova 4230 a fim de evitar uma possível contaminação das amostras, quando da reutilização da barra magnética utilizada no agitador, devido à dificuldade de sua descontaminação. Nesta metodologia não está especificado o tempo de decantação das amostras após a extração por duas horas. Empiricamente, verificou-se que, após um período de uma hora, o processo de decantação era em geral satisfatório para a separação

das fases. Este período é também o recomendado pela Norma Européia EN 71-3- 1988³². Verificou-se também, no processo de validação da metodologia, que o umedecimento prévio do papel de filtro com os respectivos ácidos utilizados na extração otimizava a recuperação dos padrões e conseqüentemente a detecção dos teores dos metais estudados. A determinação desses metais foi efetuada por espectrofotometria de absorção atômica com chama, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo A Analyst 100, nas seguintes condições: chama oxidante ar/acetileno, corretor de deutério e lâmpadas de cátodo oco de chumbo, cádmio e zinco. A leitura dos elementos foi feita nos seguintes comprimentos de onda (λ) em nm: $\lambda_{Cd} = 228,8$; $\lambda_{Pb} = 283,3$; $\lambda_{Zn} = 213,9$.

Validação Intralaboratorial do método

Para avaliar a exatidão foi usado o método da adição de padrão, devido à falta de materiais de referência certificado mesmo no mercado internacional.

A partir de padrões certificados de chumbo, cádmio e zinco, foram feitas soluções nas concentrações apresentadas na Tabela 3, as quais foram adicionadas em várias amostras de corantes e pigmentos, amostras estas, representativas dos corantes e pigmentos mais comumente empregados em embalagens destinadas a acondicionar produtos alimentícios.

Tabela 1. Corantes e pigmentos inorgânicos analisados neste estudo.

Nome	Nº Colour Index	Classificação Química	% Amostras Analisadas	Alguns Usos
Pigment Blue 29 (Azul Ultramar)	C.I. 77007	Inorgânico	03	Papel, borracha, plásticos e produtos vinílicos
Pigment White 6 (Dióxido de titânio)	C.I. 77891	Inorgânico	27	Papel, plásticos, produtos vinílicos, borrachas, cerâmicas
Pigment Black 7 (Negro de fumo)	C.I. 77266	Inorgânico	11	Tintas, tintas de impressão, plásticos
Óxido de Ferro:				
Pigment Yellow 43	C.I. 77492	Inorgânico	06	Papel, borracha, plásticos e produtos vinílicos
Pigment Red 101	C.I. 77491			
Pigment Brown 6	C.I. 77499			
Pigmentos de Cádmio:				
Pigment Yellow 35	C.I. 77205	Inorgânico	02	Borracha, Tintas de impressão, papel, plásticos, produtos vinílicos, cerâmica, vidro
Pigment Red 108	C.I. 77202			
Pigmentos Complexos Inorgânicos Coloridos:				
'Pigment Brown 24	C.I. 77310	Inorgânico	01	Tintas, tintas de impressão, policloreto de vinila e poliésteres
Pigment Yellow 53	C.I. 77788			
Pigmentos Metálicos:				
Pigment Metal 1 (Alumínio)	C.I. 77000	Inorgânico	01	Tintas
Outros:				
Pigment Violet 15	C.I. 77077	Inorgânico	01	Tintas à base de água e têmpera, como carga em borrachas e plásticos e em adição a outros pigmentos
Pigment White 18	C.I. 77220			
Pigment White 20	C.I. 77019			

Em cada uma destas amostras, foram feitas 10 repetições para cada uma das concentrações, obtendo-se uma recuperação média de: 93% para o zinco; 92% para o cádmio e 80% para o chumbo.

A repetitividade do método apresentou-se adequada com os valores dos coeficientes de variação de 8,1% para chumbo, 2,5% para cádmio e 3,5 % para zinco.

A faixa linear de trabalho utilizada foi de 0,4 a 2,0 mg/L

para o chumbo e de 0,2 a 1,0 mg/L para o cádmio e o zinco. Foram escolhidas estas concentrações, devido aos baixos níveis de metais geralmente encontrados nas amostras de corantes e pigmentos.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), foram determinados usando a recomendação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)^{8,40} onde LD = 3s e LQ =

Tabela 2. Corantes e pigmentos orgânicos analisados neste estudo.

