

## AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE ARSÊNIO, CHUMBO E CÁDMIO EM CORANTES E PIGMENTOS UTILIZADOS EM EMBALAGENS PARA ALIMENTOS NO PERÍODO DE 1982 A 1989\*

Neusa Santesso GARRIDO\*\*  
Neus Pascuet PREGNOLATTO\*\*  
Lúcia Tieco Fukushima MURATA\*\*  
Maria Rosa da SILVA\*\*  
Maria Cecília Depieri NUNES\*\*  
José Leopoldo Ferreira ANTUNES\*\*  
Paulo TIGLEA\*\*

RIALA6/711

GARRIDO, N. S.; PREGNOLATTO, N. P.; MURATA, L. T. F.; SILVA, M. R.; NUNES, M. C. D.; ANTUNES, J. L. F. & TIGLEA, P. — 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):63-68, 1991.

**RESUMO:** Foram analisadas 997 amostras de corantes e pigmentos para embalagens de alimentos, no período de 1982 a 1989, visando a determinar seus teores de arsênio, chumbo e cádmio. Destas amostras, 0,2%, 5,4% e 2,7% apresentaram, respectivamente, níveis de arsênio, chumbo e cádmio acima dos estabelecidos pela legislação brasileira. Apesar da frequência das amostras com teores acima do limite ser baixa, os níveis de chumbo e cádmio encontrados foram muito elevados e variaram de ano para ano. Sugere-se neste estudo a alteração do limite de cádmio aceito pela legislação pertinente, de 0,2 para 0,01% em peso.

**DESCRIPTORIOS:** arsênio, chumbo e cádmio; corantes e pigmentos para embalagens de alimentos, determinação; espectrofotometria de absorção atômica; embalagens, análise de corantes e pigmentos.

### INTRODUÇÃO

Na formulação de materiais plásticos para alimentos, muitos são os aditivos presentes. Entre eles, incluem-se as substâncias que conferem cor e que, de acordo com sua solubilidade no polímero, podem ser classificadas em corantes e pigmentos, sendo os primeiros geralmente solúveis e os outros insolúveis<sup>4</sup>.

A indústria transformadora de plásticos, além de empregar substâncias corantes em pó, usa também os chamados concentrados, ou *masterbatches*,

Tratam-se de misturas homogêneas de resina e substâncias corantes com elevados percentuais destas últimas, entre 10 e 40% ou até mais. Estes concentrados são preparados no estado sólido, em forma de grânulos ou pastilhas, e no estado líquido ou pastoso.<sup>5</sup>

A adição de corantes e pigmentos em materiais para embalagens satisfaz uma exigência de ordem estética, além de servir como proteção contra os efeitos da luz, tanto na embalagem como no alimento.

Dentre os metais que podem estar presentes como contaminantes das substâncias corantes desta-

\* Realizado na Seção de Plásticos, Vernizes e Outros Materiais de Embalagens e na Seção de Equipamentos Especializados do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP. Apresentado no VII Encontro Nacional de Analistas de Alimentos, São Paulo, SP, 1991.

\*\* Do Instituto Adolfo Lutz.

cam-se o arsênio, o chumbo e o cádmio. Apesar de ter meia-vida biológica curta, o arsênio possui toxicidade elevada em suas duas formas mais comuns de apresentação (AsIII e AsV), sendo maior na trivalente<sup>13,15</sup>. O chumbo e o cádmio não são alterados nos processos metabólicos e possuem elevado efeito acumulativo no organismo, daí sua fundamental importância toxicológica<sup>3,12</sup>.

Os compostos à base de sais de chumbo e cádmio têm sido largamente empregados como substâncias corantes para diversos tipos de aplicação, devido a seu alto poder de cobertura, baixo custo e excepcional estabilidade à luz e às altas temperaturas, principalmente quando usados em plásticos, onde a substância corante deve resistir à temperatura de elaboração do material; algumas resinas, em especial, requerem temperaturas ao redor de 300°C<sup>8,11</sup>. Quando presentes em embalagens para alimentos, entretanto, esses compostos podem migrar para o conteúdo, apresentando riscos para a saúde.

É necessário, portanto, verificar e prevenir os eventuais efeitos de contaminação causados pelo emprego dessas substâncias.

