



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

RENATA NEGRINI

**QUANTIFICAÇÃO DA MIGRAÇÃO ESPECÍFICA DE CONTAMINANTES
METÁLICOS PROVENIENTES DE UTENSÍLIOS REVESTIDOS COM
POLITETRAFLUORETILENO EM SIMULANTE ÁCIDO DE ALIMENTOS**

**CAXIAS DO SUL
2021**

RENATA NEGRINI

**QUANTIFICAÇÃO DA MIGRAÇÃO ESPECÍFICA DE CONTAMINANTES
METÁLICOS PROVENIENTES DE UTENSÍLIOS REVESTIDOS COM
POLITETRAFLUORETILENO EM SIMULANTE ÁCIDO DE ALIMENTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Universidade de Caxias do Sul (UCS) como
requisito parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto

**CAXIAS DO SUL
2021**

RESUMO

O aumento da necessidade de novos materiais e revestimentos na indústria alimentícia fez com que o uso do politetrafluoretileno ganhasse destaque. Por apresentar características de auto-lubrificação e anti-aderência à um custo acessível, é o polímero mais utilizado em revestimentos destinados ao contato direto e prolongado com o alimento. Isto iniciou uma recorrente preocupação com a saúde do consumidor destes produtos. O politetrafluoretileno, além de conferir anti-aderência, tem a função de proteger o metal base das panelas e frigideiras das condições de cozimento ao qual são expostas. Porém, durante o uso, este revestimento pode sofrer danos como, por exemplo, ranhuras causadas por talheres, rompendo a microcamada do polímero e expondo o metal base. Este trabalho aborda o estudo da migração específica de uso repetido dos metais alumínio, ferro, chumbo, cádmio, bário e zinco em duas situações, com o revestimento polimérico íntegro e danificado, ou seja, com riscos de talheres. O simulante ácido acético com concentração de 3% (m/v) considerado pela ANVISA o mais agressivo, foi deixado em contato com 90% da superfície interna das frigideiras por 4 horas a 100 °C. Os ensaios de migração mostraram que houve migração representativa de contaminantes para o simulante apenas do metal alumínio. Este, quando ensaiado com o revestimento íntegro gerou uma migração que excedeu o limite de migração em mais de 6 vezes, enquanto que o revestimento danificado apresentou uma migração que excedeu um patamar de pouco menos de 10 vezes o regulamentado pela legislação. Ambos resultados representam um possível perigo à saúde dos consumidores destes utensílios. Os demais metais analisados não apresentaram migração relevante para causar quaisquer danos à saúde do consumidor.

Palavras-chave: politetrafluoretileno, utensílios alimentícios, migração, metais.

ABSTRACT

The growing need of new materials and coatings in the industrial foodstuff segment made the use of polytetrafluoroethylene more powerful. Due to the auto-lubricating and anti-sticking characteristics at an affordable cost, it is the most used polymer intended for direct and prolonged food contact. This started a recurrent concern about the health of these products consumers. Polytetrafluoroethylene, in addition to providing anti-sticking, has the function of protecting the base metal of pans and frying pans from the weather harm to which it is exposed. However, during the use, this coating can suffer damage such as cutlery scratches, and in addition to breaking the polymer microlayer, it also exposes the base metal. This work approaches the study of the specific migration in repeated use of the metals aluminum, iron, lead, cadmium, barium and zinc in two situations, with the polymeric coating intact and damaged, in other words, with cutlery scratches. The 3% (w/v) concentration acetic acid simulant, considered by ANVISA as the most aggressive one, waslet in contact with 90% of the frying pan intern surface for 4 hours at 100 °C. Migration tests showed that was representative contaminants migration just for aluminum. This one, when tested with the coat intact gave an exacerbated migration limit in more than 6 times, and the damaged coat presented a threshold of almost 10 times the regulated by law. Both results represents a possible health hazard for these utensils costumers. The other metals analyzed did not show relevant migration to cause any damage to the consumer's health.

Keywords: polytetrafluoroethylene, foodstuff products, migration, metals.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Forma estrutural PTFE e representação esquemática da proteção da cadeia pelos átomos de flúor..... | 13 |
| Figura 2 - Macroprocesso de aplicação do PTFE em utensílios metálicos..... | 16 |
| Figura 3 – Partes constituintes de uma frigideira metálica com revestimento de PTFE..... | 17 |
| Figura 4 - Equilíbrio entre as quantidades de contaminantes nas panelas e alimentos..... | 19 |
| Figura 5 - Variação da concentração de migrante em função da temperatura..... | 22 |
| Figura 6 - Variação da concentração de migrante em função do tempo de contato.. | 22 |
| Figura 7 – Fluxograma da primeira etapa, com o revestimento íntegro..... | 39 |
| Figura 8 – Fluxograma da segunda etapa, com o revestimento danificado..... | 40 |
| Figura 9 – Representação da frigideira nas etapas I e II..... | 41 |
| Figura 10 – Migração específica para o alumínio..... | 49 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 – Principais propriedades e aplicações do PTFE..... | 14 |
| Quadro 2 – LME em mg de metal por kg de alimento ou simulante..... | 26 |
| Quadro 3 - Ingestão Diária Recomendada (IDR) para Adultos..... | 28 |
| Quadro 4 – Categorias de alimentos e seus respectivos simulantes..... | 30 |
| Quadro 5 – Temperaturas de contato reais dos alimentos com os utensílios e seu respectivos tempos de ensaio com os simulantes A, B, C e D'..... | 31 |
| Quadro 6 – Tempos de contato reais (mais críticos) dos alimentos com os utensílios e seu respectivos tempos de ensaio com os simulantes A, B, C e D'..... | 32 |
| Quadro 7 – Tempos e temperaturas usuais para o simulante D', e as equivalências para o simulante D..... | 33 |
| Quadro 8 – Composição química da amostra..... | 36 |
| Quadro 9 – Condições de tempo e temperatura de ensaio..... | 37 |
| Quadro 10 – Codificação das amostras, para cada metal analisado..... | 38 |
| Quadro 11 – Resultados do migração específica para o bário..... | 43 |
| Quadro 12 – Resultados do migração específica para o zinco..... | 43 |
| Quadro 13 – Resultados do migração específica para o cádmio..... | 45 |
| Quadro 14 – Resultados do migração específica para o chumbo..... | 46 |
| Quadro 15 – Resultados do migração específica para o alumínio..... | 47 |
| Quadro 16 – Resultados do migração específica para o ferro..... | 50 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |
| ATSDR | Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças |
| CFC | Clorofluorcarbono |
| COBEQ | Congresso Brasileiro de Engenharia Química |
| EFSA | European Food Safety Authority |
| EN | European Norm |
| FCG | Fator de Redução de Gorduras |
| FUNASA | Fundação Nacional da Saúde |
| INMETRO | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia |
| LAPAM | Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais |
| LC | Limite de Composição |
| LME | Limite de Migração Específica |
| LMT | Limite de Migração Total |
| LOAEL | Níveis mais baixos do Efeito Observado |
| ME | Migração Específica |
| MERCOSUL | Mercado Comum do Sul |
| MPPO | Óxido de Polifenileno Modificado |
| OCP | Organismo de Certificação de Produtos |
| OMS | Organização Mundial da Saúde |
| PTFE | Politetrafluoretileno |
| RDC | Resolução da Diretoria Colegiada |
| SENAI | Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial |
| TDAH | Transtorno do Déficit de Atenção com Hiperatividade |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 1.1 | OBJETIVO GERAL..... | 11 |
| 1.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 11 |
| 2 | REFERENCIAL TEÓRICO..... | 12 |
| 2.1 | POLITETRAFLUORETILENO (PTFE): CONCEITOS GERAIS..... | 12 |
| 2.1.1 | Contexto histórico, usos e aplicações do PTFE..... | 13 |
| 2.1.2 | Processo de aplicação do revestimento de PTFE..... | 16 |
| 2.2 | UTENSÍLIOS METÁLICOS COM REVESTIMENTO POLIMÉRICO (PTFE) EM CONTATO COM ALIMENTOS..... | 17 |
| 2.2.1 | Migração Total e Específica..... | 19 |
| 2.2.2 | Contaminação de Alimentos pela Migração de Componentes..... | 23 |
| 2.2.2.1 | Compostos Metálicos: conceitos..... | 25 |
| 2.3 | NORMATIZAÇÕES E ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DOS CONTAMINANTES..... | 27 |
| 2.4 | REPRODUÇÃO DO PROCESSO DE COCÇÃO DE ALIMENTOS..... | 29 |
| 2.4.1 | Simulantes de Alimentos..... | 29 |
| 2.4.2 | Temperatura e Tempo de Ensaio..... | 30 |
| 2.4.2.1 | Temperatura e tempo de ensaio para o simulante D – alimentos gordurosos..... | 33 |
| 2.5 | ESTUDOS RECENTES SOBRE A MIGRAÇÃO DE CONTAMINANTES.. | 33 |
| 3 | METODOLOGIA..... | 36 |
| 3.1 | MATERIAIS..... | 36 |
| 3.2 | PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 37 |
| 3.3 | REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS..... | 38 |
| 3.4 | CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 41 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 43 |
| 4.1 | BÁRIO..... | 42 |
| 4.2 | ZINCO..... | 43 |
| 4.3 | CÁDMIO..... | 45 |

| | | |
|----------|---------------------------------------|-----------|
| 4.4 | CHUMBO..... | 46 |
| 4.5 | ALUMÍNIO..... | 47 |
| 4.6 | FERRO..... | 50 |
| 5 | CONCLUSÃO..... | 52 |
| 5.1 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 53 |
| | REFERÊNCIAS..... | 54 |

1 INTRODUÇÃO

É direito básico do consumidor obter alimentos e utensílios alimentícios seguros e com qualidade garantida. Estas exigências fizeram com que a segurança dos alimentos após o contato com estes utensílios venha ganhando cada vez mais destaque, fazendo com que os fabricantes se responsabilizem por produzir mercadorias inócuas aos consumidores. A manufatura destes produtos é normatizada, no Brasil, pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

A migração de componentes, prejudiciais à saúde ou não, como o nome sugere, tem por conceito básico a transferência de compostos dos utensílios culinários (neste caso dos revestimentos poliméricos) para os alimentos. Diversos fatores podem acarretar este fenômeno, tais como temperatura, pH, tempo de contato, relação superfície de contato/volume de alimento, além das várias técnicas utilizadas no acondicionamento de alimentos.

Discorrendo sobre utensílios metálicos com revestimento polimérico, especificamente de politetrafluoretileno (PTFE), comumente conhecido como Teflon®, um dos tópicos a serem normatizados é a migração específica do produto para o alimento. Cada elemento, ou classe de compostos, têm um limite máximo de transferência de contaminantes, geralmente expresso em quantidade de contaminante por quantidade de simulante, que é um produto que imita as características de um determinado grupo de alimentos.

Os componentes que podem migrar de utensílios metálicos com revestimento de PTFE são essencialmente os metais oriundos da liga utilizada. Quando o revestimento não estiver mais íntegro, com riscos ou ranhuras, diversos metais podem migrar, tais como: Al, Ba, Zn, Fe dentre outros, e metais pesados: Cd e Pb. Quaisquer quantidades destes componentes que excederem o especificado pela ANVISA não podem ser comercializados, pois são potencialmente perniciosos à saúde.

Uma vez que estes contaminantes são bioacumuláveis, sua concentração no sangue pode demorar a aparecer, mas torna seus efeitos à saúde silenciosos até que os danos sejam irreversíveis. Por isso, devido a este potencial risco à saúde, a quantificação dos migrantes que podem ser transferidos destes utensílios para os alimentos é de suma importância para garantir o uso seguro aos consumidores.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a migração específica de contaminantes metálicos provenientes de frigideiras metálicas revestidas com PTFE para simulante de alimento.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Quantificar, através de ensaios de migração específica, contaminantes metálicos presentes em frigideiras metálicas revestidas com politetrafluoretileno, com o simulante ácido acético 3% m/v, em função de parâmetros de tempo e temperatura mais críticos para os determinados utensílios, com revestimentos íntegros e revestimentos deteriorados.

Verificar se ocorre migração de elementos metálicos, como Al, Fe, Cd, Pb, Ba e Zn por meio de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.

Comparar se os resultados obtidos para os contaminantes supracitados estão em concordância com os dispostos nas normas em vigor.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

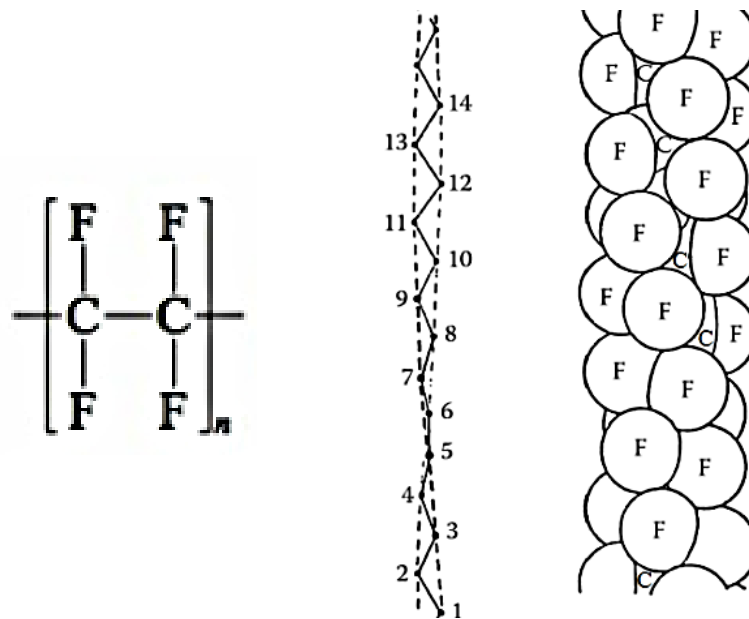
2.1 POLITETRAFLUORETILENO (PTFE): CONCEITOS GERAIS

A palavra polímero pode ser traduzida do grego como a junção de duas outras palavras, *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Por via de regra, são formadas moléculas de cadeias muito longas, constituídas de átomos de carbono ligados por meio de ligações covalentes à radicais ou outros átomos (CALLISTER; RETHWISCH, 2007).

Os polímeros podem ser divididos em termoplásticos e termorrígidos. Os termoplásticos são caracterizados por manterem a forma à que lhe foi dada quando aquecidos e moldados. Uma vez que as cadeias poliméricas se associam por meio de forças intermoleculares, esta propriedade de moldagem ocorre devido ao fato de que as ligações secundárias, que são fracas, são quebradas conforme a elevação da temperatura sobre o material, permitindo a movimentação entre as cadeias. Já os termorrígidos são polímeros que formam ligações químicas irreversíveis durante o processo de cura. Com a formação das ligações cruzadas entre as cadeias os polímeros termorrígidos não podem ser reciclados, uma vez que o uso das mesmas temperaturas de processamento de termoplásticos acarretaria degradação do material (CANEVAROLO JR, 2006).

Comercialmente conhecido como Teflon[®], o PTFE é um fluoropolímero termoplástico formado de átomos de carbono e flúor sendo muito utilizado em aplicações de engenharia, em razão do seu alto potencial de resistência elétrica e a agentes químicos. É insolúvel em compostos orgânicos, salvo os fluoretados. O PTFE é autolubrificante e antiaderente pois possui grande quantidade de flúor (SMITH; JAVAD, 2012), fazendo com que a cadeia de carbono fique protegida. Conforme Figura 1, os números representados na cadeia esquematizada à esquerda representam o número de grupos de CF₂ presentes na molécula de PTFE. Essa proteção reduz a energia de superfície, conferindo ao material característica antiaderente e o terceiro menor coeficiente de atrito de todos os materiais sólidos (OLABISI; ADEWALE, 2016).

Figura 1 – Forma estrutural PTFE e representação esquemática da proteção da cadeia pelos átomos de flúor.



Fonte: PIEDADE (2012).

Em temperatura ambiente, o PTFE é um sólido opaco branco. Quando polimerizado em 327 °C (620 °F), temperatura em que começa o processo de fusão, torna-se esverdeado. É formado por monômeros $[-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-]$ (dois átomos de flúor (F) ligados a um átomo de carbono (C)) que compõe sua cadeia polimérica básica, conforme Figura 1.

Devido ao tamanho do átomo de flúor e à uniformidade e regularidade da cadeia de carbonos, é considerado um polímero cristalino de alta densidade, entre 2,13 e 2,19 g/cm³, apresentando assim resistência ao impacto. Porém sua fluência é baixa, de igual modo que sua resistência à tração e ao desgaste (SMITH; JAVAD, 2012).

2.1.1 Contexto histórico, usos e aplicações do PTFE

Em 1938, o químico estadunidense Roy J. Plunkett, na época funcionário da empresa multinacional DuPont, trabalhava no desenvolvimento de um novo gás refrigerante para substituição dos CFCs (clorofluorcarbono). Para tal, havia cilindros com tetrafluoretileno (C₂F₄) dentro, e ao pegar um dos cilindros, Plunkett notou que a passagem do gás estava obstruída. Desparafusou então a válvula do cilindro para liberar a passagem do gás, quando se espalhou por cima da bancada um pó branco

escorregadio, que mais tarde viria a ser batizado de Teflon® (TEIXEIRA; PUJOL, 2021).

Foi então que, em meados de 1942, a empresa Kinectic Chemicals, na época pertencente à DuPont em parceria com a General Motors, patenteou o perfluoretileno polimerizado. E em 1945 lançou, para fins comerciais, a marca Teflon® (TEIXEIRA; PUJOL, 2021).

Dentro da indústria, é muito utilizado em revestimentos e conexões, como por exemplo de válvulas de pressão e vedações, e também presente em bombas hidráulicas. Aplicações aeroespaciais ganham campo devido à resistividade química e ao excelente isolamento elétrico do material. Na área da biomedicina, o PTFE é utilizado para implantes bucais (JORDAN et al., 2007). No Quadro 1, estão representados possíveis usos do PTFE e os respectivos campos de atuação.

Quadro 1 – Principais propriedades e aplicações do PTFE.

(continua)

| Área de Aplicação | Propriedade Principal | Uso Típico |
|------------------------|--|--|
| Processamento Químico | Resistência Química e Térmica | Gaxetas e Válvulas |
| | Propriedade Mecânica | Tubulação |
| | Propriedades Criogênicas | Revestimentos |
| Elétrica e Comunicação | Baixa Constante Dielétrica | Isolamento de fios e cabos |
| | Alta resistividade volumétrica e superficial | |
| | Resistência a Chama | Conectores |
| Automotivo | Estabilidade Química | Vedações: direção hidráulica ar-condicionado |
| | Baixo coeficiente de atrito | |
| | Propriedades mecânicas | |
| | Propriedades criogênicas | |
| Aplicações Domésticas | Resistência química | Anéis de amortecedores |
| | Estabilidade Térmica | Revestimento |
| | Baixa energia de superfície | |
| | Antiaderência | |

(continuação)

| Área de Aplicação | Propriedade Principal | Uso Típico |
|--------------------|-----------------------------|---|
| Aplicações Médicas | Baixa energia de superfície | Equipamentos médicos em geral |
| | Estabilidade Térmica | |
| | Resistência Química | |
| Construção Civil | Resistência a intempéries | Cobertura de estádios de futebol e aeroportos |
| | Resistência a chama | |
| | Baixa energia de superfície | |

Fonte: BENTO (2011).

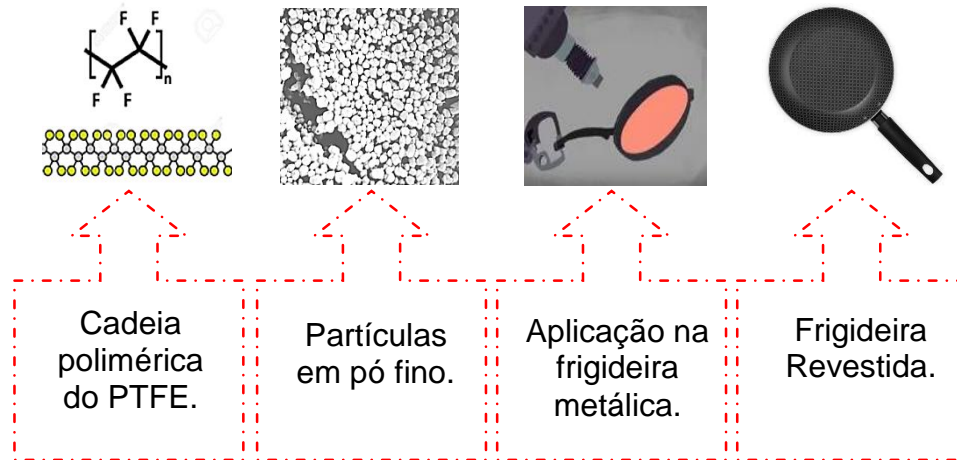
Também pode ser empregado em isolamento de cabos expostos a altas temperaturas, componentes elétricos e fitas para uso industrial em geral. No cotidiano, compostos de PTFE são encontrados também em buchas, embalagens, juntas, selos e anéis (SMITH; JAVAD, 2012).

Admitindo que a força de ligação entre o carbono e o flúor é de 544 kJ mol^{-1} , valor este superior aos 347 kJ mol^{-1} de força entre as ligações carbono-carbono, na cadeia polimérica há uma inércia química. Isso causa uma estabilidade térmica e pouca aderência aos demais materiais que entrarem em contato com o PTFE, tornando este polímero um ótimo revestimento antiaderente para utensílios destinados a entrar em contato com alimentos, como panelas e frigideiras (EBNESAJJAD, 2000).

2.1.2 Processo de aplicação do revestimento de PTFE

Como explanado anteriormente, uma das propriedades mais características e de melhor aplicação nos mais diversos usos do PTFE é sua grande capacidade antiaderente e baixa reatividade química. Desta forma, sua deposição em panelas e frigideiras metálicas com o intuito de obter um revestimento antiaderente requer processos específicos, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Macroprocesso de aplicação do PTFE em utensílios metálicos.



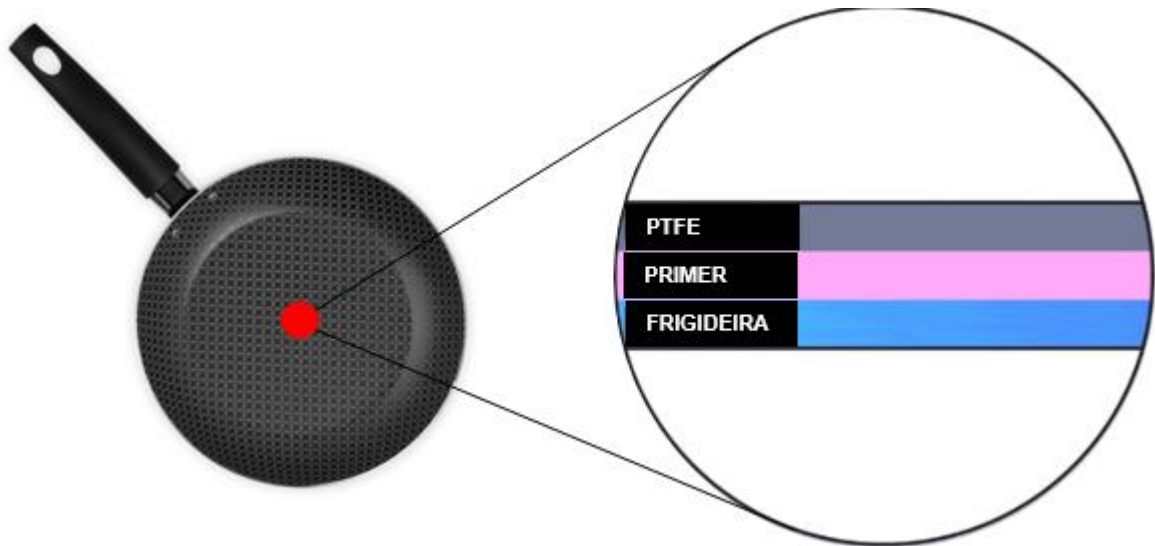
Fonte: A autora (2021); BENTO (2011); LOJAS LEADER (2021).

Neste processo, inicialmente é criada uma rugosidade na superfície do utensílio, a fim de criar irregularidades que facilitem a aderência do polímero. Uma das formas é através de jatos de areia que são propulidos e incidem contra a superfície em alta velocidade. Após, um primer com propriedades de cola é aplicado (BEQ, 2019).

Outra forma de criar tal rugosidade na superfície, de acordo com Souza (2021), é fazendo a aplicação de ácido sobre a superfície dos utensílios para criar rugosidade no material, tornando-o poroso. Em panelas e frigideiras de alumínio, o ácido utilizado é o ácido clorídrico.

O politetrafluoretileno é então espalhado sobre a superfície rugosa do material e exposto a temperaturas entre 400 e 430 °C, conforme a terceira imagem da Figura 3, até que solidifique a camada do polímero aplicada (SOUZA, 2021). Este macroprocesso de aquecimento e aderência do polímero à superfície pode, segundo Beq (2019), ser realizado por meio de duas rotas distintas, a sinterização ou a cauterização química. Em ambas, o objetivo é reduzir a força das ligações entre os átomos de carbono e flúor da cadeia, permitindo o carbono a ligar-se a outros grupos, aderindo assim na superfície do utensílio. Na sinterização, o PTFE é submetido à um ataque iônico que ocorre em vácuo e sob um campo elétrico. Em contrapartida, na cauterização química, para a devida redução das forças intermoleculares, há o emprego de um agente redutor. Em ambos os procedimentos, após a quebra das ligações, o PTFE é aquecido e pressionado contra a superfície que será revestida, transformando-se em um filme contínuo aderido à superfície, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Partes constituintes de uma frigideira metálica com revestimento de PTFE.



Fonte: A autora (2021); BENTO (2011); LOJAS LEADER (2021).

Conforme a Figura 3, após todo o processo supracitado, o revestimento fica com três camadas principais, podendo ser divididas entre o revestimento em si, o primer e o corpo da frigideira, sendo o metal base. Uma vez que haja um rompimento desta camada de PTFE e primer, o metal será exposto às intempéries de potencial oxidativo, como o próprio ar, a água dos alimentos etc.

2.2 UTENSÍLIOS METÁLICOS COM REVESTIMENTO POLIMÉRICO (PTFE) EM CONTATO COM ALIMENTOS

As panelas e frigideiras são utensílios culinários indispensáveis em qualquer cozinha. Sua forma é geralmente arredondada, podendo possuir tampa (se for panela) e cabo. O nome remete ao latim 'panna', que significa vaso para cozinhar. Seus primeiros usos reportam-se a meados de 500.000 a.C, juntamente com a descoberta do fogo e o início do cozimento dos alimentos. Devido ao cozimento, surgiu a necessidade de um recipiente de armazenagem para tal, sendo assim, os primeiros vasos de cozinhar foram cascos de tartarugas e grandes moluscos (ESTADÃO, 2017).

À medida que as tecnologias foram sendo aprofundadas e os materiais sendo mais bem utilizados, começaram a surgir as vasilhas de cerâmica e protótipos de

metal. Na idade média, nos anos do século XV, já se encontravam vasilhas de metal, como os caldeirões. A partir do século XV, tornaram-se indispensáveis à culinária e foram fabricadas das mais variadas formas, modelos e constituintes (ESTADÃO, 2017).

Utensílios destinados a entrar em contato com alimentos que possuem revestimento polimérico, podem ser panelas, frigideiras, leiteiras, e utensílios culinários que tenham por função armazenar, embrulhar, transportar ou quaisquer outras utilidades básicas. Estes utensílios são geralmente constituídos de materiais metálicos, e, após, é aplicado o revestimento pertinente, que servirá não apenas para a função antiaderente, mas também para a proteção do metal base utilizado para a fabricação (BEQ, 2019).

Estes utensílios, por seu material base, ou mesmo pela utilização à qual são destinados, podem se tornar uma fonte de contaminação dos produtos alimentícios. Dessa forma, todos os materiais que entram em contato com os alimentos devem ser compatíveis às características do que estará em contato com ele, evitando que se torne um veículo direto de ingestão de contaminantes pelos consumidores (MCCOMBIE; BIEDERMANN, 2019).

Posto isso, as embalagens e equipamentos que estejam em contato com alimentos devem sempre seguir normatizações de controle e processos de boas práticas de fabricação. Além disso, não podem favorecer a migração de contaminantes que exceda os limites para embalagens e utensílios destinados a entrar em contato com os alimentos, não representando riscos à saúde humana ou acometendo prejuízos aos traços sensoriais dos alimentos (ANVISA, 2010).

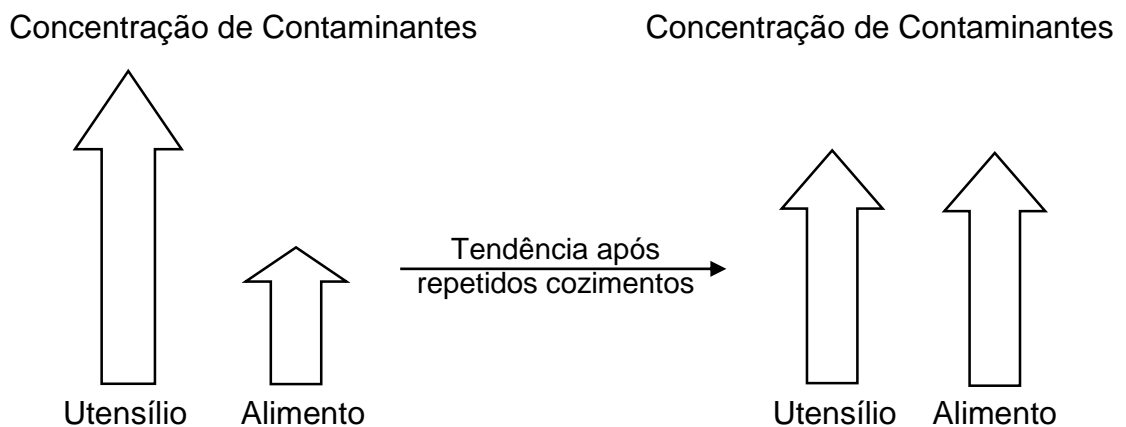
Devido aos danos que podem causar para a saúde e ao meio ambiente, as embalagens, panelas, frigideiras e/ou quaisquer utensílios de cozinha são fabricados de modo a respeitar critérios de segurança alimentar, redução de perdas e consequente aumento da vida útil, aumentando não só a conservação do produto, mas também promovendo melhor aproveitamento dele. Devido a isso, a ANVISA (2019) publicou uma Resolução da Diretoria Colegiada, nº 326/2019, a qual dispõe de uma lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais poliméricos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos.

2.2.1 Migração Total e Específica

Os alimentos, ao permanecerem por tempos muito longos em recipientes e utensílios domésticos, podem sofrer contaminação através da migração dos constituintes químicos presentes. De acordo com Vargas, Silva e Rodrigues (2016) a definição para migração é a transferência de componentes que constituem as embalagens ou os utensílios que entram em contato com os alimentos para os devidos produtos. Esta definição é dada através de normatização, pois determinados materiais poderiam resultar em riscos à saúde dos consumidores se migrarem em quantidades superiores às especificadas.

A concentração do agente contaminante presente nos utensílios, tem relação direta com a taxa de migração, tanto para os polímeros, quanto para os objetos metálicos, pois há migração do ponto de maior concentração (utensílio) para o ponto de menor concentração (alimento) (QUINTAES et al., 2004). A Figura 4 ilustra este comportamento.

Figura 4 – Equilíbrio entre as quantidades de contaminantes nos utensílios e nos alimentos.



Fonte: BÜSCHING; TÖNNIEßEN (2016), adaptado pela autora (2021).

Baseando-se na Figura 4 e no fato de que propriedades físicas e químicas estão sempre em busca do equilíbrio, Büsching e Tönnießen (2016) disseram que a migração:

De uma forma geral trata-se de um processo dinâmico, baseado principalmente nos mecanismos de transferência de massa, entre o ponto onde a concentração do contaminante é mais elevada, para o ponto onde a concentração é mais baixa. De modo geral isso pode levar à contaminação do alimento, e perdas.

A migração pode ser dividida em duas, total e específica. Sendo uma derivada da outra, a migração total (ou global) tem por definição a quantificação total dos componentes dos materiais que entram em contato com os alimentos, nas suas condições usuais e recomendadas de utilização, elaboração e armazenamento, podendo ser atribuídas condições equivalentes para ensaios de laboratório (ANDRADE et al., 2021).

A determinação do limite de migração total (LMT) é realizada utilizando uma amostra de material com uma área conhecida que entre em contato com o devido simulante de alimento, sob condições de tempo e temperatura pré-estabelecidas e que venham a reproduzir de forma fiel as condições reais de uso. O resíduo que vier a migrar do produto é quantificado através de técnicas analíticas, em termos de mg de resíduo por dm^2 de material em contato com o simulante, dispostas na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 51/2010 (GARCIA, 1996).

A ANVISA (1999), na resolução nº 105/1999, dispôs um limite de migração total para os utensílios culinários poliméricos ou com revestimento polimérico, comercializados em solo brasileiro, de 50 mg/kg de simulante em embalagens e equipamentos com capacidade maior que 250 mL, quando não seja possível estimar a área de superfície de contato ou elementos com vedação ou de área pequena. Já para capacidades inferiores a 250 mL e materiais poliméricos genéricos, o LMT de contaminantes não deve ser superior a 8 mg/dm^2 de simulante.

Andrade et al. (2021) verificaram que a migração específica pode ser explicada como sendo a quantidade de um componente não polimérico particular de interesse toxicológico transferida dos materiais de contato com alimentos para os alimentos ou seus simulantes, nas condições reais de uso ou mesmo nas equivalentes de ensaio.

Sendo assim, a migração específica (ME) nada mais é do que a migração total especificada em termos dos migrantes. Os limites de migração específica (LME) são então estabelecidos de acordo com a toxicidade de cada substância e seu potencial risco à saúde (PADULA, 2012). São normatizados pela ANVISA para comercialização no Brasil, seguindo também padrões de normas europeias.

Grande parte dos utensílios que estão destinados a entrar em contato com os alimentos passam por ensaios de determinação da migração total e específica, para avaliar sua segurança e conformidade. De acordo com Oliveira (2012), a importância destes testes reside no fato de que os componentes que migram podem ser potencialmente tóxicos, alterando também características sensoriais dos alimentos.

Por certo, nenhum material que constitui as panelas e frigideiras ou o revestimento é totalmente inerte. Possibilitando assim que seus constituintes químicos migrem para o alimento (BARNES; SINCLAIR; WATSON, 2006). Os materiais utilizados podem liberar quantidades de seus constituintes químicos quando em contato com os alimentos, em maior ou menor grau, de acordo com as características próprias dos insumos e sobretudo de fatores externos que podem influenciar nos resultados de migração (CASTLE, 2007).

O teste de migração deve representar fielmente a quantidade de contaminantes que são transferidos, ou não, para o alimento. Dessa maneira, diversas variáveis são levadas em consideração na realização do teste. A principal delas é não expor o utensílio a condições que não estejam em concordância com o especificado no rótulo do produto. Caso não haja diretrizes, então o teste será conduzido na condição avaliada como mais crítica.

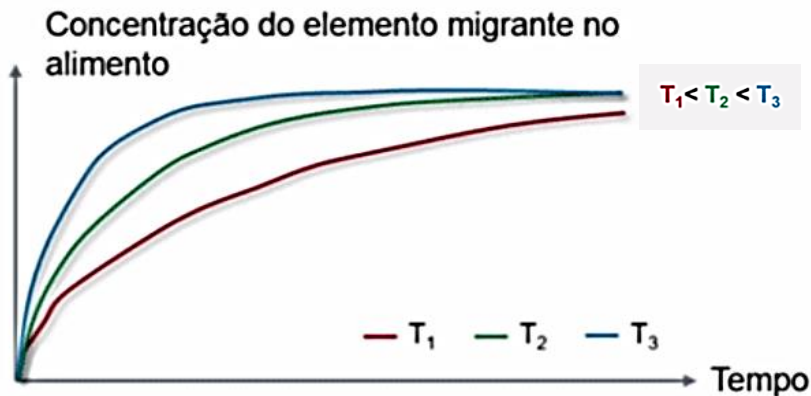
A difusão é o principal mecanismo de controle na transferência de massa dos utensílios para os alimentos a curta distância, sendo que, sem a ajuda de forças externas, resulta de movimentos moleculares naturais e espontâneos, derivados do movimento térmico de todas as demais partículas (GARCIA, 1996). Porém, a migração não ocorre igualmente com todos os tipos de equipamentos e embalagens atribuídas a uso direto com o alimento. Nos revestimentos poliméricos, a migração ocorre pela transferência de massa da matriz polimérica para o alimento, além de componentes como aditivos, resíduos, subprodutos da reação etc. Por conseguinte, nos utensílios metálicos, a corrosão do metal base é a principal causa da migração (GALLAGHER; MONTEIRO; KOPPER, 2011).

Os fatores que influenciam diretamente na migração de contaminantes oriundos do PTFE são o pH, a prolongada exposição ao material em questão e ao teor de água que o alimento contém. Já em referência à temperatura, grau de agitação do alimento dentro do utensílio, área de contato e presença de agentes quelantes são fatores coadjuvantes em relação à dissolução dos metais no alimento (QUINTAES et al., 2004).

A temperatura e o tempo de contato, como citados acima, influenciam de forma significativa na migração, principalmente de agentes provindos do PTFE. Na Figura 5, é demonstrada a influência da temperatura na interação entre a camada superficial dos utensílios com os alimentos em função do tempo, fazendo uma comparação entre três temperaturas, sendo T3 a mais alta, T2 a temperatura intermediária, e T1 a

temperatura mais baixa, $T_1 < T_2 < T_3$. É denotado um aumento da concentração do migrante no alimento à medida que a temperatura aumenta, até um platô, onde as concentrações, em tese, se igualam.

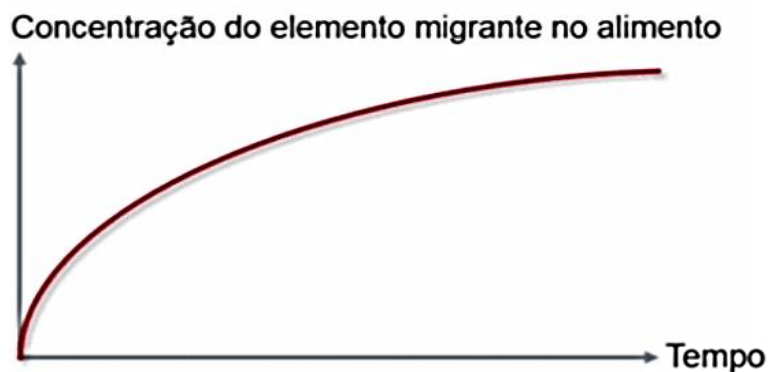
Figura 5 – Variação da concentração de migrante em função da temperatura, com a comparação de três temperaturas diferentes, $T_1 < T_2 < T_3$.



Fonte: BÜSCHING; TÖNNIEßEN (2016).

A Figura 6 ilustra a concentração do migrante no alimento apenas em função do tempo de contato, desconsiderando o fator temperatura ou quaisquer outros fatores influenciadores da migração. Da mesma forma que na Figura 5, o tempo de contato aumenta a transferência de contaminantes à proporção que o tempo de contato aumenta.

Figura 6 – Variação da concentração de migrante levando em consideração apenas o tempo de contato.



Fonte: BÜSCHING; TÖNNIEßEN (2016).

Não obstante, grande parte destes fatores que influenciam a migração de contaminantes depende também das peculiaridades de cada alimento. Dentre elas, a polaridade das camadas dos utensílios tem papel importante na migração. Substâncias de característica apolar, com momento de dipolo igual a zero, tem tendência a evitar a migração. Porém, se houver polaridade entre a superfície do utensílio e o alimento, a força de atração poderá ocasionar o fenômeno de contaminação (BÜSCHING; TÖNNIEßEN, 2016).

2.2.2 Contaminação de Alimentos pela Migração de Componentes

De acordo com o Codex Alimentarius (2020), os contaminantes podem ser definidos como substâncias não adicionadas intencionalmente aos alimentos. Elas podem adentrar nos alimentos em alguma etapa desde o acondicionamento até a própria cocção em si. Como muitos destes contaminantes estão presentes até no ambiente, é praticamente impossível descrever a concentração desses compostos como sendo nula nos alimentos. Por isso, o estabelecimento de níveis reduzidos, toleráveis e seguros é descrito por normas que impedem a comercialização dos produtos que não se adequam a elas.

Os contaminantes de alimentos podem ser orgânicos ou inorgânicos, dependendo da fonte oriunda da massa transferida. Os orgânicos contemplam as substâncias químicas que contêm na sua estrutura carbono e ligações covalentes C-H, ou substâncias que sejam derivadas destas.

Neste aspecto, Briston e Katan (1974) subdividiram o potencial de migração de contaminantes em três variantes, são elas: a não ocorrência da migração, a migração independente e a migração controlada pelo alimento. Na primeira, onde não há ocorrência de migração, o coeficiente de difusão do polímero é praticamente nulo. Sendo assim, os componentes da camada de migrante (parte interna) são os únicos que podem ser dissolvidos e transferidos para o alimento.

A migração independente, como o nome pressupõe, não é controlada pelo alimento. Seu coeficiente de difusão é independente do tipo de alimento e não é nulo, porém apresenta-se constante durante todo o tempo de contato. Quando a transferência de massa por migração é controlada pelo alimento, ele penetra no polímero aumentando o coeficiente de difusão com o tempo e causando alterações na estrutura física do produto. Sendo este último o tipo mais comum de migração.

Estes contaminantes podem ser de interesse quando há carência de algum componente no corpo, sendo ele necessário para a manutenção da saúde humana, como por exemplo utilizar utensílios ferrosos para a suplementação de ferro. Porém, a suplementação de micronutrientes não deve ser feita através da migração de componentes provenientes de utensílios domésticos, muitas vezes por ser difícil garantir a qualidade do insumo e pela impossibilidade de mensurar a quantidade ingerida diária (KAKADE, 1997).

Algumas medidas podem ser tomadas para garantir que os alimentos possuam um limite aceitável de concentração de contaminantes que seja seguro para ingestão. A eliminação ou diminuição da fonte de contaminação é o fator principal para reduzir a transferência de massa panela - alimento. A avaliação no processamento dos alimentos, estando em concordância com o especificado pelo fabricante também tem um papel importante no aumento da segurança dos produtos alimentícios. Os contaminantes inorgânicos metálicos, quando ingeridos, podem ser confundidos pelo organismo como "falsos minerais essenciais", fazendo com que sejam absorvidos de forma equivocada, trazendo riscos à saúde (CODEX ALIMENTARIUS, 2012).

A Agência Norte-Americana para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) (2020) deferiu, na publicação da Lista Nacional de Prioridades, as substâncias com o maior potencial de ameaça à saúde humana, não necessariamente as substâncias mais tóxicas. De acordo com a agência, não foi levado em consideração apenas a toxicidade, mas também a frequência e local (pois este determina características como umidade e temperatura) de exposição. Arsênio (As), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e cádmio (Cd) estão entre as 10 primeiras substâncias, ocupando respectivamente as seguintes posições: primeiro, segundo, terceiro e sétimo lugares da lista de potencial de ameaça.

Demais metais, como alumínio (Al), bário (Ba), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), lítio (Li), manganês (Mn), níquel (Ni) e zinco (Zn) também são potenciais migrantes dos utensílios metálicos revestidos com o polímero PTFE. Sua migração pode ocorrer quando o revestimento é danificado e o metal base exposto a contato com os alimentos, bem como podem ser oriundos dos pigmentos utilizados.

2.2.2.1 Compostos Metálicos: conceitos

O PTFE não possui constituintes que proporcionem migração exacerbada de contaminantes metálicos, devido à sua estrutura química. Contudo, como citado anteriormente, utensílios com revestimento polimérico geralmente são compostos por um metal base e somente após é feito o revestimento. Levando em consideração que este polímero pode se degradar em função do mal uso, dos alimentos ao qual entram em contato ou até mesmo em função da vida útil do revestimento, o metal base será então exposto, gerando potenciais migrantes do metal para o alimento.

Os metais são componentes que fazem parte do meio ambiente e de todas as matérias vivas. Representam uma ampla gama de funções biológicas, participando de componentes do sistema enzimático, sendo ativadores das enzimas e auxiliando no correto funcionamento e equilíbrio do organismo como um todo. Encontram-se presentes nos alimentos também em função do contato destes com os utensílios e até mesmo o ambiente em si. Como dito anteriormente, alguns metais são essenciais para o bom funcionamento do organismo humano, dentro das doses recomendadas diárias. Porém, outros podem apresentar reações adversas e nocivas à saúde, causando efeitos tóxicos, agudos ou crônicos (ZENEBO et al., 2004).

Ainda de acordo com Zenebon et al. (2004), classificam os metais arsênio, cádmio, chumbo, cobre, estanho, ferro, mercúrio e zinco, como componentes acidentais, ou seja, quando presentes nos alimentos, são oriundos de uma migração dos utensílios para os alimentos, ou proveniente de uma substância residual adicionada. Sendo assim, o alimento *in natura* ou suas matérias-primas não devem apresentar teores destes elementos, a menos que tenham sofrido uma contaminação indevida.

Partindo do pressuposto que toda substância química é potencialmente tóxica dependendo da quantidade ingerida (CHAGAS, 2015), são então considerados tóxicos os metais quando houver uma ingestão excessiva do mesmo, causando assim efeitos metabólicos adversos (MUDGAL et al., 2010).

Quando presentes nos alimentos, os metais são chamados de minerais, pois sempre estão ligados a espécies químicas diversas, tais como óxidos, fosfatos, carbonatos e sulfatos. Após a ingestão, são processados pelo organismo e absorvidos para o sangue na forma de eletrólitos (AGOSTINHO et al., 2004).

O cálcio (Ca), o sódio (Na), potássio (K), fósforo (P) e magnésio (Mg) são macro minerais considerados essenciais, podendo ser ingeridos em quantidades na ordem de grama por dia. Já o ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu) e manganês (Mn) são os chamados elementos traço, que podem ser ingeridos apenas na ordem de mg/dia. Os elementos ultra traço, recomendados na ordem de $\mu\text{g}/\text{dia}$, são vanádio (V), cromo (Cr), molibdênio (Mo), cobalto (Co), níquel (Ni), silício (Si), arsênio (As), selênio (Se) e boro (B) (OGA, 2003).

A ANVISA (2019) com base na RDC nº 326/2019, dispõe dos limites máximos de migração específica de contaminantes metálicos que podem ser provenientes de embalagens poliméricas ou que possuem revestimentos poliméricos. Discorre na referida resolução o que está representado no Quadro 2.

Quadro 2 – LME em mg de metal por kg de alimento ou simulante.

| Metal | LME por kg de alimento ou simulante |
|--------------|--|
| Alumínio | 1 mg |
| Bário | 1 mg |
| Cobalto | 0,05 mg |
| Cobre | 5 mg |
| Ferro | 48 mg |
| Lítio | 0,6 mg |
| Manganês | 0,6 mg |
| Níquel | 0,02 mg |
| Zinco | 5 mg |

Fonte: ANVISA (2019).

A ANVISA (2019) transcorre que a avaliação do LME dos metais citados no Quadro 2, quando testados em revestimentos poliméricos, pode ser realizada sobre substrato inerte. Já metais pesados, segundo Huat et al. (2019), são definidos como metais de alta densidade, superior a $5 \text{ g}/\text{cm}^3$ e possuem alta reatividade do ponto de vista químico. Pertencem a um grupo de elementos que podem ser associados à poluição, contaminação das mais diversas e à toxicidade. Não devem apresentar

migração quando em contato com alimentos ou seus respectivos simulantes, são eles: cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb).

2.3 NORMATIZAÇÕES E ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DOS CONTAMINANTES

Os contaminantes, sejam eles tanto os compostos fluoretados quanto os metais, devem atender normatizações para a comercialização em território nacional. A ANVISA determina os critérios e publica resoluções, portarias, ou quaisquer outros documentos que especifiquem as diretrizes a serem seguidas. Muitas vezes, estas normas são baseadas em regulamentos estrangeiros, tais como recomendações da organização mundial da saúde (OMS) ou até mesmo normas europeias ou norte-americanas.

As resoluções atualmente em vigor, RDC nº 42 de 2013, RDC nº 51 de 2010, RDC nº 91 de 2001, RDC nº 105 de 1999, RDC nº 269 de 2005, RDC nº 326 de 2019 embasam os testes de migração de contaminantes provenientes de embalagens e equipamentos metálicos com revestimento polimérico, destinados a entrar em contato com alimentos. Elas auxiliam auditores e Organismos de Certificação de Produtos (OCP) no controle e emissão de selo de conformidade de produtos com as referidas normas, assim como protegem a integridade da saúde do consumidor, uma vez que seu principal objetivo é garantir que nenhum equipamento cause danos à saúde da população.

Já a legislação do Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) para embalagens em contato com alimentos dispõe de listas positivas de materiais básicos, que determinam quais são os materiais e aditivos permitidos para a confecção destes produtos. Limites de composição (LC), limites de migração total (LMT) e migração específica (LME) são abordados, bem como a determinação de que a embalagem ou equipamento não pode, de forma alguma, ter suas características alteradas devido às propriedades dos alimentos, bem como não pode alterar as características sensoriais dos produtos alimentícios que entram em contato com eles (PADULA; CUERVO, 2004).

O grau de toxicidade das substâncias é determinado pela dose de exposição e de como são metabolizadas pelo organismo humano. Por exemplo, no caso de monômeros e oligômeros poliméricos, a exposição é devido à ingestão dos compostos, que está diretamente relacionada ao índice de migração das embalagens ou demais equipamentos que entram em contato com os alimentos (MONTEIRO,

1997). Esta migração pode gerar riscos para a saúde, principalmente se estiver em níveis crônicos de exposição.

Quando há exposição através da migração, de metais pesados, as consequências ao organismo podem ser graves. Pelo caráter bioacumulável, se concentram no organismo a curto e longo prazo, podendo causar doenças como Transtorno do Déficit de Atenção com Hiperatividade (TDAH), Alzheimer, depressão, cânceres e até doenças de pele. Isso ocorre devido ao fator altamente tóxico em células eucarióticas (ASSUNÇÃO et al., 2020).

A ANVISA (2005), através da resolução nº 269, estabelece limites diários de ingestão de proteínas, vitaminas e minerais para adultos. Estes limites são importantes, pois é a quantidade máxima de metais que pode conter na ingestão diária, a fim de evitar quaisquer avarias no funcionamento do organismo humano. No Quadro 3 estão dispostos estes limites de metais (aqui denominados minerais, conforme disposto nos capítulos anteriores) por dia, por adulto.

Quadro 3 - Ingestão Diária Recomendada (IDR) para adultos.

| Nutriente | Valor | Unidade |
|------------------|--------------|----------------|
| Cálcio | 1000 | mg |
| Ferro | 14 | mg |
| Magnésio | 260 | mg |
| Zinco | 7 | mg |
| Manganês | 2,3 | mg |
| Fósforo | 700 | mg |
| Flúor | 4 | mg |
| Cobre | 900 | µg |
| Selênio | 34 | µg |
| Molibdênio | 45 | µg |
| Cromo | 35 | µg |
| Iodo | 130 | µg |

Fonte: ANVISA (2005).

Para exemplificar, o níquel, quando em concentrações elevadas, tem sua ação tóxica através de irritação gastrointestinal podendo ser associado com quadros clínicos de infarto do miocárdio, toxemia e câncer. Efeitos do metal podem ser detectados após uma ingestão de 0,6 mg (OMS, 1998). Sendo que no Quadro 2 foi disposto um LME de 0,02 mg por kg de simulante ou alimento, se houver uma migração significativa de níquel, será suficiente para os indivíduos sentirem

desconfortos gástricos e intestinais apenas com a ingestão oriunda da migração dos utensílios culinários.

Em pacientes com Mal de Alzheimer, os níveis de alumínio no corpo são de 4 a 6 vezes superiores àqueles observados em pacientes sem a doença. (BUSCH; GRIFFIN, 1996). Também segundo a OMS (1998), quando a ingestão de alumínio é muito alta e não excretada corretamente pelo corpo, pode afetar a estrutura óssea. Em contrapartida, o envenenamento agudo por cobre, apesar de raro, quando ocorre resulta em salivação, náusea, vômito e diarreia, como causa do efeito irritante do cobre na mucosa gastrointestinal. Dados sobre a toxicidade por ingestão excessiva de cromo também são raros, mas quando ocorrem podem ter efeitos carcinogênicos, afetando o crescimento, mobilidade e fertilidade.

Devido a este e outros tantos fatores, a determinação da migração para os alimentos de compostos potencialmente tóxicos provenientes dos utensílios metálicos revestidos com PTFE é importante. Quantificar estes valores para produzir utensílios seguros e que não causem prejuízos ao organismo é primordial e de responsabilidade dos fabricantes, que são fiscalizados com base nas normas supracitadas.

2.4 REPRODUÇÃO DO PROCESSO DE COZEDURA DE ALIMENTOS

A reprodução do processo de cozimento de alimentos destina-se a imitar as condições usuais em que são utilizados estes utensílios, tentando ser o mais fiel possível ao processo. Para estas avaliações, leva-se em consideração o tipo de alimento, a duração e temperatura de exposição do alimento no utensílio.

A RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010, estabelece limites de migração total e específica para utensílios poliméricos. Painéis que não são exclusivamente de material polimérico, mas que contenham pelo menos uma camada polimérica que entrará em contato direto com os alimentos também são compreendidas nesta resolução. O procedimento e metodologia de determinação dos contaminantes também são abordados pela norma.

2.4.1 Simulantes de Alimentos

De acordo com Mello (2018), simulante é um produto que imita o comportamento de um grupo de alimentos que tem características semelhantes. Estes simulantes são úteis para agrupar os alimentos em famílias e analisá-los de acordo com os aspectos

que possuem em comum, tais como pH, por exemplo. No Quadro 4, estão descritos os simulantes mais comuns e o respectivo grupo alimentar à qual representa.

Quadro 4 – Categorias de alimentos e seus respectivos simulantes.

| Categoria | Atribuição de Simulantes | | Tipo de Alimento |
|---------------------------------------|---|--|--|
| | Classe | Simulante Utilizado | |
| Aquosos não ácidos pH > 4,5 | Simulante A | Água destilada ou desionizada | Somente aquosos não ácidos Aquosos não ácidos contendo gorduras e óleos |
| Aquosos ácidos pH < 4,5 | Simulante B | Solução de ácido acético a 3 % (m / v) em água destilada ou desionizada | Somente aquosos ácidos Aquosos ácidos e alcoólicos Aquosos ácidos contendo gorduras e óleos Aquosos ácidos, alcoólicos e gordurosos |
| Alcoólicos Álcool > 5 % (v / v) | Simulante C Álcool de 5 % (v / v) a 10 % (v / v) | Solução de etanol a 10 % (v / v) em água destilada ou desionizada | Somente alcoólicos Aquosos não ácidos e alcoólicos Aquosos ácidos e alcoólicos Aquosos não ácidos, alcoólicos e gordurosos Aquosos ácidos, alcoólicos e gordurosos |
| | Simulante C Álcool maior que 10 % (v / v) | Solução de etanol em água destilada ou desionizada, em igual concentração que a do alimento | |
| Gordurosos | Simulante D | Solução de etanol a 95 % (v / v) em água destilada ou desionizada, ou isoctano, ou óxido de polifenileno modificado (MPPO) | Somente gordurosos Aquosos não ácidos contendo gorduras e óleos Aquosos ácidos contendo gorduras e óleos Aquosos não ácidos, alcoólicos e gordurosos Aquosos ácidos, alcoólicos e gordurosos |
| | Simulante D' | Azeites/óleos comestíveis (azeite de oliva, óleo de girassol, óleo de milho) ou misturas sintéticas de triglicerídios | |
| Secos | Se gorduroso, simulante D ou D' | Idem Soluções para simulantes D e D', acima. | Secos gordurosos |
| | Se não-gorduroso, não é aplicável testes com simulantes | - | - |

Fonte: ANVISA (2010).

Com base no Quadro 4 pode-se fazer uma separação dos alimentos ou grupos alimentares, conforme suas peculiaridades e particularidades. Exceto para alimentos secos que não contenham gordura ou óleos na sua composição, a qual a ANVISA, através da referenciada diretoria, entende que não são necessários ensaios, sendo assim dispensável um simulante para tal. Com base nestes simulantes, estabelecem-se as demais variáveis dos grupos alimentares.

2.4.2 Temperatura e Tempo de Ensaio

A temperatura à qual o alimento é exposto é uma variável que influencia diretamente o processo de reprodução da cocção. Com o propósito de reproduzir ensaios que sejam fiéis aos processos de cozimento rotineiramente utilizados, a ANVISA (2010), também dispõe, através da RDC nº 51, sobre temperaturas de exposição do simulante em contato com utensílios culinários. No Quadro 5 é

observado um comparativo entre as temperaturas reais de cocção e as que podem ser utilizadas em laboratório para reproduzi-las.

Quadro 5 – Temperaturas de contato reais dos alimentos com os utensílios e seus respectivos tempo de ensaio com os simulantes A, B, C e D'.

| Temperatura de contato (T) | Temperatura de ensaio |
|--|------------------------------|
| $T \leq 5^{\circ}\text{C}$ | 5°C |
| $5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$ | 20°C |
| $20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$ | 40°C |
| $40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$ | 70°C |
| $70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$ | 100°C |
| $100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$ | 121°C (2) |
| $121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$ | 130°C (2) |
| $130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$ | 150°C (2) |
| $T > 150^{\circ}\text{C}$ | 175°C (1) (2) |

Fonte: ANVISA (2010).

Quando o ensaio de migração for realizado a um determinado tempo e temperatura, devendo ser estas condições as mais críticas, e não houver migração acima do especificado, não há a necessidade de refazer o teste em condições menos agressivas às pré-selecionadas. Equitativamente, se for observado que as condições escolhidas não forem as mais críticas, ou não estiverem de acordo com a recomendação do fabricante, permitindo a migração de substâncias além do especificado, os ensaios deverão ser realizados novamente, admitindo à condição real mais crítica de cocção do alimento sob as panelas e frigideiras (ANVISA, 2010).

Quando não for conhecido o real uso e nas instruções de uso não contemplar indicações sobre a temperatura máxima à qual poderá ser exposta, deve-se atribuir uma temperatura de 100 °C para os simulantes A, B e C, referenciados no Quadro 5. Para o simulante D' deve ser empregada a temperatura de 175 °C.

Uma vez que a temperatura de ebulição de alguns simulantes é menor que as previstas no Quadro 5, ao serem submetidas à tal, podem evaporar e causar perda de amostra para o ensaio, prejudicando a determinação da migração específica. Então, para evitar adversidades que podem prejudicar a confiabilidade do ensaio, devem ser utilizados sistemas fechados, a fim de evitar a perda de massa por evaporação. O mesmo tem de ser levado em consideração quando houver a necessidade de determinar a migração de substâncias voláteis.

Tal qual a temperatura de ensaio, o tempo de exposição dos alimentos nos utensílios culinários deve ser uma variante a ser levada em consideração. O tempo

de interação do simulante com as amostras, disposto no Quadro 6, está diretamente relacionado à temperatura do ensaio. São condições que devem ser definidas uma com base na outra, para que seja possível recriar um ensaio que ocorra em concordância com a situação real mais crítica dos alimentos em contato com os revestimentos poliméricos.

Quadro 6 – Tempos de contato reais (mais críticos) dos alimentos com os utensílios e seus respectivos tempo de ensaio com os simulantes A, B, C e D’.

| Condições de contato previsíveis mais críticas | Condições de ensaio equivalentes (para simulantes A, B, C e D’; para simulante D, ver Tabela 4) |
|---|--|
| Tempo de contato (t) | Tempo de ensaio |
| $t \leq 5 \text{ min}$ | (1) |
| $5 \text{ min} < t \leq 30 \text{ min}$ | 30 min |
| $30 \text{ min} < t \leq 1 \text{ h}$ | 1h |
| $1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$ | 2h |
| $2 \text{ h} < t \leq 4 \text{ h}$ | 4h |
| $4 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$ | 24h |
| $t > 24 \text{ h}$ | 10 dias |

Fonte: ANVISA (2010).

Quando não houver instruções de uso ou no rótulo do produto não constar o tempo máximo de exposição do alimento ao utensílio em determinadas temperaturas, é recomendado seguir as parametrizações descritas na Norma EN 13130-1:2004 (ANVISA, 2010). De acordo com a Norma EN 13130-1 (2004), o tempo de exposição para os simulantes A, B e C, deve ser de 4 horas quando a temperatura de exposição for de 100 °C. Para o simulante D’, o tempo é determinado de 2 horas a 175 °C.

Quando for identificado através de testes adicionais, ou do ensaio de migração propriamente dito, que em determinado tempo de exposição não houve migração de nenhum contaminante em quantidades superiores ao previsto nas resoluções pertinentes, não é necessário repetir o ensaio em um tempo menor. Isso se deve ao fato de que se em condições críticas não há irregularidades, espera-se que em condições amenas o comportamento das amostras esteja também em conformidade (ANVISA, 2010).

2.4.2.1 Temperatura e tempo para Simulante D – alimentos gordurosos

O simulante D, como citado no quadro, pode ser uma solução de etanol a 95 % (v/v) em água destilada ou desionizada, isooctano ou óxido de polifenileno modificado (MPPO). Tem seus tempos e temperaturas baseados nos valores para o simulante D', conforme mostrado no Quadro 7 (ANVISA, 2021).

Quadro 7 – Tempos e temperaturas usuais para o simulante D', e as equivalências para o simulante D.

| Condições de tempo e temperatura com simulante D' | Condições de tempo e temperatura com simulante D | | |
|---|--|--------------------------------------|---|
| | Isooctano | Solução aquosa de etanol a 95% (v/v) | MPPO (óxido de polifenileno modificado) |
| 10d a 5°C | 12h a 5°C | 10d a 5°C | -- |
| 10d a 20°C | 1d a 20°C | 10d a 20°C | -- |
| 10d a 40°C | 2d a 20°C | 10d a 40°C | -- |
| 2h a 70°C | 30 min a 40°C | 2h a 60°C (1) | -- |
| 30 min a 100°C | 30 min a 60°C (1) | 2,5h a 60°C (1) | 30 min a 100°C |
| 1h a 100°C | 1h a 60°C (1) | 3h a 60°C (1) | 1h a 100°C |
| 2h a 100°C | 1,5h a 60°C (1) | 3,5h a 60°C (1) | 2h a 100°C |
| 30min a 121°C | 1,5h a 60°C (1) | 3,5h a 60°C (1) | 30min a 121°C |
| 1h a 121°C | 2h a 60°C (1) | 4h a 60°C (1) | 1h a 121°C |
| 2h a 121°C | 2,5h a 60°C (1) | 4,5h a 60°C (1) | 2h a 121°C |
| 30min a 130°C | 2h a 60°C (1) | 4h a 60°C (1) | 30min a 130°C |
| 1h a 130°C | 2,5h a 60°C (1) | 4,5h a 60°C (1) | 1h a 130°C |
| 2h a 150°C | 3h a 60°C (1) | 5h a 60°C (1) | 2h a 150°C |
| 2h a 175°C | 4h a 60°C (1) | 6h a 60°C (1) | 2h a 175°C |

(1): os simulantes voláteis se empregam até uma temperatura de 60 °C.

Fonte: ANVISA (2010).

Esta equivalência é feita pois como o isooctano e a solução aquosa de etanol a 95 % (v/v) são voláteis, devem ser empregadas equivalências para que não haja perda de simulante durante o processo de determinação da migração de contaminantes. Estas diferenças de tempo e temperatura entre os simulantes D e D' não podem afetar os resultados obtidos de migração, devendo ser análogos um para com o outro.

2.5 ESTUDOS RECENTES SOBRE A MIGRAÇÃO DE CONTAMINANTES

Na literatura não há uma vasta gama de estudos científicos acerca da migração de contaminantes de utensílios alimentícios metálicos com revestimento de PTFE para os alimentos ou seus respectivos simulantes. Apesar disso, com base em

estudos em outros utensílios culinários poliméricos e/ou metálicos é possível ter um bom embasamento para aperfeiçoar as técnicas de determinação dos contaminantes, principalmente se tratando destes utensílios.

Vargas, Silva e Rodrigues (2016) concluíram, em seu artigo, que alimentos tais como milho e ervilha não causam danos significativos aos revestimentos poliméricos, uma vez que possuem um pH neutro. Já alimentos como abacaxi e extrato de tomate, com pH em torno de 4,0, produzem maiores danos, podendo deteriorar o revestimento e causar deslocamentos potencialmente perigosos à ingestão.

Almeida et al. (2018) analisaram que, durante o cozimento de arroz a migração específica de contaminantes ferrosos provenientes de panelas de ferro e de cobre como contaminante oriundo de panelas de cobre, ambos os metais apresentaram migração. A diferença foi que a transferência de cobre da panela para o alimento, durante o cozimento, proporcionou uma migração excedente do metal em 67% da dose diária recomendada para ingestão de um adulto. O ferro apresentou migração, porém não excedeu o limite estabelecido nas normas até então em vigor.

Em testes de migração sob embalagens plásticas em que são comparados os simulantes ácido acético 3% e óleo de soja, em três condições distintas, congelamento a -18 °C por 24 horas seguido de aquecimento a 90 °C em micro-ondas, refrigeração a 10 °C e por fim acondicionamento em temperatura de 25 °C, ambos por 10 dias, foram possíveis algumas constatações. A condição que apresentou o maior índice de migração foram as amostras expostas à 25 °C, seguido das amostras a 10 °C e, por fim, os menores valores de migração ocorreram em temperatura de congelamento e aquecimento em micro-ondas. Estes resultados sugerem que maiores temperaturas apresentam maiores índices de migração de compostos (GONÇALVES, 2014).

Vargas, Silva e Rodrigues (2016) fizeram também um estudo com embalagens de alimentos de pH neutro e ácido, e verificaram que:

O pH ácido dos alimentos compota de abacaxi e extrato de tomate pode ter promovido a degradação [...] das embalagens. Esta deterioração pode acarretar na migração de íons metálicos [...] para o alimento, contaminando-o e prejudicando a saúde do consumidor.

Alimentos também referenciados no estudo de Afonso (2018) são compotas de tomate pelado e abacaxi em calda, que da mesma forma, por oferecerem um pH mais baixo, favorecem a migração de metais pesados para os alimentos. Isso também ocorre pois como geralmente são utilizadas ligas metálicas na produção de

embalagens ou utensílios destinados ao contato com alimentos, quando estão danificadas “ou em condições de pH mais baixo e/ou a temperaturas mais elevadas pode originar uma migração para o produto constituindo uma fonte de contaminação.” (AFONSO, 2018, p. 52).

Quanto à determinação da migração de metais, Oliveira (2018), concluiu que há migração de três metais do bico de mamadeiras, na utilização de dois simulantes: ácido acético 3% e simulante de saliva¹, com ambos testes de migração realizados por 24 horas a 40 °C. Os metais encontrados foram zinco, bário e chumbo, sendo este último em concentrações menores que 4 µg.kg⁻¹. Apesar dos metais não terem ultrapassados os limites estabelecidos pela ANVISA, uma vez que houve resquícios deles, devem ser monitorados para garantir a preservação da saúde das crianças.

Assim sendo, entende-se as condições de teste que são mais relevantes para exacerbar a quantidade de migração de componentes: temperaturas elevadas, pH mais baixo e tempo de contato utensílio-alimento ou utensílio-simulante. Ambos favorecem a migração, uma vez que facilitam a transferência de contaminantes dos utensílios para os alimentos (BÜSCHING; TÖNNIEßEN, 2016).

¹ Constituído por 4,2 g de bicarbonato de sódio, 0,5 g de cloreto de sódio, 0,2 g de carbonato de potássio e 30 mg de nitrito de sódio dissolvidos em 1 L de água destilada e com pH ajustado para 9 (European-Commission, 1993).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

A amostra a ser testada será uma frigideira de alumínio alta pureza, com composição química de acordo com o Quadro 8, com revestimento ultra resistente de PTFE, ensaiadas com base nas normas nº 56/2010 da ANVISA, EN 1186-1:2002 e EN 13130-1:2004. Ela foi adquirida em parceria com uma empresa caxiense que fabrica utensílios culinários com base metálica e revestimento antiaderente. Cada frigideira conta com uma camada de revestimento de, em média, 30 µm e 3 mm de espessura de alumínio. A frigideira é certificada pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) em aderência como Classe A, ou seja, o PTFE é de classificação ótima no quesito antiaderência.

Quadro 8 – Composição química da amostra.

| Metal | Composição (%) |
|----------------------------|-----------------------|
| Si | 0,05 |
| Fe | 0,25 |
| Cu | 0,01 |
| B | 0,00 |
| Mn | 0,00 |
| Mg | 0,01 |
| Cr | 0,00 |
| Ga | 0,01 |
| V | 0,01 |
| Ti | 0,01 |
| Al | 99,60 |
| Zn | 0,00 |
| Ni | 0,00 |
| Outros (não identificados) | 0,05 |

Fonte: Laudo técnico do fornecedor, adaptado pela autora (2021).

Foi utilizado o simulante ácido acético 3% (m/v), pois é o mais agressivo (ANVISA, 2010), ensaiado em triplicata. Ele corresponde ao simulante B da norma nº 51 de 2010 e representa os alimentos ácidos de pH menor que 4,5. Este simulante, por ser o mais agressivo, supre a necessidade de garantir que se houver potenciais fontes de migrantes, a acidez conseguirá extraí-lo para quantificação.

O simulante foi renovado a cada teste, inclusive entre as duplicatas e triplicatas para a correta quantificação dos metais em cada ensaio. Os reagentes preencheram

uma superfície de contato de aproximadamente 600 cm² (somatória de todas as superfícies postas em contato) ou 90% da superfície de contato mais provável das amostras (ANVISA, 2010). Para evitar perdas por evaporação, as amostras foram recobertas com um vidro relógio previamente limpo e livre de quaisquer contaminantes.

O tempo de exposição do simulante às superfícies revestidas com PTFE, em uma determinada temperatura é baseado no disposto na RDC nº 51/2010. O valor de tempo e temperatura para o simulante estão dispostos no Quadro 9.

Quadro 9 – Condições de tempo e temperatura de ensaio.

| Simulante | Condições de Teste |
|------------------------|---------------------------|
| Ácido acético 3% (m/v) | 4 horas a 100 °C |

Fonte: A autora (2021).

Os valores dispostos no Quadro 9 são embasados na declaração da ANVISA (2010):

Quando nos materiais, embalagens e equipamentos plásticos ou na instrução de uso não tenha indicação sobre a temperatura máxima recomendada de uso nas condições previsíveis de elaboração, armazenamento e consumo, o ensaio de migração será realizado durante 4 horas a 100 °C com os simulantes A, B ou C, e durante 2 horas a 175 °C com o simulante D', ou nas condições equivalentes para o simulante D.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram codificadas de acordo com o apresentado no Quadro 10. O teste transcorreu em duas etapas, sendo a Etapa I uma triplicata de ensaios de migração específica dos metais objetivo do ensaio, com ácido acético e com a frigideira com revestimento íntegro, sem ranhuras. A Etapa II foi similar, com ácido acético em triplicata, porém após findada a primeira etapa, a frigideira foi arranhada para danificar o revestimento e averiguar a diferença de migração da primeira etapa.

Quadro 10 – Codificação das amostras, para cada metal analisado.

| Amostra | Etapa do Teste | Etapa do Ensaio | Revestimento | Condições |
|---------|----------------|-----------------|---------------------|----------------|
| A1 | ETAPA I | Primeira | Íntegro | 4 horas, 100°C |
| A2 | | Duplicata | | |
| A3 | | Triplicata | | |
| B | | Branco | Realizado em Becker | |
| A4 | ETAPA II | Primeira | Danificado | |
| A5 | | Duplicata | | |
| A6 | | Triplicata | | |
| B | | | Branco | |

Fonte: A autora (2021).

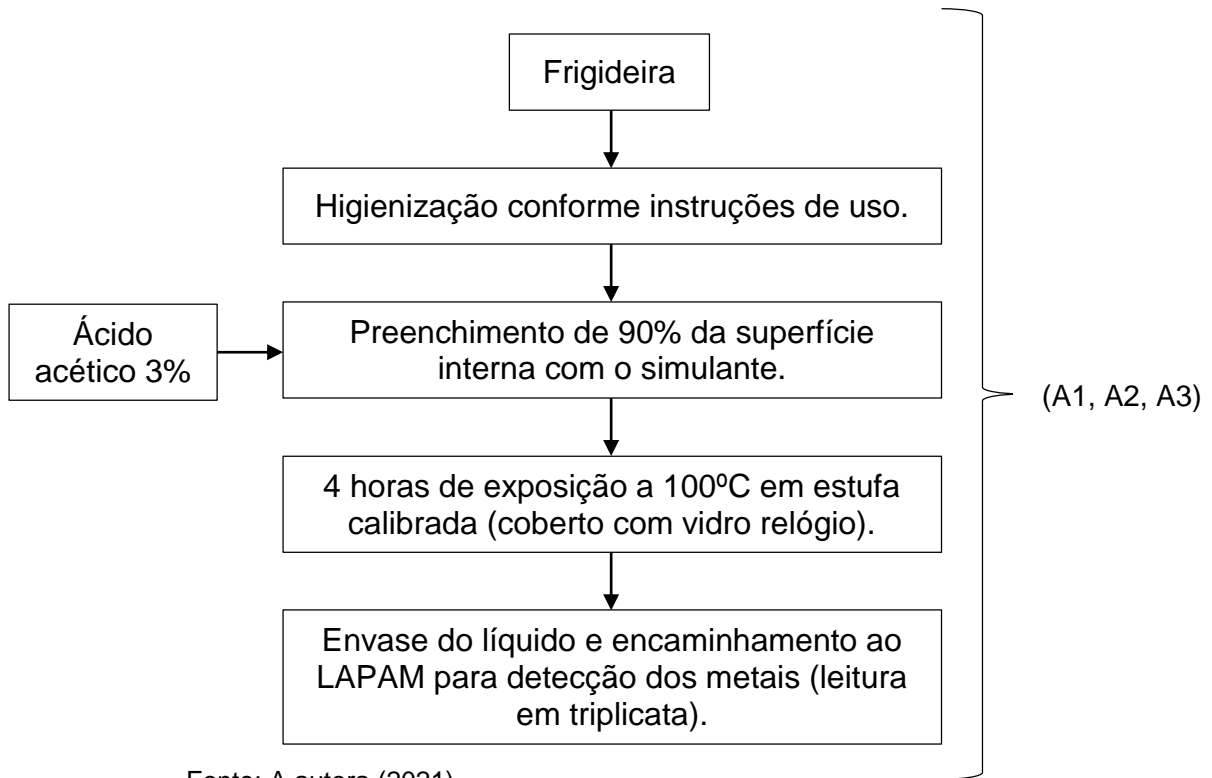
Para que o ensaio de migração específica demonstre um alto grau de confiabilidade, é recomendado pela *European Norm* (2004), através da EN 13130-1, até então em vigor, que seja feita uma limpeza nas amostras antes do início do ensaio, a fim de evitar a presença de interferentes, como a poeira, no ensaio. Sendo assim, antes do início dos testes, a frigideira foi limpa de acordo com a instrução de primeiro uso que constará no rótulo do produto.

A instrução de uso da frigideira recomenda lavar o utensílio, untar o revestimento interno com óleo de cozinha, aquecê-lo em fogo baixo por um minuto e após repetir a lavagem com detergente de cozinha e água em abundância. Porém, essa instrução de fricção com óleo não será seguida, pois o óleo pode interferir no teste de migração (EN, 2004).

3.3 REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

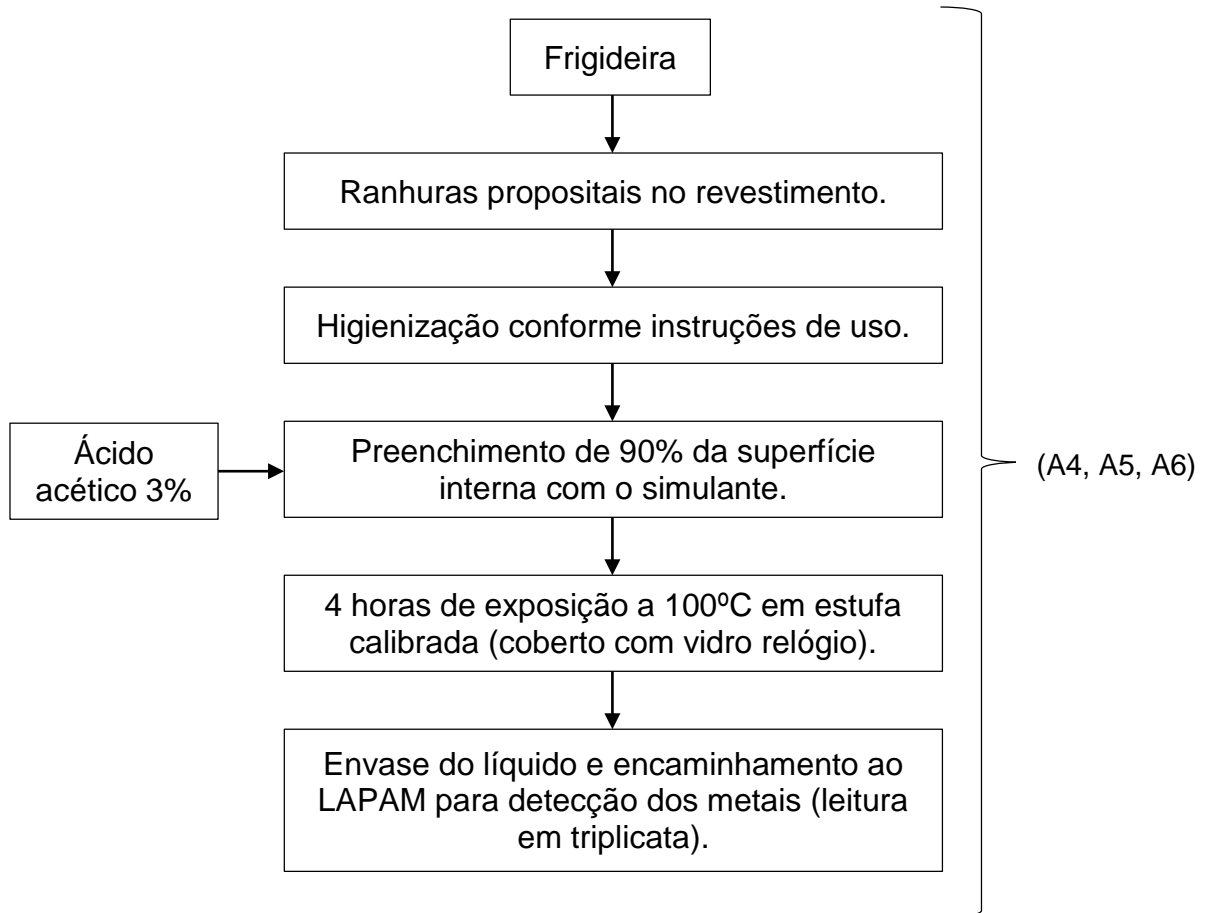
As três amostras de frigideira foram testadas em duas etapas principais. Inicialmente, com o revestimento íntegro, ela foi exposta ao simulante e os testes de determinação da migração dos metais foi realizado três vezes na mesma amostra nas condições estabelecidas, usando um simulante virgem que preencha 90% da superfície interna da amostra. Esta primeira etapa ocorreu de acordo com o disposto na Figura 7.

Figura 7 – Fluxograma da primeira etapa, com o revestimento íntegro.



Após a realização da triplicata na amostra com o revestimento íntegro, a mesma amostra teve a película de PTFE danificada, expondo assim o metal base do utensílio. Esta operação foi feita com o auxílio de faca e garfo de cozinha, em forma de riscos, simulando um possível dano real de uso. Após, a amostra foi exposta ao simulante novamente, também em triplicata, seguindo o esquema da Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma da segunda etapa, com o revestimento danificado.



Fonte: A autora (2021).

Uma prova em branco será necessária para garantir que não haja falsos resultados de migração. Para isso, foram utilizados béqueres de vidro submetidos ao mesmo processo e mesmo simulante das amostras, incluindo preparação inicial, em volume igual ao do simulante utilizado na prova original, e envase. Os valores que forem gerados nestas provas em branco deverão ser diminuídos dos valores de migração obtidos para as amostras. Além disso, conforme apresentado na Equação 1, foi utilizado o cálculo do desvio padrão para mensurar a dispersão dos resultados em torno da média:

Equação 1 – Desvio Padrão

$$Dp = \sqrt{\frac{\sum (ME - ME_m)^2}{n}}$$

Sendo:

ME = Migração Específica Medida

ME_m = Média da Migração Específica de cada etapa

n = Quantidade de ME utilizados para a média

Fonte: A autora (2021).

Após os ensaios de migração da etapa I, a frigideira foi danificada com o auxílio de uma faca, ficando com diversas marcas de ranhuras, conforme apresentado na Figura 9. Estas ranhuras representam os danos que podem ocorrer decorrentes do uso cotidiano do utensílio.

Figura 9 – Representação da frigideira nas etapas I e II.



Fonte: A Autora (2021).

De acordo com a Figura 9, pode-se notar que o metal base da frigideira, constituído principalmente por uma liga de alumínio de alta pureza, foi exposto. Desta forma, através dos ensaios realizados com revestimento íntegro e danificado, respectivamente Etapas I e II, uma correlação entre as quantidades migradas de cada componente metálico antes e após o dano pode ser estabelecido.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com estes ensaios de migração foram obtidos 6 resultados de migração específica para cada contaminante: alumínio, ferro, chumbo, cádmio, bário e zinco, armazenados em frasco âmbar para garantir a integridade do líquido. Após, foram encaminhados ao LAPAM – UCS (Laboratório de Análise e Pesquisas Ambientais) para determinação por Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - OES).

Para o ensaio de migração, foram obtidos os resultados sob um Limite de Quantificação (L.Q.). Este valor remete ao mínimo de metal presente na amostra que pode ser lido pelo ICP-OES, ou seja, quando a concentração do metal for menor que

o valor de L.Q., o resultado não poderá ser lido (LAPA, 2021). Ambos os ensaios de migração foram realizados com base na Resolução RDC n° 52 de 26 de Novembro de 2010. Sendo que para a leitura e quantificação dos metais, foi utilizado pelo LAPAM a normativa internacional *Standard Methods for Water and Wastewater* (SMWW) 23ª edição da norma, método 3120-B.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Bário

A quantificação do bário mostra que independentemente do revestimento estar danificado ou íntegro, a quantidade migrada fica abaixo da margem de detecção do espectrômetro, de $9,5 \times 10^{-3}$ mg/kg conforme apresentado no Quadro 11.

Quadro 11 – Resultados do migração específica para o bário.

| Etapa | Metodologia | Limite de Quantificação | Uso | Resultado (mg/kg) |
|-------|--|----------------------------|--------------|---|
| I | DIN EN 13130-1:2004, Resolução RDC n°52 - 26 de Novembro de 2010 | $9,5 \times 10^{-3}$ mg/kg | 1º | $< 9,5 \times 10^{-3}$ |
| | | | 2º | $< 9,5 \times 10^{-3}$ |
| | | | 3º | $< 9,5 \times 10^{-3}$ |
| | | | Média | $< 9,5 \times 10^{-3}$ |
| II | | | 1º | $< 9,5 \times 10^{-3}$ |
| | | | 2º | $< 9,5 \times 10^{-3}$ |
| | | | 3º | $< 9,5 \times 10^{-3}$ |
| | | | Média | $< 9,5 \times 10^{-3}$ |

Valor do Branco está descontado em cada resultado.

Fonte: A Autora (2021).

Não há possibilidade de afirmar se houve alteração na migração de bário quando o revestimento está íntegro para quando está danificado, porém entende-se que a quantidade migrada foi irrisória em todas as determinações. Uma vez que todos os resultados para o Bário estão abaixo do limite de quantificação do equipamento utilizado, o cálculo de desvio padrão dos resultados obtidos fica impossibilitado.

O limite de migração específica do bário, de acordo com a RDC 326/2019, por exemplo, é de 1 mg/kg. Sendo assim, como todos os resultados estão abaixo do limite de quantificação, além de não ter alterações na migração quando o revestimento está íntegro para quando está danificado, também não ultrapassa o limite estabelecido pela legislação brasileira.

5.1 Zinco

No Quadro 12 estão representados os valores para o zinco. Neste caso a migração da primeira etapa foi maior quando em comparação com os resultados da segunda etapa.

Quadro 12 – Resultados da migração específica para o zinco.

| Etapa | Método | Limite de Quantificação | Uso | Resultado (mg/kg) |
|-------|--|----------------------------|--------------|------------------------|
| I | DIN EN 13130-1:2004, Resolução RDC nº52 - 26 de Novembro de 2010 | $2,5 \times 10^{-3}$ mg/kg | 1º | $1,750 \times 10^{-2}$ |
| | | | 2º | $1,062 \times 10^{-2}$ |
| | | | 3º | $8,147 \times 10^{-2}$ |
| | | | Média | $3,653 \times 10^{-2}$ |
| II | | | 1º | $3,928 \times 10^{-3}$ |
| | | | 2º | $7,605 \times 10^{-3}$ |
| | | | 3º | $3,016 \times 10^{-3}$ |
| | | | Média | $4,849 \times 10^{-3}$ |

Valor do Branco está descontado em cada resultado.

Fonte: A Autora (2021).

A migração de zinco tende a diminuir à medida que aumenta a quantidade de usos da frigideira, possivelmente decorrente de uma contaminação superficial, pois a liga de alumínio não têm zinco em sua composição. Sendo assim, o teor de zinco vai diminuindo da etapa I para a etapa II pois pode estar iniciando o esgotamento deste metal na liga. O desvio padrão para a etapa I se dá pela Equação 2, e pela Equação 3 para a etapa II.

Equação 2 – Desvio Padrão para a Etapa I da migração específica do Zinco.

$$Dp_{\text{etapa I}} = \sqrt{\frac{\sum (ME - ME_m)^2}{n}}$$

$$Dp_{\text{etapa I}} = \sqrt{\frac{(1,750 \times 10^{-2} - 3,653 \times 10^{-2})^2 + (1,062 \times 10^{-2} - 3,653 \times 10^{-2})^2 + (8,147 \times 10^{-2} - 3,653 \times 10^{-2})^2}{3}}$$

$$Dp_{\text{etapa I}} = 3,19 \times 10^{-2}$$

Fonte: A autora (2021).

Equação 3 – Desvio Padrão para a Etapa II da migração específica do Zinco.

$$Dp_{\text{etapa II}} = \sqrt{\frac{\sum (ME - ME_m)^2}{n}}$$

$$Dp_{\text{etapa II}} = \sqrt{\frac{(3,928 \times 10^{-3} - 4,849 \times 10^{-3})^2 + (7,605 \times 10^{-3} - 4,849 \times 10^{-3})^2 + (3,016 \times 10^{-3} - 4,849 \times 10^{-3})^2}{3}}$$

$$Dp_{\text{etapa II}} = 1,98 \times 10^{-3}$$

Fonte: A autora (2021).

De acordo com os desvios padrão acima calculados, é possível que os resultados destoam um pouco da média, não sendo completamente uniformes em torno dela. Isso pode significar que houve uma má homogeneização da amostra, causando concentrações maiores do metal em determinados pontos da amostra.

De acordo com o Limite de Migração estabelecido para o zinco, um máximo de 5 mg de zinco por kg de simulante deve ser aceito, então, a concentração migrada deste metal torna-se irrisória, pois está cerca de 100 vezes menor na primeira etapa do ensaio, e diminui ainda mais na segunda etapa, cerca de 1000 vezes. Isso denota também que na etapa II não houve aumento na migração devido à exposição do metal base da frigideira (ANVISA, 2005).

5.2 Cádmio

Cádmio, sendo um metal pesado e altamente tóxico para o ser humano, não pode apresentar nenhuma migração. No Quadro 13, estão os resultados para este metal.

Quadro 13 – Resultados da migração específica para o cádmio.

| Etapa | Método | Limite de Quantificação | Uso | Resultado (mg/kg) |
|-------|--|----------------------------|--------------|------------------------|
| I | DIN EN 13130-1:2004, Resolução RDC n°52 - 26 de Novembro de 2010 | $1,9 \times 10^{-3}$ mg/kg | 1º | $< 1,9 \times 10^{-3}$ |
| | | | 2º | $< 1,9 \times 10^{-3}$ |
| | | | 3º | $< 1,9 \times 10^{-3}$ |
| | | | Média | $< 1,9 \times 10^{-3}$ |
| II | | | 1º | $< 1,9 \times 10^{-3}$ |
| | | | 2º | $< 1,9 \times 10^{-3}$ |
| | | | 3º | $< 1,9 \times 10^{-3}$ |
| | | | Média | $< 1,9 \times 10^{-3}$ |

Média = Média (valor do Branco está descontado em cada resultado).

Fonte: A Autora (2021).

As seis leituras para o cádmio resultaram em um valor menor que o limite de quantificação, isso significa que o valor obtido foi menor que $1,9 \times 10^{-3}$ mg/kg do metal. Este resultado permite afirmar que a migração para de cádmio para o alimento não é representativa e o cálculo do desvio padrão novamente não se aplica.

Como o cádmio é classificados como metal pesado, é tóxico mesmo em pequenas quantidades, por isso sua concentração não é aceita em nenhuma

proporção. Deste modo, como a determinação deste metal se deu abaixo do limite de quantificação, não há possibilidade de determinar se a migração é zero, mas pode-se concluir que esta é bem baixa.

4.4 Chumbo

O chumbo, assim como o cádmio, é um metal pesado e tóxico para o ser humano. Sua migração específica está apresentada no Quadro 14.

Quadro 14 – Resultados da migração específica para o chumbo.

| Etapa | Método | Limite de Quantificação | Uso | Resultado (mg/kg) |
|-------|--|----------------------------|--------------|---|
| I | DIN EN 13130-1:2004, Resolução RDC nº52 - 26 de Novembro de 2010 | $7,6 \times 10^{-3}$ mg/kg | 1º | $< 7,6 \times 10^{-3}$ |
| | | | 2º | $< 7,6 \times 10^{-3}$ |
| | | | 3º | $< 7,6 \times 10^{-3}$ |
| | | | Média | $< 7,6 \times 10^{-3}$ |
| II | | | 1º | $< 7,6 \times 10^{-3}$ |
| | | | 2º | $< 7,6 \times 10^{-3}$ |
| | | | 3º | $< 7,6 \times 10^{-3}$ |
| | | | Média | $< 7,6 \times 10^{-3}$ |

Média = Média (valor do Branco está descontado em cada resultado).

Fonte: A Autora (2021).

O chumbo apresentou comportamento semelhante ao cádmio, não havendo migração representativa para causar qualquer dano à saúde humana. Uma vez que o valor obtido foi menor que a possibilidade de quantificação do equipamento, não tem-se um valor exato de migração mas, sabe-se que o valor obtido é extremamente baixo.

De acordo com o Regulamento (CE) nº 1881/2006 da comissão do Jornal Oficial da União Europeia, de 19 de dezembro de 2006, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos gêneros alimentícios, o valor máximo que pode conter de chumbo é de 0,20 mg/kg para bebidas à base de vinho. Pode-se fazer um comparativo deste valor com o resultado obtido nos ensaios de migração realizados na frigideira de PTFE, pois o vinho, da mesma forma que o simulante ácido acético utilizado, apresenta caráter ácido. Como os valores ficaram abaixo do limite de quantificação do equipamento, que é de $7,6 \times 10^{-3}$ mg/kg, também não houve extrapolação do limite de migração estabelecido pelo regulamento do Jornal Oficial da União Europeia.

4.5 Alumínio

O alumínio, metal majoritário da liga base da frigideira, tem seus valores de migração específica apresentados no Quadro 15.

Quadro 15 – Resultados da migração específica para o Alumínio.

| Etapa | Método | Limite de Quantificação | Uso | Resultado (mg/kg) |
|-------|--|----------------------------|--------------|-------------------|
| I | DIN EN 13130-1:2004, Resolução RDC nº52 - 26 de Novembro de 2010 | $8,7 \times 10^{-3}$ mg/kg | 1º | 5,876 |
| | | | 2º | 6,325 |
| | | | 3º | 8,280 |
| | | | Média | 6,827 |
| II | | | 1º | 10,91 |
| | | | 2º | 9,407 |
| | | | 3º | 9,348 |
| | | | Média | 9,889 |

Média = Média (valor do Branco está descontado em cada resultado).

Fonte: A Autora (2021).

Na Equação 4 nota-se um aumento considerável na migração do metal alumínio quando o ensaio foi realizado na segunda etapa, quando em comparação com a etapa I, sem nenhum dano no revestimento. Isso se deve ao fato de o metal base da frigideira ter sido exposto quando as ranhuras foram feitas, permitindo o simulante entrar em contato e iniciar a transferência do metal da liga metálica para o simulante.

Equação 4 – Aumento percentual entre Etapa I e Etapa II.

$$\text{Aumento Percentual Médio} = \frac{(\text{ME ETAPA II} - \text{ME ETAPA I})}{\text{ME ETAPA I}} \times 100\%$$

$$\text{Aumento Percentual Médio} = \frac{(9,88873 - 6,82673)}{6,82673} \times 100\%$$

$$\text{Aumento Percentual Médio} = 0,30964 \times 100\%$$

$$\text{Aumento Percentual Médio} = 30,96\%$$

Fonte: A autora (2021).

De acordo com o descrito na Equação 4, houve um aumento de 30,964% na migração da Etapa II em relação à migração obtida na Etapa I, remetendo a causa à exposição do metal base. Uma vez que houve um aumento na área de exposição deste metal base, liga majoritariamente de alumínio, conclui-se que isto gerou uma maior área de contato metal-simulante, gerando um conseqüente aumento da migração de alumínio para o simulante. O desvio padrão para as etapa I e para a etapa II está apresentado na Equação 5 e na Equação 6, respectiva ente.

Equação 5 – Desvio Padrão para a Etapa I da migração específica do Alumínio.

$$Dp_{\text{etapa I}} = \sqrt{\frac{\sum (ME - ME_m)^2}{n}}$$

$$Dp_{\text{etapa I}} = \sqrt{\frac{(5,876 - 6,827)^2 + (6,325 - 6,827)^2 + (8,280 - 6,827)^2}{3}}$$

$$Dp_{\text{etapa I}} = 1,04$$

Fonte: A autora (2021).

Equação 6 – Desvio Padrão para a Etapa II da migração específica do Alumínio.

$$Dp_{\text{etapa II}} = \sqrt{\frac{\sum (ME - ME_m)^2}{n}}$$

$$Dp_{\text{etapa II}} = \sqrt{\frac{(10,91 - 9,889)^2 + (9,407 - 9,889)^2 + (9,348 - 9,889)^2}{3}}$$

$$Dp_{\text{etapa II}} = 0,72$$

Fonte: A autora (2021).

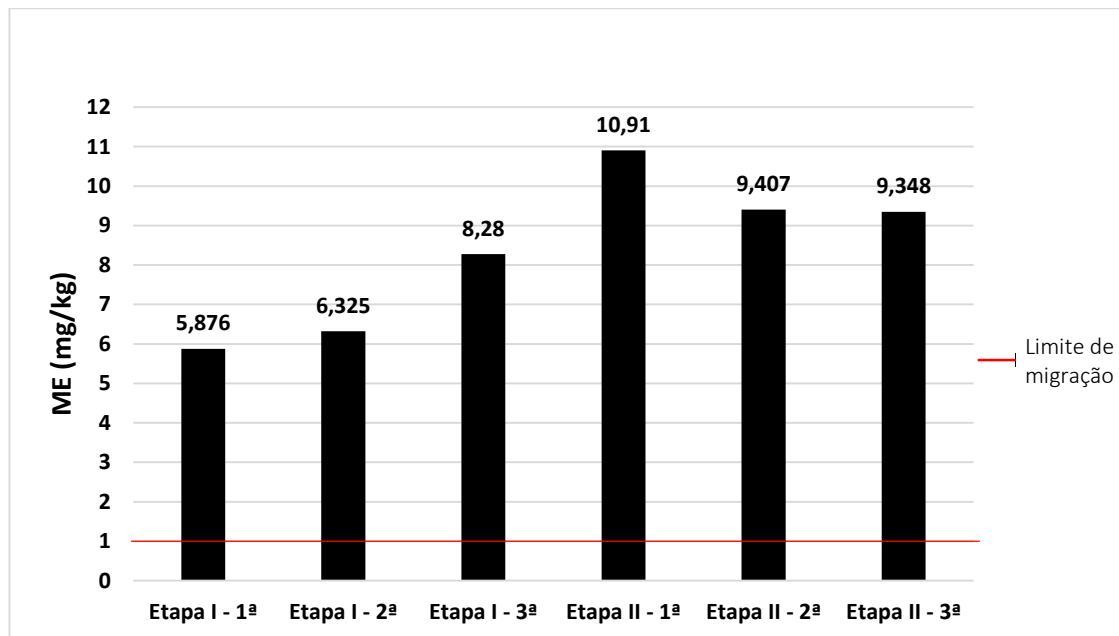
O desvio padrão apresentado nas Equações 5 e 6 mostra que os valores obtidos de migração não destoam significativamente da média, o que traz maior confiabilidade e coerência para os resultados em questão.

No estudo de Stahl et al. (2017), em ensaios de migração específica em panela de alumínio, a determinação deste metal com o simulante ácido acético a 0,5% sob condições de teste de 2 horas a 160 °C mostrou que a variação de alumínio se deu entre 0,556 e 0,926 mg/kg. Uma vez que o simulante no estudo de Stahl está seis

vezes menos concentrado do que o de 3% utilizado no presente trabalho, o resultado também encontra-se dez vezes menor que o encontrado no presente trabalho.

Como mostrado na Figura 10, onde as colunas representam a quantidade de alumínio migrada e a linha vermelha o limite máximo de migração estabelecido por lei, de 1 mg do metal para cada kg de simulante ou alimento. Já na primeira etapa do ensaio, com uma migração média de 6,83 mg/kg, houve uma extrapolação do LME sob legislação, com um aumento de aproximadamente 6,82 vezes o máximo permitido. Já na segunda etapa, com o metal base exposto, o LME foi superado em cerca de 9,88 vezes o permitido.

Figura 10 – Migração específica para o alumínio.



Fonte: A autora (2021).

Como nota-se no Figura 10, a migração do alumínio foi deveras exacerbada de acordo com os limites de migração estabelecidos pela RDC 326 de 2019, da ANVISA. Isso pode acarretar sérios danos à saúde do consumidor, como afirma Willhite et al (2019):

Em 2008, A Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) evidenciou que a exposição oral suficientemente alta do Al pode causar neurotoxicidade, afetando principalmente as funções cognitivas, motoras e sensoriais do sistema nervoso central. O ATSDR derivou um nível de risco mínimo (MRL) de exposição oral de duração média (15 – 364 dias) de 1 mg/kg/dia.

Os resultados obtidos para o alumínio são elevados pois as frigideiras de alumínio revestidas com PTFE fazem parte da vida de uma gama muito grande de pessoas, sendo provavelmente o tempo de exposição à estes utensílios muito maior que o citado por Willhite et al (2019). Isso significa que muitos consumidores podem estar sendo submetidos à uma ingestão de alumínio muito maior que a recomendada por dia, de 1 mg/kg.

4.6 Ferro

O ferro, metal facilmente encontrado em diversas ligas metálicas, teve os resultados conforme o Quadro 16.

Quadro 16 – Resultados da migração específica para o Ferro.

| Etapa | Método | Limite de Quantificação | Uso | Resultado (mg/kg) |
|-------|--|----------------------------|--------------|---|
| I | DIN EN 13130-1:2004, Resolução RDC n°52 - 26 de Novembro de 2010 | $8,3 \times 10^{-3}$ mg/kg | 1º | $1,643 \times 10^{-2}$ |
| | | | 2º | $3,030 \times 10^{-2}$ |
| | | | 3º | $1,992 \times 10^{-2}$ |
| | | | Média | $2,221 \times 10^{-2}$ |
| II | | | 1º | $< 8,3 \times 10^{-3}$ |
| | | | 2º | $< 8,3 \times 10^{-3}$ |
| | | | 3º | $< 8,3 \times 10^{-3}$ |
| | | | Média | $< 8,3 \times 10^{-3}$ |

Média = Média (valor do Branco está descontado em cada resultado).

Fonte: A Autora (2021).

De acordo com o Quadro 16, houve migração de ferro para o simulante apenas na Etapa I, quando o revestimento ainda estava íntegro. Uma vez que não há no PTFE moléculas de ferro, este fato pode ser atribuído ao percentual de ferro presente na liga de alumínio. Uma vez que 0,25% em peso da liga base da frigideira é ferro, este metal tende a ter migrado através do PTFE, até o simulante. Como o esgotamento da migração é algo inevitável, os primeiros usos tendem a ter uma migração de ferro mais alta, pois concentra uma maior quantidade do referido metal na liga. Esta afirmação se confirma pois ao longo da exposição da frigideira ao simulante, houve diminuição da quantidade de migração de ferro.

O ferro é um metal essencial para o correto funcionamento do corpo humano, sendo que seu LME máximo por kg de alimento é de 48 mg, tendo uma recomendação diária de 14 mg para um adulto. Sendo assim, apesar de apresentar migração, a quantidade é irrisória em comparação com os valores máximos estabelecidos de migração específica e de recomendação diária.

Equação 7 – Desvio Padrão para a Etapa I da migração específica do Ferro.

$$Dp_{\text{etapa I}} = \sqrt{\frac{\sum (ME - ME_m)^2}{n}}$$

$$Dp_{\text{etapa I}} = \sqrt{\frac{(1,643 \times 10^{-2} - 2,221 \times 10^{-2})^2 + (3,030 \times 10^{-2} - 2,221 \times 10^{-2})^2 + (1,992 \times 10^{-2} - 2,221 \times 10^{-2})^2}{3}}$$

$$Dp_{\text{etapa I}} = 5,89 \times 10^{-3}$$

Fonte: A autora (2021).

O desvio padrão, de acordo com a Equação 7, novamente apresentou-se em um valor baixo, remetendo valores que se aproximam da média aritmética calculada. Sendo assim, os resultados apresentados de migração específica de Ferro estão coerentes e são válidos.

5 CONCLUSÃO

A crescente preocupação com a saúde faz com que a legislação incorpore cada vez mais normas e resoluções para tentar proteger a integridade da população em geral. Com isso, os utensílios domésticos destinados a entrar em contato com os alimentos foram também resguardados através de normativas. Elas são utilizadas principalmente para determinar contaminantes que possam apresentar algum dano aos consumidores.

Apesar das normativas em vigor, pode haver casos em que os resultados não estão em concordância com as determinações legais. Como é o caso da migração relacionada ao alumínio, que excedeu em mais de seis vezes o limite estabelecido pela legislação. Este metal não é essencial para as funções do corpo humano, sendo neurotóxico. O alumínio é também bioacumulável, o que significa que vai se acumulando no organismo humano até concentrações perigosas. A migração relacionada à segunda etapa do teste excedeu em cerca de 10 vezes o limite estabelecido pela legislação, e esta migração exacerbada pode causar prejuízos a longo prazo para a saúde humana.

O zinco apresentou migração, porém entre 100 e 1000 vezes menor que o LME da ANVISA, não apresentando perigos à saúde do consumidor. Já o ferro apresentou migração apenas na etapa I, diminuindo para valores menores que o limite de quantificação na segunda etapa, também não causando prejuízos à saúde. Os demais metais analisados: Ba, Cd e Pb não excederam os limites de quantificação, e por consequência também não excederam os estabelecidos pela ANVISA.

É de responsabilidade do fabricante fornecer ao mercado produtos que seguem as boas práticas de fabricação, não só para estar em conformidade com as leis, mas também para garantir a integridade física dos consumidores. A legislação se encarrega de estabelecer as leis, e os fabricantes devem se comprometer à averiguar periodicamente a qualidade e conformidade de seus produtos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar o estudo referente a este trabalho, os simulantes água destilada, que imita o comportamento de alimentos básicos, e o simulante etanol 95% reproduzindo alimentos gordurosos. O uso destes dois simulantes adicionais abrangeria uma gama maior de alimentos que entram em contato com as frigideiras revestidas com PTFE.

Também faz-se necessário estudos aprofundados com a condição do revestimento em pior estado, ou seja, com o revestimento praticamente todo danificado, e não só ranhuras. Abrangendo assim uma gama maior de condições à qual os utensílios colocados em contato com os alimentos são submetidos.

Além disso, também poderiam ser quantificados mais metais, a fim de caracterizar todos os possíveis contaminantes da liga. As substâncias ácido perfluroctanóico (PFOA) e ácido perfluorocetanossulfônico (PFOS), que são tóxicos e podem trazer grandes prejuízos à saúde quando ingeridos.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15321-1: **Utensílios domésticos metálicos – Revestimentos. Parte 1: Segurança**. Rio de Janeiro. 2019.

AFONSO, Hugo André Pires. **Avaliação da Presença de Metais Pesados em Produtos Alimentares em Embalagens Metálicas**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Alimentar) – Universidade de Lisboa, Portugal: 2018.

AGOSTINHO, S. M. L. et al. **O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo**. Química Nova, 27, 813 – 817, 2004.

ALMEIDA, Carlos Gabriel de; VIEIRA, Cinthia Marielly da Silva; BORGES, Elisangela Cardoso de Lima; SÁ, Fernando Pereira de. **Determinação da migração de metais das panelas durante o cozimento de alimentos**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. Acesso em: 13 ago. 2021.

AMBSCIENCE. **Contaminantes emergentes acendem alerta no exterior**. 2021. Disponível em: <https://ambscience.com/contaminantes-emergentes/>. Acesso em: 19 abr. 2021.

ANDRADE, Andressa Pires de. **Contaminação de alimentos pela migração de componentes de embalagens: Casos de ocorrência**. Research, Society and Development, v. 10, n. 2: 2021 | ISSN 2525-3409 | DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i2.11411>. Acesso em 19 abr. 21.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC nº 91, de 11 de maio de 2001: Critérios Gerais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos**. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 de mai.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010: Migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos**. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 27 de nov.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC nº 326, de 3 de dezembro de 2019: Estabelece a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos e dá outras providências**. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 4 de dez.

ASSUNÇÃO, Iury Chrystian Oliveira; et al. **A ação de metais pesados no organismo e a presença do material em cosméticos do cotidiano**. Vol. 2, n. 11. In: Anais do Congresso Nacional Universidade, EAD e Software Livre, 2020. Disponível em: <https://eventos.textolivres.org/moodle/mod/forum/discuss.php?d=1224>. Acesso em: 19 abr. 2021.

ATSDR. (2018). **Toxicological Profile for Perfluoroalkyls**. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2021.

ATSDR. (2020). **Substance Priority List**. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/spl/>. Acesso em: 14 abr. 2021.

BARNES, K. A.; SINCLAIR, C. R.; WATSON, D. H. (Ed.1). **Chemical migration and food contact materials**. Boca Raton, FL: CRC Press; Cambridge: Woodhead, 2007. Disponível em <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=v-ZRAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Chemical+migration+and+food+contact+materials&ots=gcdmBBQD88&sig=SshypYUOYQ2IYk2NINfUmK69uaw#v=onepage&q&f=false>. Acesso em 19 mar. 2021.

BENTO, Ronaldo Euzébio. **Estudo do Comportamento da Resina Base na Formulação de Compósitos de Politetrafluoretileno com Bronze**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, PR: 2011. Disponível em: <https://1library.org/document/q2glrxy-estudo-comportamento-resina-base-formulacao-compositos-politetrafluoretileno-bronze.html>. Acesso em: 04 abr. 2021.

BEQ (2019). **Ciência dos Materiais II: Os Materiais Antiaderentes**. Disponível em: <https://betaeq.com.br/index.php/2019/05/22/ciencia-dos-materiais-ii-os-materiais-antiaderentes/>. Acesso em: 10 abr. 2021.

BERTRAM, K.; SUSAN, M.; ANTHONY, T. **Farmacologia Básica e Clínica**. AMGH Editora Ltda.: Porto Alegre, RS, 2017. ISBN 9788580555974. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788580555974/>. Acesso em: 19 Mar 2021.

BRASKEM. Boletim Técnico nº 1 PVC. **Efeito dos plastificantes na dureza dos compostos de PVC**. Julho, 2002.

BÜSCHING, H.; TÖNNIEßEN, M. Webinar: **Plasticizers in Food Packaging – Everything you need to know. Henkel, 2016**. Disponível em: <http://blogadhesivoindustrial.com/index.php/embalagem-e-papel/henkel-lanca-serie-de-webinars-sobre-seguranca-alimentar/?lang=pb>. Acesso em: 15 abr. 2021.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 7th Edition, John Wiley & Sons, New York, 2007.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para Tecnólogos e Engenheiros**. 2ª ed. Artliber Editora, São Paulo, 2002.

CASTLE, L. Chemical migration into food: an overview. In: BARNES K., SINCLAIR R., WATSON, D. H. **Chemical migration and food contact materials**. Cambridge, England, Woodhear Publishing Limited. 2007.

CCDM. Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais. **Ensaio Químicos**. São Carlos, SP: 2021. Disponível em: <http://www.ccdm.ufscar.br/ensaios->

quimicos/espectrometria-de-emissao-optica-por-plasma-acoplado-indutivamente-icp-oes/. Acesso em: 03 mai. 2021.

CHAGAS, Manoel Pinheiro. **Determinação de metais migrados para o alimento preparado em painéis de barro empregando técnicas espectrométricas atômicas**. Dissertação de Doutorado (Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA: 205. Disponível em <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/27778/1/Tese%20VERS%C3%83O%20FINAL.pdf>. Acesso em 10 abr. 2021.

CODEX ALIMENTARIUS. **Contaminants**. In: Prevention and reduction of food and feed contamination, 2020. Disponível em: <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/thematic-areas/contaminants/en/>>. Acesso em: 15 abr. 2021.

CODEX ALIMENTARIUS. **Code of practice concerning source directed measures to reduce contamination of food with chemicals**. In: Prevention and reduction of food and feed contamination. Fao who ed. Roma: fao e who, 2012. P. 1–178, 2012.

CSA. Centro de Soluções Analíticas. **Conceitos Básicos em Cromatografia Líquida | HPLC**. Anápolis, GO: 2021. Disponível em: <https://csaeducacional.com.br/materias/conceitos-basicos-em-cromatografia-liquida-hplc#:~:text=A%20cromatografia%20L%C3%ADQUIDA%20%2F%20HPLC%20%C3%A9,estacion%C3%A1ria%20e%20a%20outra%20m%C3%B3vel.&text=A%20fase%20estacion%C3%A1ria%20pode%20ser,um%20s%C3%B3lido%20ou%20um%20gel>. Acesso em: 03 mai. 2021.

EBNESAJJAD, S. **Fluoroplastics, Volume 1 - Non-Melt Processible Fluoroplastics**. Elsevier, New York: Plastics Design Library, 2000.

EFSA. European Food Safety Authority, 2006: **Tolerable upper intake levels for vitamins and minerals**. 1ª edição. 482 páginas. Disponível em: <http://www.madehow.com/Volume-7/Teflon.html#ixzz6sVVOyaeh>. Acesso em 1 abr. 2021.

EUROPEAN NORM. EN 13130 - **Materials and articles in contact with foodstuffs - Plastics substances subject to limitation**. Part 1: 2004.

ESTADÃO. **A História das Painéis**. Redação Paladar, O Estado de S. Paulo: 2017. Disponível em: <https://paladar.estadao.com.br/noticias/comida,a-historia-das-painéis,10000099259>. Acesso em: 17 abr. 2021.

FUNASA. Fundação Nacional da Saúde. **Manual de fluoretação da água para consumo humano**. Brasília, 2012. Disponível em: http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/mnl_fluoretacao_2.pdf. Acesso em: 15 abr. 2021.

GARCIA, E. E. C. **Estudo do potencial de migração de componentes de embalagens plásticas para produtos gordurosos e altas temperaturas**. Campinas, 1996.

GONÇALVES, Caroline Meneses. **Determinação do potencial de migração de embalagens plásticas para alimentos**. Universidade Federal do Pampa, Bagé - RS, 2014.

HUAT, Tee Jong; CAMATS-PERNA, Judith; NEWCOMBE, Estella A.; VALMAS, Nicholas; KITAZAWA, Masashi; MEDEIROS, Rodrigo. **Metal Toxicity Links to Alzheimer's Disease and Neuroinflammation**. *Journal of Molecular Biology*, Volume 431, Issue 9, 2019. 1843-1868, ISSN 0022-2836. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2019.01.018>. Acesso em 19 abr. 2021.

JORDAN, J. L.; SIVIOUR, C. R.; FOLEY, J. R.; BROWN, E. N. **Compressive properties of extruded polytetrafluoroethylene**. *Polymer*, 2007.

JÚNIOR, Gilberto Ferreira Linhares. **Desenvolvimento e validação de metodologia cromatográfica para determinação de Bisfenol A em simulantes de alimentos em ensaios de migração**. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE: 2012. Disponível em http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/17524/1/2012_dis_gflinharesjunior.pdf. Acesso em 19 mar. 2021.

KAKADE, V.; AGTE, V. **Effect of using iron utensils on ionisable iron content of traditional vegetarian food**. *Journal of Food Science and Technology*. (Mys), v 34, 1997.

KOWALCZYK, J.; EHLERS, S.; FÜRST, P.; SCHAFFT, H.; LAHRSEN-WIEDERHOLT, M. **Transfer of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from contaminated feed into milk and meat of sheep: pilot study**. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2012 Aug; 63(2): 288-98. DOI: 10.1007/s00244-012-9759-2.

LI, Y., CHENG, Y., XIE, Z., ZENG, F. **Perfluorinated alkyl substances in serum of the southern Chinese general population and potential impact on thyroid hormones**. *Sci. Rep.* 7, 43380, 2017.

LOJAS LEADER. **Catálogo de Produtos**, 2021. Disponível em: <https://www.lojasleader.com.br/frigideira-22-gourmet>. Acesso em: 26 mai. 2021.

LOUISSE, J.; RIJKERS, D.; STOOPEN, G.; JANSSEN, A.; STAATS, M.; HOOGENBOOM, R.; KERSTEN, S.; PEIJNENBURG, A. **Perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), and perfluorononanoic acid (PFNA) increase triglyceride levels and decrease cholesterogenic gene expression in human HepaRG liver cells**. *Arch Toxicol*. 2020 Sep; p. 3137-3155. DOI: 10.1007/s00204-020-02808-0. PMID: 32588087; PMCID: PMC7415755.

MASTERFLEX (2020). **Chemical Resistance of Fluoropolymers**. Disponível em: <https://www.masterflex.com/tech-article/fluoropolymers-chemical-resistance?tlg=pt-PT>. Acesso em: 02 abr. 2021.

MCCOMBIE, G.; BIEDERMANN, M. **Migration from Food Contact Materials**. Encyclopedia of Food Chemistry, 603- 608, 2019.

MELLO, Fernanda Robert de. **Tecnologia de Alimentos para Gastronomia**. Porto Alegre, RS: SAGAH Educação S.A., 2018. 9788595023291. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788595023291/>. Acesso em: 09 Apr 2021.

MONTEIRO, M. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais: metodologia analítica e estudo de migração**. Universidade de Campinas, Campinas 1997.

MUDGAL, V. et al. Effect of toxic metals on human health. **The Open Nutraceutical Journal**, 94 – 99, 2010.

NORDITALIA (2018). PFAS: o que são? Disponível em: <https://norditaliabuscadedocumentos.com/2018/12/19/pfas-o-que-sao/>. Acesso em 14 abr. 2021.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. Chapter 1, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, 2004.

OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**. 2. ed. S.P.: Atheneu, 2003.

OLABISI, O.; ADEWALE, K. **Handbook of thermoplastics**. 2nd edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.

OLIVEIRA, Wellington da Silva. **Aditivos, amins aromáticas, metais e nitrosaminas em mamadeiras: metodologias analíticas e estudo de migração. Dissertação de Doutorado (Ciência de Alimentos)** - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, PR: 2018.

OMS. Organização Mundial de Saúde. **Elementos traço na nutrição e saúde humana**. Genebra, 1998.

ONEL, S.E.; SUNGUR, Ş.; KOROĞLU, M. **Determination of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in livestock feeds**. South African Journal of Animal Science, Pretoria, v. 48, n. 6, p. 1042-1048, 2018. Disponível em: http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0375-15892018000700006&lng=en&nrm=iso. Acesso em 21 mar. 2021.

PADULA, M.; CUERVO, M. **Polim**. Ci. Tecn. 2004, 14, E8.

PADULA, M. **Estimativa de migração específica de aditivos e monômeros de materiais plásticos para alimentos através de modelos matemáticos**. Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios 48 (APTA). Secretaria de Agricultura e Abastecimento (São Paulo – Estado). Campinas, 2012.

PIEDADE, Lucas Pereira. **Determinação do módulo de elasticidade a torção do Politetrafluoretileno (PTFE) utilizando espectroscopia mecânica**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, SP: 2019. Disponível em:

https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/183200/piedade_lp_me_bauru.pdf?sequence=3&isAllowed=y. Acesso em: 07 abr. 2021.

SCHAIDER, L. A. et al (2017). **Fluorinated compounds in U.S. fast-food packaging**. In: *Environmental Science & Technologic Letters*, 4, 105-111.

SHARMA, S.; BARKAUSKAITE, S.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. **Essential Oils as Additives in Active Food Packaging**. Food Chemistry, 2020.

SMITH, William F.; JAVAD, Hashemi. **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Osasco, SP: AMGH, 2012. 9788580551150. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788580551150/>. Acesso em: 05 abr. 2021.

SOUZA, Líria Alves de. **Composição do Teflon**. Brasil Escola: 2021. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/composicao-teflon.htm>. Acesso em 07 abr. 2021.

STAHL, Thorsten, et al. **Migration of aluminum from food contact materials to food—a health risk for consumers? Part III of III: migration of aluminum to food from camping dishes and utensils made of aluminum**. Environ Sci Eur (2017). Disponível em: <https://sci-hub.se/10.1186/s12302-017-0117-x>. Acesso em 12 out. 2021.

TARAPORE, Pheruza; OUYANG, Bin. **Perfluoroalkyl Chemicals and Male Reproductive Health: Do PFOA and PFOS Increase Risk for Male Infertility?** In: International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021, 18, 3794. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph18073794>. Acesso em: 18 abr. 2021.

TEIXEIRA, Paulo César; PUJOL, Leonardo. **A verdade sobre o Teflon**. Revista Super Interessante, 2021. Disponível em: <https://super.abril.com.br/especiais/a-verdade-sobre-o-teflon/#:~:text=O%20Teflon%20foi%20descoberto%20pelo,da%20DuPont%20em%20Nova%20Jersey.&text=Um%20p%C3%B3%20branco%20e%20escorregadio,viria%20a%20batizar%20de%20Teflon>. Acesso em: 02 abr. 2021.

TOLENTINO, N.M.D.C. **Processos Químicos Industriais - Matérias-Primas, Técnicas de Produção e Métodos de Controle de Corrosão**. São Paulo, SP: Editora Saraiva, 2015. 9788536520087. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788536520087/>. Acesso em: 05 apr 2021.

VARGAS, B. S.; SILVA, S. N.; RODRIGUES, L. M. **Caracterização do revestimento polimérico de embalagens de folha de flandres para alimentos em conserva**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 21., 2016. Fortaleza. Anais [...]. Ceará: 2016.

WILLHITE, Calvin et al. **Overview of Potential Aluminum Health Risks.** Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition). Elsevier, 2019, ISBN 9780444639523. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095489118263> Acesso em: 12 out. 2021.

YANG, Lie; HEA, Liuyang; XUEB, Jianming; MAA, Yongfei; XIED, Zhiyong; WUA, Li; HUANGA, Min; ZHANG, Zulin. **Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective.** Journal of Hazardous Materials, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122405>. Acesso em: 5 abr. 2021.

ZENEBON et al., Odair. **Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos.** In: Revista Instituto Adolfo Lutz, 56-62, 2004.

ZENG, Z.T.; SONG, B.; XIAO, R.; ZENG, G.M.; GONG, J.L.; CHEN, M.; XU, P.A.; ZHANG, P.; SHEN, M.C.; YI, H. **Assessing the human health risks of perfluorooctane sulfonate by in vivo and in vitro studies.** Environ. Int. 126, 598–610, 2019.