Nome	Nº Colour Index	Classificação Química	% Amostras Analisadas	Alguns Usos
Pigment Blue 15:3 Pigment Green 7	C.I. 74160 C.I. 74260	Ftalocianina	16	Tintas, tintas de impressão, borracha, papel, policloreto de vinila e outros plásticos
Pigment Red 57:1 Pigment Yellow 181 Pigment Red 247 Pigment Blue Pigment Red 48:3 Pigment Red 48:2 Pigment Red 176 Pigment Red 170	C.I. 15850:1 C.I. 11777 C.I. 15915 C.I. 16088-20 C.I. 15865:3 C.I. 15865:2 _____ _____	Monoazo	10	Tintas, tintas de impressão, papel, policloreto de vinila, e outros plásticos
Solvent Red 27 Pigment Yellow 12 Pigment Yellow 14 Pigment Yellow 17 Pigment Yellow 83 Pigment Yellow 93 Pigment Yellow 95 Pigment Yellow 180 Pigment Red 166 Pigment Red 214 Pigment Orange 13 Pigment Red 122 Pigment Violet 19	C.I. 26125 C.I. 21090 C.I. 21095 C.I. 21105 C.I. 21108 C.I. 20034 C.I. 20034 C.I. 20730 _____ _____ C.I. 21110 _____ C.I. 46500	Diazo	13	Tintas, tintas de impressão, papel, policloreto de vinila, plásticos de poliestireno e poliolefinas
Solvent Violet 13 Solvent Violet 36 Solvent Blue 97	C.I. 60725 _____ _____	Antraquinona	03	Resinas termoplásticas, poliestireno, policarbonato e policloreto de vinila
Outros policíclicos que não apresentam grupos azo: Pigment Red 149 Pigment Red 178 Solvent Red 135 Solvent Orange 60	C.I. 71137 C.I. 71155 _____ _____	Perilene Perilene Perinona Perinona	02	Termoplásticos, poliestireno, policloreto de vinila e poliamida
Outros: Pigment Violet 13 Pigment Violet Pigment Orange 64 Solvent Yellow 93	_____ C.I. 51345 C.I. 12760 _____	Orgânico Oxazine Benzimidazona <i>Monomethine</i>	03	Tintas, tintas de impressão, poliestireno, polimetacrilato e policloreto de vinila

10s. (s = desvio padrão), calculados através do menor nível de concentração, ou seja 0,4 mg/L para o chumbo e 0,2 mg/L para o cádmio e zinco. Foram usados os desvios obtidos nos testes de repetitividade.

Os limites de detecção do método foram 0,09mg/kg, 0,02mg/kg e 0,02mg/kg e os de quantificação foram 0,31mg/kg, 0,05mg/kg e 0,07mg/kg para chumbo, cádmio e zinco respectivamente. Na amostra o limite de quantificação deve ser multiplicado pelo fator de diluição que é de 25 vezes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das 407 amostras analisadas observou-se que 5% estavam em desacordo com os limites estabelecidos pela legislação em vigor (Resolução 105/99). Segundo esta legislação, os corantes e pigmentos não devem conter os elementos analisados em quantidades superiores às concentrações especificadas na Tabela 4.

A limitação restrita, presente na legislação, destes metais em corantes e pigmentos utilizados na elaboração de embalagens e equipamentos destinados a entrar em contato com alimentos, visa não só os aspectos toxicológicos, quando da ingestão em excesso destes metais prejudiciais à saúde humana, como também o seu impacto ambiental.

Além disso, a presença destes metais em emissões ou cinzas, quando da incineração de embalagens, ou na lixívia quando a embalagem é exposta em aterros, deve ser limitada a fim de assegurar que tais substâncias não sejam liberadas no

meio ambiente^{31,44}.

Dentre as amostras em desacordo, duas apresentaram-se insatisfatórias para cádmio com teores de 130 mg/kg e 150 mg/kg, compreendidos no intervalo de 100 a 150 mg/kg, conforme Figura 1; quatro para chumbo, com teores variando de 380 mg/kg a 27000 mg/kg compreendidos nos intervalos de 100 a 1000 mg/kg, 1000 a 10000 mg/kg e 10000 a 30000 mg/kg, conforme Figura 2; e dezesseis para zinco com teores variando de 2400 mg/kg a 34000 mg/kg compreendidos nos intervalos de 2000 a 5000 mg/kg, 5000 a 10000 mg/kg e 10000 a 35000 mg/kg, conforme Figura 3; totalizando 20 amostras, uma vez que duas delas apresentaram-se insatisfatórias tanto para zinco quanto para cádmio. Os teores detectados dos metais analisados, bem como a porcentagem de aprovação/rejeição de cada um, para o restante das amostras também encontram-se apresentados nas Figuras 1, 2 e 3.