A Resolução n° 45/772, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos autoriza o emprego de corantes e pigmentos para coloração de utensílios e equipamentos destinados a entrar em contato com alimentos e bebidas de qualquer natureza, desde que não migrem para o conteúdo, e estabelece os limites de metais tóxicos presentes nessas substâncias.

O teor máximo permitido de arsênio em corantes e pigmentos na legislação brasileira é 0,005% em peso, o de chumbo é 0,01% e o de cádmio é 0,2%<sup>2</sup>, os mesmos valores constantes na legislação belga<sup>1</sup> e italiana<sup>9</sup>. A legislação da França<sup>5</sup> difere apenas no limite para o cádmio, aceito nessas substâncias apenas até 0,1% em peso. Tem sido questionado o alto valor do limite aceito para o cádmio, posto que sua toxicidade é similar à do chumbo<sup>13</sup>.

Existem controvérsias na literatura quanto ao tipo de controle das substâncias corantes, pois um de seus requisitos de uso é a não migração para o alimento<sup>10</sup>. Neste caso, o controle dessas substâncias poderia limitar-se à verificação da migração do corante para o alimento, através de métodos analíticos visuais ou instrumentais<sup>6</sup>. Entretanto, as impurezas tóxicas eventualmente presentes nessas substâncias podem migrar sem alterar o produto, determinando, porém, um efeito de contaminação que deve ser evitado e controlado<sup>8</sup>. Além disso, em termos nacionais, o controle de contaminantes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens é ainda mais importante, em função da possibilidade de uso indevido, tanto dos corantes como das embalagens.

O objetivo deste trabalho é verificar a incidência de arsênio, chumbo e cádmio em corantes e pigmentos utilizados como aditivos na formulação de materiais plásticos destinados a entrar em contato com alimentos, no período de 1982 a 1989. Através dos dados obtidos, sugere-se a alteração do limite de cádmio aceito pela legislação brasileira, de 0,2% para 0,01% em peso, equiparando-o ao limite estabelecido para o chumbo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

No período de 1982 a 1989, foram analisadas 997 amostras de corantes e pigmentos para plásticos destinados a entrar em contato com alimentos, em diferentes formas de apresentação, para a determinação dos teores de arsênio, chumbo e cádmio. Essas amostras foram encaminhadas ao Instituto Adolfo Lutz por fabricantes e consumidores, a fim de serem submetidas a análises de orientação ou a análises prévias para a obtenção de registro do produto.

Para a determinação do arsênio foi utilizado o método descrito das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz<sup>7</sup>, sendo a sensibilidade do método empregado de 0,2 mg/kg. Para a determinação de chumbo e cádmio foi efetuada, inicialmente, uma prova semi-quantitativa<sup>7</sup>, com sensibilidade de 2 mg/Kg. Nos casos em que foi constatada a presença de chumbo e/ou cádmio, as amostras foram submetidas à determinação desses elementos por espectrofotometria de absorção atômica com chama, por ser esta uma técnica seletiva e permitir conhecer com exatidão os níveis de ambos os metais, eliminando interferências de outros elementos. As condições experimentais obedeceram à seguinte descrição:

Cerca de 10 gramas da amostra foram pesados com exatidão e submetidos à destruição da matéria orgânica por via seca<sup>7</sup> em mufla a 400°C, após carbonização em chapa elétrica. O resíduo foi dissolvido em solução de ácido clorídrico 0,1M e transferido para balão volumétrico de 100ml, completando-se o volume com essa solução.

Procedeu-se de modo análogo para a preparação dos padrões de trabalho e dos brancos. Foi efetuada a leitura das soluções em espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, mod. 460, com corretor de deutério e lâmpadas EDL de chumbo e de cádmio nas condições instrumentais indicadas pelo fabricante para os elementos em estudo. O limite de determinação do método utilizado foi 5 mg/kg para o chumbo e 0,25 mg/kg para o cádmio.

Os resultados encontrados foram submetidos a análise estatística comparativa, empregando os seguintes métodos: cálculo do qui-quadrado, teste

“t” de Student, teste “F” de Snedecor e cálculo do coeficiente de correlação entre variáveis<sup>14</sup>.

## RESULTADOS

Das amostras analisadas, apenas 2 apresentaram teor de arsênio acima do limite estabelecido pela legislação: um corante orgânico rosa (200 mg/kg) e um pigmento inorgânico vermelho (60 mg/kg).

A tabela 1 mostra os valores máximos de chumbo e de cádmio encontrados a cada ano nas amostras analisadas. Mostra, ainda, o número de amostras com teores significativos de chumbo ou cádmio e as frequências anuais de aprovação das amostras.

No caso das amostras contendo excesso de cádmio, foram diferenciadas as quantidades que superaram o limite estabelecido pela legislação vigente<sup>2</sup> — 2.000 mg/kg — e as quantidades que superaram o limite proposto pelo presente trabalho — 100 mg/kg. A mesma diferenciação foi seguida para o cálculo dos índices das amostras, estiveram contidos na faixa até 20 mg/kg, sendo, no total, 92,9% para o chumbo e 94,8% para o cádmio.

Tabela 2 mostra, para cada cor, a distribuição das amostras por faixa de concentração para o chumbo e para o cádmio. Pôde-se verificar que os teores desses metais, na maioria das amostras, estiveram contidos na faixa até 20 mg/kg, sendo, no total, 92,9% para o chumbo e 94,8% para o cádmio.

TABELA 1

*Níveis de Pb e Cd em corantes e pigmentos para plásticos destinados a entrar em contato com alimentos, no período de 1982 a 1989*

Ano	Número de Amostras	Chumbo (mg/kg) Valor máx.	Cádmio (mg/kg) Valor máx.	Amostras com teores elevados						Frequência de Aprovação (a)	Frequência de aprovação (b)
				Chumbo >100 mg/kg		Cádmio >100 mg/kg		Cádmio >2.000 mg/kg			
				Nº	%	Nº	%	Nº	%		
1982	82	758.377	778.100	2 (2,4)	3 (3,7)	3 (3,7)			93,9	93,9	
1983	155	200	2.500	4 (2,6)	2 (1,2)	1 (0,6)			96,8	96,8	
1984	123	(c)	(c)	0 (0,0)	0 (0,0)	0 (0,0)			100,0	100,0	
1985	150	15.243	33.934	13 (8,7)	11 (7,3)	8 (5,3)			86,0	84,7	
1986	94	16.000	138.600	6 (6,4)	4 (4,2)	3 (3,2)			90,4	90,4	
1987	50	12.500	88.000	4 (8,0)	3 (6,0)	3 (6,0)			86,0	86,0	
1988	158	4.900	19.100	14 (8,9)	11 (6,9)	4 (2,5)			88,6	85,4	
1989	185	13.200	39.000	11 (5,9)	13 (7,1)	5 (2,7)			91,4	87,0	

(a) De acordo com os limites para Pb, Cd e As estabelecidos pela legislação brasileira<sup>2</sup>.

(b) De acordo com os limites para Pb, Cd e As propostos no presente trabalho.

(c) Valor abaixo do limite de sensibilidade do método.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A contaminação por arsênio das substâncias corantes analisadas foi muito pequena: apenas 0,2% das amostras apresentaram teor desse elemento acima do permitido pela legislação vigente.

A análise estatística comparativa entre os períodos 1982-84 e 1985-89 evidenciou uma diminuição significativa ( $p < 0,005$ ) nas frequências de aprovação das amostras, registrando um decréscimo do padrão de qualidade dos corantes e pigmentos no que diz respeito à presença de chumbo e cádmio, a partir de meados da década passada. Essa constatação aponta para a necessidade de atenção, por parte das autoridades sanitárias, aos fatores que possam ter determinado essa perda de qualidade.

Os níveis máximos de chumbo e de cádmio, determinados a cada ano, foram bastante elevados,

o que pode sugerir que a presença desses metais nos corantes e pigmentos não fosse apenas proveniente de contaminação, mas sim devida à utilização desses elementos como base dos produtos apresentados.

Apesar das frequências anuais de aprovação das amostras serem elevadas, o alto nível de contaminação das que foram condenadas é fator de preocupação e reforça a hipótese acima. Produtos com alto nível de contaminação por chumbo ou cádmio não são indicados para embalar ou acondicionar alimentos, principalmente os de tipo ácido, para os quais é maior o risco de extração desses metais e sua migração para o produto alimentício.

Com relação à distribuição das amostras por nível de chumbo, as cores branca, cinza e preta apresentaram os melhores perfis, com quase todas as

TABELA 2

*Distribuição dos níveis de chumbo e cádmio por faixa de concentração em função da cor.*

	Metais analisados (mg/kg)	CORES																									
		Branca (269)		Vermelha (167)		Azul (114)		Verde (54)		Amarela (176)		Marrom (31)		Preta (79)		Laranja (28)		Violeta (28)		Rosa (12)		Bege (28)		Cinza (11)		Total (977)	
		Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%
CHUMBO	≤ 20	269	(100,0)	147	(88,0)	111	(97,4)	42	(77,8)	155	(88,1)	29	(93,5)	77	(97,5)	24	(85,7)	27	(96,4)	10	(83,3)	24	(85,7)	11	(100,0)	926	(92,9)
	21-50	0	(0,0)	2	(1,2)	0	(0,0)	4	(7,4)	3	(1,7)	1	(3,2)	1	(1,3)	1	(3,6)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	12	(1,2)
	51-100	0	(0,0)	3	(1,8)	0	(0,0)	0	(0,0)	1	(0,6)	0	(0,0)	1	(1,3)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	5	(0,5)
	> 100	0	(0,0)	15	(9,0)	3	(2,6)	8	(14,8)	17	(9,7)	1	(3,2)	0	(0,0)	3	(10,7)	1	(3,6)	2	(16,7)	4	(14,3)	0	(0,0)	54	(5,4)
CÁDMI	520	269	(100,0)	163	(97,6)	112	(98,2)	50	(92,6)	158	(89,8)	28	(90,3)	78	(98,7)	23	(82,1)	27	(96,4)	11	(91,7)	16	(57,1)	10	(90,9)	945	(94,8)
	21-50	0	(0,0)	1	(0,6)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	1	(3,6)	0	(0,0)	0	(0,0)	1	(3,6)	0	(0,0)	3	(0,3)
	51-100	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	2	(3,7)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	1	(9,1)	3	(0,3)
	101-2000	0	(0,0)	0	(0,0)	2	(1,8)	0	(0,0)	7	(4,0)	1	(3,2)	1	(1,3)	4	(14,3)	1	(3,6)	0	(0,0)	3	(10,7)	0	(0,0)	19	(1,9)
	> 2000	0	(0,0)	3	(1,8)	0	(0,0)	2	(3,7)	11	(6,3)	2	(6,5)	0	(0,0)	0	(0,0)	0	(0,0)	1	(8,3)	8	(28,6)	0	(0,0)	27	(2,7)

amostras na faixa até 20 mg/kg. De modo complementar, os piores perfis foram apresentados pelas cores verde, rosa, bege e laranja, com distribuição significativamente diferente ( $p < 0,05$ ) do perfil médio.

No que diz respeito ao nível de cádmio, verificou-se que este metal esteve presente em menor número de amostras, quando comparado com o chumbo. Foram as cores branca, preta e violeta que apresentaram os melhores perfis de distribuição, também com quase todas as amostras na faixa até 20 mg/kg. Registraram os piores perfis as cores bege, laranja, verde e rosa, com distribuição das amostras significativamente diferente ( $p < 0,05$ ) do perfil médio.

Não houve nenhum caso de contaminação significativa por mais de um elemento numa mesma

amostra, quando considerado o limite estabelecido pela legislação vigente. Quando considerado o limite proposto no presente trabalho, cinco amostras apresentaram, simultaneamente, altos índices de contaminação por chumbo e por cádmio.

A proposta de alteração do limite máximo aceito pela legislação, de 2.000 para 100 mg/kg, permite tornar mais segura a utilização de corantes e pigmentos para plásticos, do ponto de vista da saúde individual e coletiva. Outrossim, essa alteração sequer acarretaria maiores dificuldades para os fabricantes envolvidos na produção desses aditivos para plásticos, posto que não há diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os perfis de aprovação segundo os dois critérios, tendo sido bastante elevada a correlação positiva entre eles.

RIALA6/711

GARRIDO, N.S.; PREGNOLATTO, N.P.; MURATA, L.T.F.; SILVA, M.R.; NUNES, M. C.D.; ANTUNES, J.L.F. & TIGLEA, P. — Evaluation of arsenic, lead and cadmium levels in pigments and colours utilized in food packages, for the period 1982-1989. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 51 (1/2):63-68, 1991

ABSTRACT: 997 samples of pigments and colours for food packages were analysed for their arsenic, lead and cadmium contents, for the period 1982-1989. The levels for these contaminants showed 0.2% of samples with arsenic above the limits allowed by law, 5.4% with lead and 2.7% with cadmium. Although only few samples showed high levels of contamination, the contents of lead and cadmium found were very high and changed year by year. In this paper, authors suggest the brazilian legislation should change the limit accepted for cadmium contamination, from 0.2 to 0.01% in weight.

DESCRIPTORS: arsenic, lead and cadmium; pigments and colours for food packages, determination; flame atomic absorption spectrophotometry; package pigments and colours analysis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BÉLGICA. Leis, decretos, etc. Arrêté royal du 25 août 1976, du Ministère de la Santé Publique et de la Famille. *Moniteur Belge*, Bruxelles, 24 sept. 1976. p. 12029-82. Complète l'arrêté royal du 12 sept 1972 relatif à la fabrication, au commerce et à l'emploi des objets et matières destinés à être mis en contact avec les denrées et substances alimentaires.
2. BRASIL. Leis, decretos, etc. Resolução 45/77 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. *Diário Oficial*, Brasília, 1º fev. 1978. Seção I, pt I, p. 1781-95. Aprova as listas de polímeros, resinas e respectivos aditivos e regulamenta seu emprego na elaboração ou revestimento de embalagens...
3. COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. *Criteria (dose/effect relationships) for cadmium*. Report of a Working Group of Experts... Oxford, Pergamon Press, 1978. p. 15-120.
4. ELKIND, R. — *Plásticos: produção, características e utilização*. (São Paulo), FDTE/EPUSP/IPT, s.d.. Cap. 6, p. 6.12-6.20.
5. FRANÇA. Leis, decretos, etc. Circulaire n. 176 du 2 déc. 1959. *Journal Officiel de la République Française*. Paris, 30 déc. 1959. p. 109. Relative aux pigments et colorants des matières plastiques et emballages.
6. GARLANDA, T. — Migration des matières colorantes. *Ann. Inst. Super. Sanità.*, 8, 461-73, 1972.
7. INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo) — *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. 3ª ed. São Paulo, IMESP, 1985, V.1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. p. 66, 462-3.
8. ITALIA, A. & BARUCCI, U. — Aspetti sanitari, tecnici e normativi riguardanti i pigmenti e i coloranti. In: CONVEGNO DI STUDIO SUGLI ASPETTI SANITARI, TECNICI E NORMATIVI DEI MATERIALI IN CONTATO CON ALIMENTI, Roma, 1970. *Atti*. Roma, Società

GARRIDO, N. S.; PREGNOLATTO, N. P.; MURATA, L. T. F.; SILVA, M. R.; NUNES, M. C. D.; ANTUNES, J. L. F. & TIGLEA, P. — 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):63-68, 1991.

---

- Italiana di Scienza dell'Alimentazione, 1970. p. 263-96.
9. ITÁLIA. Leis, decretos, etc. Decreto ministeriale 21 marzo 1973. *Gazzeta Ufficiale della Repubblica Italiana*, Roma, 20 aprile 1973. Pt. I (supl. 104) p. 132-68. Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale.
10. McCOWIN, G.L. — Non-migrating polymer colors don't require FDA approval. *Food Chem. News*: 29-32, may 9, 1988.
11. MILES, D.C. & BRISTON, J.H. — *Tecnologia dos Polímeros*. São Paulo, EDUSP/Polígono, 1975. p. 434.
12. PIOTROWSKI, J.K. & COLEMAN, D.O. — *Environmental hazards of heavy metals: summary evaluation of lead, cadmium and mercury*. London, MARC/GEMS, 1980. p. 1-18. (MARC report n. 20).
13. SAX, N.I. — *Dangerous properties of industrial materials*. 5th ed. New York, Van Nostrand/Reinhold, 1979. p. 388-90, 455-9, 765-71.
14. SPIEGEL, M.R. — *Estatística*. São Paulo, McGraw-Hill, 1978. p. 310-30.
15. WORLD HEALTH ORGANIZATION — *Arsenic*. Genève, WHO, 1981. 174 p. (Environmental Health Criteria, 18).

Recebido para publicação em 18 de dezembro de 1990.