Foi observado que pigmentos constituídos por polissulfetos não respondem às condições de ensaio estabelecidas pela legislação e nem aos testes de recuperação de padrão, uma vez que os sulfetos de chumbo formados só são solúveis em ácido diluído à quente, o que não está previsto nesta metodologia. Pigmentos com estas características serão objetos de estudos posteriores.

Uma vez que a Res. 105/99 está sendo revista, gostaríamos de sugerir que as observações feitas no item material e método, relacionadas à parte analítica constassem desta revisão a fim de proporcionar confiabilidade a esta metodologia.

CONCLUSÃO

A validação da metodologia pelo método de adição de padrão mostrou-se ser adequada para este tipo de produto, pois

Tabela 3. Concentrações das soluções padrões adicionadas e respectivas faixas de recuperação.

Elemento	Concentração (mg/L)	Faixa de Recuperação %
Pb	0,4	79,58
	0,8	84,08
	1,6	77,22
Cd	0,2	90,07
	0,4	90,01
	0,8	94,62
Zn	0,2	95,23
	0,4	92,31
	0,8	91,65

Tabela 4. Concentrações de chumbo, cádmio e zinco em corantes e pigmentos estabelecidos pela legislação.

Elemento	Concentração(mg/kg)
Chumbo (solúvel em HNO ₃ 1 mol/L)	100
Cádmio (solúvel em HCl 0,1 mol/L)	100
Zinco (solúvel em HCl 0,1 mol/L)	2000

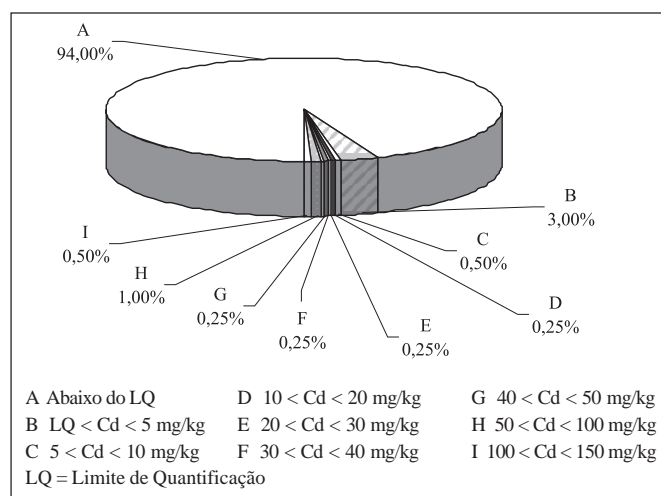


Figura 1. Teores detectados de Cádmio com as respectivas porcentagens de aprovação/rejeição.

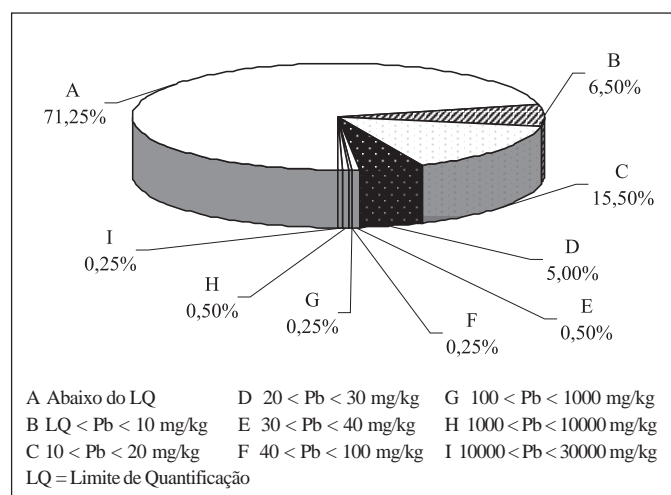


Figura 2. Teores detectados de chumbo com as respectivas porcentagens de aprovação/rejeição.

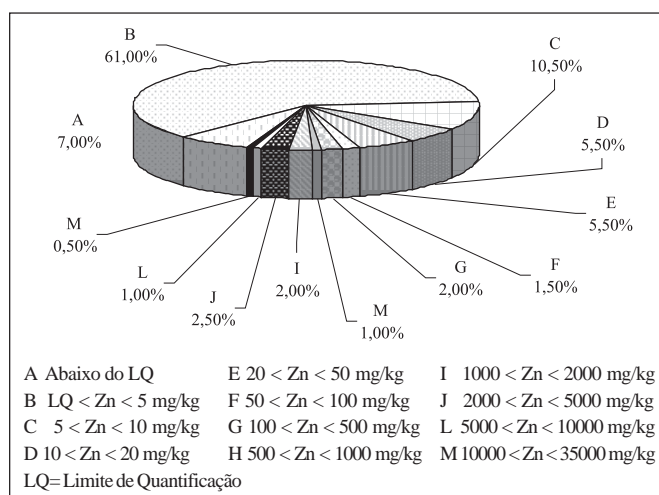


Figura 3. Teores detectados de Zinco com as respectivas porcentagens de aprovação/rejeição.

os resultados obtidos estavam dentro da faixa percentual esperada.

Mesmo com a alta porcentagem de amostras satisfatórias para os três metais analisados, verificou-se que entre os 5% de amostras em desacordo foram detectados teores extremamente acima daqueles estipulados pela legislação, o que justifica o controle contínuo que deve ser feito em corantes e pigmentos utilizados na elaboração de embalagens e equipamentos destinados a entrar em contato com alimentos. Salienta-se ainda, que este controle deve ser ampliado para quantificação de outros metais além dos que foram objetos deste estudo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos as estagiárias Sarah Fernandes e Andreia Iervolino pela colaboração técnica prestada.

REFERÊNCIAS

- Athey, R.D. An overview of coatings technology. *Coating Materials. Athey Technologies*, 102-5, 1993.
- Brasil. Leis, decretos etc. Decreto-Lei Nº 986/69 de 21 de outubro de 1969. Institui normas básicas sobre alimentos. *Diário Oficial da União*, Brasília, 21 de outubro de 1969.
- Brasil. Leis, decretos etc. Resolução 105 de 19 de maio de 1999. Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. *Diário Oficial da União*, Brasília, 20 de maio de 1999. Seção I, pt I, p.21-34.
- Brzóška, M.M. & Moniuzko-Jakoniuk, J. Interactions between cadmium and zinc in the organism. Review. *Food and Chem. Toxicol.*, 39: 967-80, 2001.
- Color Pigments Manufacturers Association. *Manuseio seguro de pigmentos coloridos*. 1º Ed. CPMA, Inc., Alexandria, Virginia 22314, 1993. 65 p.
- Cordeiro, R. et al. Distúrbios neurológicos em trabalhadores com baixos níveis de chumbo no sangue. I: Neuropatia periférica. *Rev. Saúde Pública*, 30(3): 248-55, 1996.
- Criteria (dose/effect relationships) for cadmium. **Commission Of The European Communities**. Oxford, Pergamon Press, 1978. 202 p.
- Currie, L.A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. *Pure Appl. Chem.*, 67 (10): 1669-723, 1995.
- Damstra, T. Toxicological Properties Of Lead. *Environ. Health Perspect.*, 19: 297-307, 1971.
- Elpo, E.R.S. & Freitas, R.J.S. Avaliação dos Teores de Cádmiio, Chumbo, Cromo e Níquel nos Alimentos da Cesta Básica. *B.CEPPA*, 13(2):71-84, 1995.
- Friberg, L. et al. **Handbook on the toxicology of metals**. Amsterdam, Elsevier, 1979.
- Galal-Gorchev, H. Dietary intake, levels in food and estimated intake of lead, cadmium and mercury. *Food Addit. Contam.*, 10 (1): 115-28, 1993.
- Garrido, N.S. et al. Avaliação dos níveis de arsênio, chumbo e cádmio em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos no período de 1982 a 1989. *Rev. Inst. Adolfo lutz*, 51(1/2): 63-8, 1991.
- Hinks, D. et al. Synthesis and evaluation of organic pigments and intermediates. 1. Nonmutagenic benzidine analogs. *Dyes and Pigments*, 44 : 199-207, 2000.
- Hinks, D. et al. Synthesis and evaluation of organic pigments. 2. Studies of bisazomethine pigments based on planar nonmutagenic benzidine analogs. *Dyes and Pigments*, 48: 7-13 , 2001.
- Joint Fao/Who Expert Committe On Food Additives, 41ª, Geneva, 1993. **Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants** Geneva, OMS/ IPCS, 1993. (WHO Food Additives Series, 32)
- Kakuda, Y. Environmental Contaminants in Food – Book Reviews – *Food Res. Int.*, 35: 496 – 7, 2002.
- Landrigan, P.J. & Todd, A.C. Lead Poisoning – *WJM*, 161(2): 153-9, 1994.
- Martell, A.E. Chemistry of carcinogenic metals. *Environ. Health Perspect.*, 40: 207-26, 1981.
- Møller, P. & Wallin, H. Genotoxic hazards of azo pigments and other colorants related to 1-phenylazo-2-hydroxynaphthalene. *Mutat. Res.*, 462: 13-23, 2000.
- Nakpathon, M. et al. Synthesis and evaluation of organic pigments. 4. New monoarylide and diarylide pigments. *Dyes and Pigments*, 48: 93-106, 2001.
- Peterson, N.J. et al. Lead – Contaminated drinking water in Bulk-Water Storage Tanks – Arizona and California, 1993. *Epidemiologic Notes and Reports. MMWR*, 43(41): 751-8, 1994

23. Piotrowski, I.K. & Coleman, J.K. Environmental hazards of heavy metals: summary evaluation of lead, cadmium and mercury. London, MARC/GEMS, **MARC Report**, n.º.20: 1-18, 1980.
24. Rojas, E.et.al. Are metals dietary carcinogens? **Mutat. Res.**, 443: 157-81, 1999.
25. Schilter, B.& Huggett. A.C. Viewpoint Are current regulatory limits for food contaminants suitable for infants and children? **Trends Food Sci. Technol.**, 8: 48 – 53, 1997.
26. Sheets R.W. Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances. **Sci. Total Environ.**, 197: 167-75, 1997 .
27. Sheets R.W. Release of heavy metals from European and Asian porcelain dinnerware. **Sci. Total Environ.**, 212: 107-113, 1998 .
28. Sokolowska, J. et. al. Synthesis and evaluation of organic pigments. 3. Studies based on nonmutagenic twisted benzidines. **Dyes and Pigments**, 48: 15- 27, 2001.
29. Speelman, D. Licensing agreement enhances global colorant capabilities. **Reinforced Plastics**, September, 62-65, 2000.
30. Šulcová, P. & Trojan, M. The synthesis of the $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}La_yO_{2-y/2}$ pigments. **Dyes and Pigments**, 44: 165-8, 2000.
31. The European Parliament. **Directive 94/EC** of the European Parliament and the Council on Packaging and Packaging Waste. December, 1994. 12p.
32. The European Standard. **EN 71-3 British Standard**, Safety of toys. Part 3. Specification for migration of certain elements. 1995.
33. The Society of Dyers And Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists – **COLOUR INDEX**. 3rd ed., Great Britain: Lund Humphries, Bradford and London, v. 1, 1971.
34. The Society of Dyers And Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists – **COLOUR INDEX**. 3rd ed., Great Britain: Lund Humphries, Bradford and London, v. 2, 1971.
35. The Society of Dyers And Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists – **COLOUR INDEX**. 3rd ed., Great Britain: Lund Humphries, Bradford and London, v. 3, 1971.
36. The Society of Dyers And Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists – **COLOUR INDEX**. 3rd ed., Great Britain: Lund Humphries, Bradford and London, v. 4, 1971.
37. The Society of Dyers And Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists – **COLOUR INDEX**. 3rd ed. (Second Revision), Huddersfield: H Charlesworth & Co Ltd, v. 5, 1982.
38. The Society of Dyers And Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists – **COLOUR INDEX**. Revised 3rd ed., Great Britain: Chorley & Pickersgill Ltd, v.6 (First Supplement to Volumes 1-4) , 1975.
39. The Society of Dyers And Colourists & American Association of Textile Chemists and Colourists – **COLOUR INDEX**. 3rd ed. (Second Revision), Huddersfield : H Charlesworth & Co Ltd, v. 7 (Supplement to volumes 1-4 and 6 of the third edition) , 1982.
40. Thompson, M. et. al. Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, n° 5, 835-55, 2002.
41. Todd, A.C et. al. Unraveling the Chronic Toxicity of Lead: An Essential Priority for Environmental Health . **Environ. Health Perspect.**, 104 (1): 141-6, 1996.
42. Trojan, M. et. al. The synthesis of binary zinc (II)-nickel(II) ciclo-tetraphosphates as new special pigments. **Dyes and Pigments**, 44: 161-4, 2000.
43. Trouchin M. Book Review: Color for Science, Art and Technology. Edited by K. Nassau. **J. Photochem. Photobiol.B: Biol.**, 50: 76-8, 1999.
44. Vassilev, S.V. & Danheux, C.B. Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste. 2. Occurrence, abundance and source of trace elements. **Fuel Process. Technol.**, 59: 135-61, 1999.
45. Waalkes, M.P. Cadmium carcinogenesis in review **J. Inorganic Biochem.**, 79: 241– 4, 2000.
46. Zenebon, O. **Migração de chumbo e cádmio de recipientes cerâmicos. Estudo visando a sua regulamentação bromatológica.** São Paulo, 1986. [Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo].