



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

PAULO HENRIQUE MASSAHARU KIYATAKA

**Antimônio em garrafas PET e potencial migração para
bebidas**

**Antimony in PET bottles and potencial migration into
beverages**

**Campinas – SP
2019**

PAULO HENRIQUE MASSAHARU KIYATAKA

**Antimônio em garrafas PET e potencial migração para
bebidas**

**Antimony in PET bottles and potencial migration into
beverages**

Orientadora : Profa. Dra. Juliana Azevedo Lima Pallone

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Ciência de Alimentos.

Thesis presented to the Faculty of Food Engineering of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor, in Food Science.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA PELO ALUNO, PAULO HENRIQUE MASSAHARU KIYATAKA
E ORIENTADO PELA PROFA.DRA. JULIANA AZEVEDO LIMA PALLONE

Campinas – SP

2019

Ficha catalográfica

Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

Kiyataka, Paulo Henrique Massaharu, 1979-
K658a Antimônio em garrafas PET e potencial migração para bebidas / Paulo Henrique Massaharu Kiyataka. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Juliana Azevedo Lima Pallone.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Garrafas PET. 2. Antimônio. 3. Migração. 4. Água mineral. 5. Refrigerantes. I. Pallone, Juliana Azevedo Lima. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Antimony in PET bottles and potencial migration into beverages

Palavras-chave em inglês:

PET bottles

Antimony

Migration

Mineral water

Soft drinks

Área de concentração: Ciência de Alimentos

Titulação: Doutor em Ciência de Alimentos

Banca examinadora:

Juliana Azevedo Lima Pallone

Adriana Pavesi Arisseto

Marisa Padula

Edenir Rodrigues Pereira Filho

Marcelo Antonio Morgano

Data de defesa: 25-06-2019

Programa de Pós-Graduação: Ciência de Alimentos

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-0970-1148>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4055189239179218>

BANCA EXAMINADORA

.....
Profa. Dra. Juliana Azevedo Lima Pallone
Universidade Estadual de Campinas (Presidente)

.....
Prof. Dra Adriana Pavesi Ariseto Bragotto
Universidade Estadual de Campinas (Titular)

.....
Dra. Marisa Padula
Instituto de Tecnologia de Alimentos (Titular)

.....
Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
Universidade Federal de São Carlos (Titular)

.....
Dr. Marcelo Antonio Morgano
Instituto de Tecnologia de Alimentos (Titular)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedico à minha família:

Ana Paula, Igor e Alícia.

E aos meus pais.

Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Juliana Pallone pela orientação, incentivo, amizade e compreensão. Obrigado por me mostrar os atalhos para finalização desse trabalho.

Aos Professores da banca examinadora, pelas correções e sugestões que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

À Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy por ter me dado a primeira oportunidade na área de pesquisa no Departamento de Ciência de Alimentos.

Ao Prof. Carlos Anjos pelo ensinamentos de embalagens na graduação e pós-graduação.

A Dra. Marisa Padula pela migração do seus conhecimentos na área de legislação de material para contato com alimentos

Aos meus pais, Paulo e Nair, por serem exemplos a serem seguidos.

À minha esposa Ana Paula pelo amor, incentivo, apoio e paciência.

Aos meus filhos, Igor e Alícia.

Aos meus sobrinhos Davi e Gabriel pelas brincadeiras.

À família Dantas, Fiorella e Tiago, pelo incentivo, apoio, amizade e brincadeira.

À Aline Albino, que ajudou na execução das análises.

À Jéssica Arruda, que ajudou na execução das análises.

À Edmar Defaveri, que ajudou na execução das análises.

À Daisy Moitinho, que ajudou nas análises estatísticas.

Aos pesquisadores do CETEA, que transmitiram os seus conhecimentos e ajudaram para conclusão desse trabalho.

Aos funcionários do CETEA, Ana Cândida e Patricia, por ter me ajudado nas referências e formatação desse trabalho.

A Dra. Ana Paula Rebellato, por todo auxílio, dicas e ajuda.

Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), especialmente ao Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA), por disponibilizar a infraestrutura, os equipamentos, reagentes e pessoal para que eu pudesse realizar esse trabalho.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos, especialmente ao Departamento de Ciência de Alimentos por possibilitar a realização do trabalho.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que me apoiaram, ajudaram e contribuíram de uma forma ou de outra para que tudo isso tornasse realidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela aprovação do projeto (Processo nº 2007/08211-0) cujo o financiamento tornou possível a aquisição dos equipamentos, materiais e reagentes para a realização de uma parte dos experimentos desse trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Muito Obrigado.

Paulo Henrique Massaharu Kiyataka

RESUMO

O politereftalato de etileno (PET) é o polímero mais utilizado na fabricação de embalagens para bebidas carbonatadas, não carbonatadas e água mineral, sendo o aditivo trióxido de antimônio utilizado como catalisador no processo de fabricação da resina de PET.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), permite o uso deste aditivo em embalagens para contato com alimentos, porém estabelece limite de migração específica, expresso como antimônio (Sb), em razão dos riscos associados ao consumo do aditivo.

Este trabalho teve como objetivos desenvolver e validar métodos para avaliar o teor de Sb em garrafas PET, estudar a migração de Sb para refrigerantes, água mineral e simulantes conforme condições descritas na legislação brasileira e União Europeia. Além disso, foi estudado se as vibrações que podem ocorrer no transporte, o tempo e a temperatura de estocagem podem influenciar na migração do antimônio para água mineral.

Para o preparo de amostra de PET (mineralização) foi utilizado um digestor de alta pressão e para a quantificação de Sb foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Os métodos desenvolvidos foram validados e os parâmetros linearidade, limites de detecção e quantificação (LOQ), precisão e exatidão foram considerados adequados.

Os resultados obtidos de concentração de antimônio para embalagens de PET variaram entre 173 mg kg^{-1} a 650 mg kg^{-1} .

Os valores da migração de Sb utilizando o próprio refrigerante depois de 180 dias em contato a 35°C e também o simulante ácido acético 3%, após o contato a 40°C por 10 dias, foram inferiores ao LOQ. O estudo da migração de Sb na água mineral após 10 dias a 40°C de contato, conforme a Anvisa, foi inferior ao LOQ, $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o contato a 60°C por 10 dias, conforme O Regulamento europeu, o valor variou de $1,59$ a $4,42 \mu\text{g L}^{-1}$, para 11 amostras e 8 amostras apresentaram migração abaixo do LOQ. Todas as embalagens de refrigerantes e água mineral avaliadas atenderam aos limites de migração de Sb estabelecido na Resolução nº17/08 da Anvisa, $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente .

Em relação aos efeitos da temperatura, tempo de estocagem e os efeitos da vibração, relacionados ao transporte de água mineral, sobre a migração de antimônio mostraram que a vibração durante a simulação de transporte não é significativa e o tempo e a temperatura potencializaram a migração de Sb.

Concluiu-se que o Sb está presente nas garrafas de PET de água e refrigerante comercializadas no Brasil, porém, todas as amostras de água mineral e refrigerantes avaliadas apresentaram migração de Sb abaixo do limite estabelecido no Brasil e na Europa. As amostras que ficaram em contato na condição de ensaio de migração específica estabelecido pelo Regulamento Europeu apresentaram resultados de Sb superiores as amostras que foram avaliadas de acordo com a condição estabelecida pela Anvisa. Os fatores tempo e temperaturas influenciaram no aumento da migração de Sb para água mineral e que a vibração no transporte não foi relevante.

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET) is the most widely used polymer in the manufacturing of carbonated, non-carbonated beverage and mineral water containers, being the antimony trioxide additive used as a catalyst in the PET resin manufacturing process.

In Brazil, the National Sanitary Surveillance Agency (Anvisa) allows the use of this additive in food contact material, but establishes a specific migration limit, expressed as antimony (Sb), due to the risks associated with the additive consumption.

The goal of this work was to develop and validate methods to evaluate the content of Sb in PET bottles, studying the migration of Sb into soft drink, mineral water and simulants according to the conditions described in Brazilian and European Union legislation. In addition, it was verified the influence of vibrations that can occur in transportation, the time and the storage temperature on this migration.

To prepare PET sample (mineralization), a high pressure digester was used and for the quantification of Sb, the technique of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) was performed. The methods developed were validated and the parameters linearity, limits of detection and quantification (LOQ), precision and accuracy were considered adequate for the determination of Sb.

The results of antimony concentration for PET bottles ranged from 173 mg kg⁻¹ to 650 mg kg⁻¹.

The values of the migration of Sb using the soft drink itself after 180 days in contact at 35°C and also the 3% acetic acid simulant, after contact at 40 °C for 10 days, were lower than the LOQ. The study of the migration of Sb in mineral water after 10 days at 40 °C of contact, according to Anvisa, was lower than LOQ, 1 µg L⁻¹ and for contact at 60 °C for 10 days, according to the European Directive, the value varied from 1.59 to 4.42 µg L⁻¹, for 11 samples and 8 samples showed migration below the LOQ. All the soft drink and mineral water bottles evaluated are in accordance to the the Sb migration limits established in Anvisa Resolution 17/08, 40.0 µg L⁻¹ and 5 µg L⁻¹, respectively.

About the effects of temperature, storage time and vibration effects, related to mineral water transport, on antimony migration showed that the vibration during the

transport simulation is not significant and the time and the temperature potentiate the migration of Sb.

In conclusion, the Sb is presented in PET bottles of water and soft drink sold in Brazil. However, all samples of mineral water and soft drink evaluated showed migration of Sb below the limit established in Brazil and Europe. Samples that were in contact following the specific migration test conditions established by Europe showed higher Sb results than the samples that were evaluated according to the conditions established by Anvisa. The time and temperature factors influenced the increase of the migration of Sb to mineral water and the vibration in the transportation was not relevant.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
INTRODUÇÃO GERAL.....	14
Referências Bibliográficas	17
CAPÍTULO 1.....	21
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1 LEGISLAÇÃO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS	22
2 PET (Politereftalato de etileno)	28
2.1 Utilização de Antimônio em PET	33
3 QUÍMICA E TOXICOLOGIA DO ANTIMÔNIO	35
4 ICP OES E PREPARO DE AMOSTRA E QUANTIFICAÇÃO DE ANTIMÔNIO	36
5 ESTUDO DE MIGRAÇÃO DE ANTIMÔNIO.....	39
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
Referências Bibliográficas	47
CAPÍTULO 2.....	57
ANTIMONY ASSESSMENT IN PET BOTTLES FOR SOFT DRINK	57
CAPÍTULO 3.....	68
Migração de Antimônio em Água Mineral por GH-ICP OES: comparação entre condições de ensaios propostos pelo Brasil e União Europeia	68
RESUMO	69
1 INTRODUÇÃO.....	70
2 MATERIAL E MÉTODO	74
2.1 Amostras	74
2.2 Reagentes e instrumentos	76
2.3 Quantificação de Sb em embalagem de PET.....	77
2.4 Pré redução de Sb para geração de hidreto e estudo da migração de Sb em água mineral acondicionada em garrafa PET	77
2.5 Parâmetros de Validação para Quantificação de Sb em Água Mineral	77
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.1 Sb em garrafas PET	79
3.2 Parâmetros de Validação para Determinação de Sb em Água Mineral	80
3.3 Estudo da migração de Sb para água mineral	82
4 CONCLUSÃO	84

Referências Bibliográficas	85
CAPÍTULO 4.....	91
Efeitos das condições de transporte na migração de antimônio de garrafa PET para água mineral.....	91
RESUMO	92
1 INTRODUÇÃO.....	93
2 MATERIAL E MÉTODO	96
2.1 Amostras	96
2.2 Planejamento Experimental	97
2.3 Reagentes e instrumentos	98
2.4 Quantificação de Sb em embalagem de PET.....	99
2.5 Quantificação de Sb em água mineral	100
2.6 Ensaios de Vibração Senoidal e Randômica.....	100
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
3.1 Efeito da temperatura e tempo de estocagem e efeitos da vibração na migração de Sb para água mineral.....	101
4 CONCLUSÃO	106
Referências Bibliográficas	107
DISCUSSÃO GERAL.....	112
CONCLUSÕES GERAIS	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
ANEXOS.....	133

INTRODUÇÃO GERAL

As embalagens de alimentos são fundamentais para garantir a segurança destes até o fim de sua vida útil, mantendo as características sensoriais e impedindo a contaminação microbiológica. Devem ser especificadas corretamente para cada tipo de alimento e processamento, a fim de proteger o produto de fatores externos como oxigênio, radiação, umidade, absorção de odores estranhos, perda de valor nutricional e de aroma, e contaminação microbiológica, entre outros, permitindo que o alimento atinja a vida útil desejada. Entretanto, as embalagens podem representar uma fonte de contaminação, considerando-se que o material não é inerte e, a possibilidade de migração de substâncias da embalagem para o alimento podem ocorrer e tornar o alimento impróprio para o consumo (Sarantopoulos e Teixeira, 2017; Padula, 2006; Padula, 2010).

É importante ter o conhecimento das interações existentes entre alimentos e embalagens, buscando-se garantir ao consumidor produtos de qualidade e seguros. No contato direto entre alimentos e embalagens, pode ocorrer a migração de substâncias para o produto. A quantificação destas substâncias pode ser realizada pela análise de migração total, a qual considera todos os componentes transferidos da embalagem para o produto, ou pela análise de migração específica, na qual a avaliação se concentra em compostos ou elementos específicos presentes nas embalagens. Esta última permite que o estudo seja direcionado às substâncias e aos elementos mais críticos relacionados ao material de embalagem avaliado (Brasil, 2001; Padula, 2006; Padula, 2010).

Em 2016, no Brasil, foram produzidas 621000 toneladas de resina PET (Datamark, 2017a). Nacionalmente a produção de resina PET está concentrada em duas indústrias: Alpek e Indorama.

O Brasil é o quarto mercado consumidor de água mineral do mundo, considerando as águas minerais comercializadas em embalagens de até 10 litros. Em 2016 o volume vendido foi de 7044 milhões de litros e uma estimativa de consumo de 10335 milhões de litros para 2020. Neste mercado que movimentou cerca de 3174 milhões de dólares em 2016, somente no Brasil, a embalagem é de extrema importância para a conservação e distribuição da bebida (Datamark, 2017b).

Em 2016, para as embalagens de água mineral de até 510 mililitros, aproximadamente 86 % das águas comercializadas no Brasil foram vendidas em embalagem PET, 11,0% em copos de polipropileno e 3,1% em garrafas de vidro. Para este mercado, foram consumidas cerca de 99878 toneladas de resina PET e para 2020 a estimativa é de 146538 toneladas (Datamark, 2017b).

No mercado de refrigerante, em 2017, foram consumidos 12838 milhões de litros de refrigerantes no Brasil (ABIR, [2018]). Uma redução comparada a 2016 que foram consumidos 14425 milhões de litros (ABIR, [2018]). Segundo, Datamark (2017c) em 2016 foram utilizadas 276295 toneladas de resina PET para fabricação de garrafas para refrigerantes e a estimava para 2020 é de 283186 toneladas.

Para a produção de resina PET, são utilizados compostos inorgânicos como catalisadores na etapa de poli condensação. O trióxido de antimônio (Sb_2O_3) é o catalisador mais utilizado, por demonstrar um bom desempenho em relação a: estabilidade química na presença de estabilizantes à base de fósforo, cor do produto final e baixo custo. (Romão et al., 2009; Thiele, 2001; Carneado et al., 2015). A recuperação deste catalisador no processo de fabricação da resina PET não é total, de forma que parte do antimônio é retida na resina. Conforme resultados de estudos já publicados, a concentração de Sb varia entre $73,6 \text{ mg kg}^{-1}$ e 323 mg kg^{-1} (Keresztes et al., 2009; Tukur et al., 2012; Fan et al., 2014; Carneado et al., 2015; Welle e Franz, 2012; Chapa- Martinez et al., 2016; Jesus et al., 2016).

O uso do trióxido de antimônio na fabricação do PET para embalagens vem sendo questionado devido à suspeita de que seja carcinogênico e está na lista dos poluentes prioritários da USEPA (“United States Environmental Protection Agency”) e do regulamento europeu (Hansen e Pergantis, 2006). A USEPA alerta que o consumo constante de água com teor de antimônio bem acima do nível máximo permitido de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ pode aumentar o nível de colesterol no sangue e diminuir o nível de açúcar (USEPA, 2018). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o trióxido de antimônio no Grupo 2 B, como sendo possivelmente carcinogênico para o ser humano (ATSDR, 2017).

Há alguns trabalhos que relatam a migração de antimônio da garrafa PET para água mineral e confirmam que os fatores temperatura, presença de dióxido de carbono e o tempo de contato aumentam a migração de antimônio. Bach et al. (2013) relataram que a concentração de antimônio foi de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ após a estocagem a 40

°C por 10 dias e de 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ após a estocagem a 60 °C por 10 dias, indicando a influência da temperatura na migração de antimônio e também que a concentração de Sb foi duas vezes maior em água carbonatada, evidenciando-se a influência do dióxido de carbono na migração do Sb. Fan et al. (2014) evidenciaram uma migração média de Sb após 1, 2 e 4 semanas de estocagem de 211, 316 e 448 ng L^{-1} , respectivamente. Chapa-Martinez et al. (2016) estudaram os fatores tempo, temperatura e pH, concluindo que o fator de maior influência na migração de Sb é a temperatura, pois há o aumento da difusão do Sb no PET com o aumento da temperatura (Haldimann et al., 2013; Welle e Franz, 2011).

Sendo assim, para assegurar que existe o controle necessário sobre qualquer substância que possa ser transferida ao alimento acondicionado, foram elaboradas e estabelecidas legislações sobre materiais de embalagem para contato com alimentos.

A base dessas regulamentações está na restrição ao uso de substâncias potencialmente tóxicas na composição do material e no controle da migração. Tais restrições normalmente são feitas através de listas positivas, com as substâncias que podem ser empregadas na formulação do material para contato com alimentos e na definição de um limite de migração total. Quando necessário, com base em dados sobre a toxicidade de determinadas substâncias, restrições específicas como limite de migração específica ou limite de composição da substância no material de embalagem são estabelecidos. Também é comum na legislação a definição de restrições de uso, quando a substância é aprovada para contato com apenas algumas classes de alimentos (Padula, 2010; Padula, 2006).

No Brasil, a Resolução RDC nº17/2008 (Brasil, 2008) publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) estabelece uma lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos, autoriza o uso do trióxido de antimônio na fabricação de resina PET e estabelece um limite de migração específica de antimônio de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para todos os alimentos e bebidas, exceto água, cujo limite é de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ definido pela Resolução RDC nº 274/2005 (Brasil, 2005). O mesmo limite é estabelecido na Diretiva Europeia EC 10/2011 (Comissão, 2011).

Portanto, com o intuito de avaliar as garrafas PET comercializadas no Brasil utilizadas no armazenamento de água mineral e refrigerantes, faz-se necessário o

estudo de desenvolvimento e validação de método de menor custo para quantificar o teor total de Sb presente nestas garrafas. Ademais, para a avaliação do atendimento destas embalagens segundo os requisitos estabelecidos pela Anvisa faz-se necessário avaliar a migração de Sb para estas bebidas. Neste contexto, comparar as condições de ensaios propostos pela Anvisa e pelo regulamento europeu, verificar os efeitos da temperatura, do tempo de estocagem e da vibração (proveniente da simulação de transporte) em relação à migração de Sb, também se faz necessário. Os dados proporcionarão uma estimativa da concentração de Sb presentes nas garrafas PET comercializadas no Brasil, uma comparação entre as condições de ensaios de migração de Sb estabelecida pela Anvisa e pelo regulamento europeu e também se os fatores temperatura, tempo, vibração durante o transporte potencializam a migração de Sb para as bebidas.

Referências Bibliográficas

ABIR (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES E DE BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS). **Refrigerantes**. Brasília: ABIR, [2018]. Disponível em: <<https://abir.org.br/o-setor/dados/refrigerantes/>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

ATSDR (Agency For Toxic Substances And Disease Registry). **Toxicological Profile for Antimony and Compounds**: Draft for public comment april 2017. Atlanta, Georgia, 2017. 226 p. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2017.

Bach, C; Dauchy, D; Severin, I; Munoz, JF; Etienne, S; Chagnon, MC Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. **Food Chemistry**, 139, 672–680, 2013.

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 91 de 11 de maio de 2001. Dispõe sobre critério gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 15 maio 2001.7**

Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Resolução n. 274 de 22 de setembro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, Brasília, DF, 22 set. 2005.**

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 mar. 2008.**

Carneado, S; Hernández-Nataren, E; López-Sánchez, JF; Sahuquillo, A Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. **Food Chemistry**, 166, 544-550, 2014.

Chapa-Martínez, CA; Hinojosa-Reyes, L; Hernández-Ramírez, A; Ruiz-Ruiz, E; Maya-Treviño, L; Guzmán-Mar, JL An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Science of the total environment**, 565, 511-18, 2016.

Comissão Das Comunidades Europeias. Regulamento (UE) Nº 10/2011, de 14 de Janeiro de 2011. Relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. **Jornal Oficial da União Europeia**, Bruxelas, L 12, 15 Jan. 2011. 89 p. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=EN>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Datamark. **PET (on line)**. Disponível em < <http://www.datamark.com.br/analise-de-mercado/plasticos/plasticos-359//>>. Acesso em: 01 jul. 2018a.

Datamark. **Água mineral =<10 lt (on line)**. Disponível em <<https://www.datamark.com.br/analise-de-mercado/água-mineral/água-mineral-10-lt-670/>>. Acesso em: 01 jul. 2018b.

Datamark. **Refrigerantes Consumo (on line)**. Disponível em <<https://www.datamark.com.br/analise-de-mercado/bebidas-carbonatadas/refrigerantes-consumo-39/>>. Acesso em: 01 jul. 2018c.

Fan, Y-Y; Zheng, J-L; Ren, J-H; Luo, J; Cui, X-Y; Ma, LQ Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. **Environmental Pollution**, 192, 113-120, 2014.

Haldimann, M; Alt, A; Blanc, A; Brunner, K; Sager, F; Dudler, V Migration of antimony from PET trays into food simulant and food: determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data. **Food Addit. Contam. Part A**, 30, 3, 587-598, 2013

Hansen, HR; Pergantis, SA Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 21:731–733, 2006.

Jesus, A; Dessuy, MB; Huber, CS; Zmozinski, AV; Duarte, AT; Vale, MGR; Andrade, JB Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. **Microchemical Journal**, 124, 222-227, 2016.

Keresztes, S; Tatár, E; Mihucz, VG; Virág, I; Majdik, C; Zárny, G Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. **Science of the Total Environment**, 407, 4731–4735, 2009.

Padula, M. Migração De Substâncias Químicas Da Embalagem Para Alimentos. In: Simpósio Internacional Da Abrapa, 5.; Seminário Ital De Segurança Alimentar, 3.; Simpósio Brasileiro De Microbiologia De Alimentos Da SBM, 9., 2006, São Paulo. **Palestra** [...]. São Paulo: Abrapa, 2006. 15 P.

Padula, M. Food packaging legislation in South and Central America. In: Rijk, R.; Veraart, R. (Ed.). **Global legislation for food packaging materials**. Germany: Wiley-VCH, 2010. cap. 15, p. 255-282. Disponível em: <<https://www.worldpackaging.org/Uploads/SaveTheFood/GlobalLegislationFoodPackagingMaterials.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

Romão, W; Spinacé, MAS; De Paoli, MA Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, 19, 2, 121-132, 2009.

Sarantopoulos, CIGL; Teixeira, FG **Embalagens Plásticas Flexíveis**. 2. ed. Campinas: ITAL/CETEA, 432, 2017.

Thiele, UK The current status of catalysis and catalyst development for the industrial process of poly(ethylene terephthalate) polycondensation. **Int J Polymeric Mat** , 50, 387–394, 2001.

Tukur, A; Sharp L; Stern, B; Tizaoui, C; Benkreira, H PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: The case of British and Nigerian bottles. **Journal of Environmental Monitoring**, 14, 1237–1247, 2012.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **2018 edition of the drinking water standards and health advisories tables**. Washington, DC: EPA, 2018. 12 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-3/documents/dwtable2018.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Welle, F; Franz, R Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modeling compared with literature data. **Food Additives and Contaminants** 28, 115–126, 2011.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O politereftalato de etileno (PET) é o material mais utilizado na fabricação de embalagens para bebidas carbonatadas, não carbonatadas e água mineral, pois apresenta diversas vantagens, que incluem resistência e baixo peso. Entretanto, diversos compostos inorgânicos são utilizados como catalisadores no processo de fabricação da resina de PET, principalmente o trióxido de antimônio (Sb_2O_3).

Para assegurar que existe o controle necessário sobre qualquer substância que possa ser transferida ao alimento acondicionado, foram elaboradas e estabelecidas legislações sobre materiais de embalagem para contato com alimentos. Atualmente, há legislações, Europeia, Americana, Japonesa e Brasileira, que estabelecem limites de migração de alguns destes compostos utilizados na fabricação da resina de PET, incluindo o trióxido de antimônio e as metodologias para sua quantificação. A importância de monitorar a presença de Sb nas bebidas acondicionadas em PET deve-se aos riscos que podem causar à saúde humana, como aumento do nível de colesterol e a diminuição do nível de açúcar no sangue. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o trióxido de antimônio no Grupo 2 B, como sendo possivelmente carcinogênico para o ser humano (International Agency For Research Cancer, 2018).

Nessa revisão bibliográfica serão apresentadas as legislações de embalagens poliméricas para alimentos, o processo de obtenção da garrafa PET, toxicologia do antimônio (Sb), os métodos analíticos aplicados na quantificação de Sb em polímeros e os estudos de migração de Sb publicados.

1. LEGISLAÇÃO PARA EMBALAGENS DE ALIMENTOS

No Brasil, embalagens, equipamentos e utensílios destinados ao contato direto com alimentos e bebidas são regulamentados por meio de Resoluções publicadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) do Ministério da Saúde (MS). O objetivo destas Resoluções é garantir que sejam utilizadas somente substâncias seguras, ou seja, com a sua toxicidade, risco e o potencial de migração para o alimento conhecidos na elaboração das embalagens, equipamentos e utensílios para acondicionamento de alimentos e bebidas, de forma a garantir que não ocorra nenhum tipo de contaminação química acidental proveniente das reações de interação entre a embalagem e o produto alimentício em contato (Sarantopoulos e Teixeira, 2017; Padula, 2006; Padula, 2010).

Dentre os critérios gerais dos regulamentos também estão estabelecidos que as embalagens, equipamentos e utensílios devem ser fabricados em conformidade com as boas práticas de fabricação (BPF) para que, nas condições normais ou previsíveis de emprego, não produzam migração de componentes indesejáveis para o alimento; não ocasionem modificações inaceitáveis na composição dos alimentos e bebidas ou nas características sensoriais e não representem risco à saúde humana. As boas práticas de fabricação compreendem um conjunto de procedimentos, princípios e regras que abrangem desde as matérias-primas até o produto final, como forma de garantir a segurança e a integridade do consumidor (Padula e Ito, 2006). Na Tabela 1 são apresentadas as Resoluções vigentes aplicáveis a materiais poliméricos para contato com alimentos.

Tabela 1. Resoluções da Anvisa para embalagens poliméricas para contato com alimentos.

Resoluções e Portarias	Aplicação	Referência
Portaria nº 987, de 08 de dezembro de 1998	Estabelece as condições gerais para o uso de PET reciclado em camadas intermediárias para embalagens de PET descartáveis	(Brasil, 1998)
RDC nº 105, de 19 de maio de 1999	Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos Anexo IX - Embalagens plásticas retornáveis para bebidas não alcoólicas carbonatadas.	(Brasil, 1999)
RDC nº 91, de 11 de maio de 2001	Critérios gerais de embalagens e equipamentos em contato com alimentos	(Brasil, 2001)
RDC nº 17, de 17 de março de 2008	Lista positiva de aditivos para polímeros.	(Brasil, 2008a)
RDC nº 20, de 26 de março de 2008	PET pós-consumo reciclado (PET-PCR)	(Brasil, 2008b)
RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010	Critérios gerais para ensaios de migração em embalagens poliméricas.	(Brasil, 2010a)
RDC nº 52, de 26 de novembro de 2010	Critérios gerais para ensaios de migração específica de contaminantes inorgânicos em embalagens poliméricas e pigmentos.	(Brasil, 2010b)
RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012	Lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros	(Brasil, 2012)

As Resoluções RDC nº 56/12 (Brasil, 2012) e 17/08 (Brasil, 2008) apresentam listas positivas de materiais, aditivos e coadjuvantes de fabricação que podem ser utilizados na formulação química dos materiais. As substâncias apresentadas nestas listas são produtos cujo potencial toxicológico é conhecido e que, quando utilizados

dentro de critérios preestabelecidos, não apresentam risco de contaminação. As substâncias que compõem uma lista positiva foram previamente estudadas e analisadas e podem apresentar ou não determinadas limitações para algumas aplicações, estabelecidas como limites de composição e de migração específica (Kiyataka, 2013; Sarantopoulos e Teixeira, 2017; Padula, 2006; Padula, 2010).

Uma vez determinada a adequação da formulação do material da embalagem, equipamento ou utensílios para contato com alimentos e bebidas, através da avaliação da lista positiva, este deve ser submetido a alguns ensaios de controle, denominados ensaios de migração total e de migração específica. Os ensaios devem ser realizados de modo a simular as condições reais de uso dos materiais quando em contato com os alimentos e/ou bebidas, ou seja, reproduzir as condições normais ou previstas de elaboração, fracionamento, armazenamento, distribuição, comercialização e consumo do produto. Assim, as condições de ensaio devem ser especificadas de acordo com a realidade de uso da embalagem (Kiyataka, 2013; Sarantopoulos e Teixeira, 2017; Padula, 2010; Padula, 2006).

O termo migração é usado para descrever o processo de transferência de massa da embalagem para o alimento. A migração de substâncias químicas provenientes de embalagens poliméricas é um fenômeno de difusão influenciado por parâmetros cinéticos e termodinâmicos (Barnes, Sinclair; Watson, 2007) e partição (interação do migrante com o alimento/simulante) (Barnes; Sinclair; Watson, 2007; Catalá; Gavara, 2002). As principais variáveis que influenciam no aumento da difusão e partição das substâncias nos polímeros são: composição química/estrutura do polímero, tempo e temperatura de contato, concentração da substância, superfície de contato e a afinidade da substância com o simulante (Arvanitoyannia e Bosnea, 2004; Barnes; Sinclair; Watson, 2007; Catalá e Gavara, 2002; Piringer e Baner, 2008; Felix, et al., 2013).

O estudo de migração total tem por objetivo quantificar o total de substâncias transferidas do material de embalagem para o produto alimentício ou simulantes que imitam o comportamento de um grupo de alimentos, nas condições usuais de emprego, elaboração e armazenamento. Este ensaio não pretende identificar a natureza das substâncias migradas, não importando se são inertes ao organismo humano ou se apresentam algum efeito toxicológico. No entanto, deve-se ressaltar que o limite de migração total mede a tendência do material em transferir

componentes para o alimento e fornece informação sobre o potencial de interação alimento/material de embalagem ((Brasil, 2001); Sarantopoulos e Teixeira, 2017). Para embalagens utilizadas no Brasil os ensaios são realizados de acordo com a Resolução nº51/2010 (Brasil, 2010a).

Os simulantes geralmente empregados nos ensaios de migração total e de migração específica são água destilada, solução aquosa de ácido acético a 3% (m/v), solução de etanol 15% (v/v) em água destilada, solução de etanol 50% (v/v) em água destilada, isooctano, azeite de oliva e solução de etanol 95% (v/v) em água destilada. Estas soluções apresentam características similares aos alimentos, sendo recomendado, em alguns casos, o uso de uma ou mais soluções para a representação de um determinado tipo ou grupo de alimentos (Brasil, 2010a).

A migração específica quantifica a migração de uma substância não polimérica ou elemento particular de interesse toxicológico transferida das embalagens para os alimentos ou seus simulantes, nas condições equivalentes de ensaio (Brasil, 2001). No Brasil, a Resolução RDC nº17/2008 publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) estabelece uma lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos, a mesma autoriza o uso do trióxido de antimônio na fabricação de resina PET e estabelece um limite de migração específica de antimônio de $40 \mu\text{g L}^{-1}$.

O Regulamento europeu 10/2011 (Comissão das Comunidades Europeias, 2011) estabelece os critérios de aprovação de embalagens poliméricas nos países pertencentes à União Europeia. Em relação ao PET e a utilização de trióxido de Sb, os critérios são os mesmos utilizados no Brasil e que já foram mencionados neste trabalho, sendo que a única diferença é a temperatura de contato no ensaio de migração de Sb. No Brasil as amostras de PET ficam em contato com o simulante a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 dias e O Regulamento europeu estabelece que o ensaio seja feito a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 dias. No Japão o limite é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os alimentos e bebidas, exceto leite e derivados, cujo limite é de $25 \mu\text{g L}^{-1}$. O ensaio é realizado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos (Jetro, 2011). Estado Unidos não estabelece limite de migração específica de Sb em embalagem PET (Welle e Franz, 2011).

É importante ressaltar que o teor de Sb migrado não pode ultrapassar o limite máximo de Sb estabelecido para alimentos e bebidas. Por exemplo, os limites

de Sb para água mineral variam entre os países, conforme mostrado na Tabela 2 e são menores do que os limites estabelecidos para migração específica de Sb da embalagem, neste caso adota-se o menor limite.

Tabela 2. Limite de Sb em água mineral em diversos países.

País/Região	Limite Máximo de Sb permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referências
WHO	20	WHO, 2003
Brasil	5	Brasil, 2005
União Europeia	5	Conselho da União Europeia, 1998
Estados Unidos	6	USEPA, 2018
China	5	Standardization Administration of China, 2006
Japão	2	Jo et al., 2017
Índia	5	Bureau of Indian Standards, 2005
Quatar	5	Al-Otoum et al., 2017
Canadá	6	Government of Canada, 2017
Israel	6	Israel, 2013
Malásia	5	Malaysia, 2010
Coréia do Sul	15	Jo et al., 2017

É fundamental para a aprovação de uma embalagem, equipamento ou utensílio destinado ao contato com alimentos e/ou bebidas, que toda a cadeia produtiva esteja envolvida e comprometida no fornecimento das informações necessárias, pois somente desta forma, a avaliação e a aprovação do material poderá ser feita corretamente. No Brasil, a Resolução nº20/2008 (Brasil, 2008b) permite o uso de resina PET pós consumo reciclada (PET PCR) para fabricação de uma nova embalagem para contato com alimentos. A resina PET PCR é uma resina obtida de

embalagens de PET utilizadas e descontaminadas, o processo de descontaminação precisa ser aprovada e autorizada pela Anvisa, porém a Norma Técnica nº374 de 2009 (Brasil, 2009) publicada pelo Departamento Nacional de Produção Mineral do Ministério de Minas e Energia só permite a utilização de resina virgem para fabricação de embalagem para contato com água mineral.

2. PET (Politereftalato de etileno)

Os polímeros são macromoléculas caracterizadas pela repetição múltipla das unidades constitucionais ligadas umas às outras, denominadas monômeros. Plásticos são polímeros orgânicos de alta massa molecular, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos naturais, que podem ser moldados de diversas formas e repetidamente, normalmente pelo auxílio de calor e pressão (Oliveira e Queiroz, 2008).

O politereftalato de etileno, é conhecido pela sigla PET e é originário do petróleo. É pertencente à família dos poliésteres cuja ligação característica é a ligação $-CO-O-$, possui cadeias saturadas, adquirindo a classificação de polímero termoplástico (polímero que pode ser moldado por calor e/ou pressão) ou resina termoplástica. A denominação “resina” é adotada para polímeros produzidos industrialmente (Andrade et al., 2001). Geralmente são grânulos esféricos, chamados de pellets. Esses pellets são “derretidos” e transformados em embalagens, com formas definidas, geralmente por moldes, de acordo com a utilização desejada.

A resina de PET é produzida a partir da polimerização de condensação (reação entre monômeros com eliminação de moléculas de baixo peso molecular, como a água) através de repetidas ligações covalentes entre seus monômeros, gerando macromoléculas. É um dos polímeros termoplásticos mais produzidos no mundo, devido às suas excelentes propriedades de resistência à tração, resistência química, estabilidade térmica e baixo custo de produção (Canevarolo, 2006, p. 35-9; Romão et al., 2009; Sarantopoulos e Teixeira, 2017). O uso generalizado desse polímero também se deve à propriedade de barreira contra gases e odores, à permeabilidade ao gás carbônico, ao brilho, à transparência e à redução de custos de transportes devido ao fato de ser muito mais leve que o vidro, para a mesma quantidade de produto. Portanto, devido às suas propriedades e relação custo-benefício, a resina de PET é muito utilizada para a produção de garrafas obtidas por

injeção/sopro para água mineral, bebidas carbonatadas, óleos comestíveis, sucos e molhos, frascos obtidos por injeção/sopro para produtos farmacêuticos, filmes biorientados para embalagens flexíveis laminadas, fibras têxteis, dentre outros (Romão et al., 2009; Kiyataka et al., 2017; Sarantopoulos e Teixeira, 2017).

Em 2016, no Brasil, foram produzidas 621000 toneladas de resina PET (Datamark, 2018). No Brasil a produção de resina PET está concentrada em duas indústrias: Alpek e Indorama. A Alpek adquiriu 100% da Petroquímica Suape e Companhia Integrada Têxtil de Pernambuco (Citepe) que pertenciam a Petrobrás e possui uma capacidade de produção de 450000 toneladas por ano, esta aquisição foi aprovada pelo Conselho Administrativo de Defesa Econômica (CADE) em 7 de fevereiro de 2018 (Alpek, 2017). A Indorama Ventures Public Company Limited (IVL) anunciou a assinatura de um contrato para aquisição da MeG Polimeros Brazil S.A, esta fábrica tem capacidade de produzir 550000 toneladas de PET por ano, a aquisição ainda depende da aprovação do CADE (Indorama Ventures, 2018; CADE, 2019).

A resina de PET, a qual será transformada em garrafas, é obtida na indústria através de três etapas: pré-polimerização, poli condensação e polimerização no estado sólido ou pós condensação.

Na etapa de pré-polimerização é fabricado um composto intermediário, o bis-(hidroxietil tereftalato) (BHET), monômero precursor do PET, o qual pode ser obtido por duas rotas distintas: transesterificação e esterificação.

O BHET pode ser obtido a partir de um éster do ácido tereftálico, o dimetil tereftalato (DMT), devido à dificuldade de obtenção do ácido tereftálico com o grau de pureza adequado ao processo. Essa reação é conhecida como transesterificação e pode ser visualizada através da reação, conforme a Figura 1 (Romão et al., 2009). No processo são adicionados catalisadores de acetatos de manganês ou zinco na temperatura entre 170-210°C com remoção contínua do metanol por destilação, até ser obtido o BHET com grau de polimerização (número médio de unidades estruturais na cadeia) entre 25 e 30 unidades de repetição. Essa rota ainda é utilizada para a obtenção do PET em países asiáticos (Romão et al., 2009; Sarantopoulos e Teixeira, 2017).



Figura 1. Transesterificação do DMT para obtenção do BHET.

Segundo Sarantopoulos e Teixeira (2017), o desenvolvimento de processos adequados à purificação do ácido tereftálico (TPA) permitiu a produção industrial do PET pela rota de esterificação direta entre o ácido tereftálico (TPA) e o etilenoglicol, como apresentada na Figura 2 (Romão et al., 2009), gerando água como sub-produto. Esta reação é autocatalítica e heterogênea e é a rota mais utilizada para a fabricação da resina.

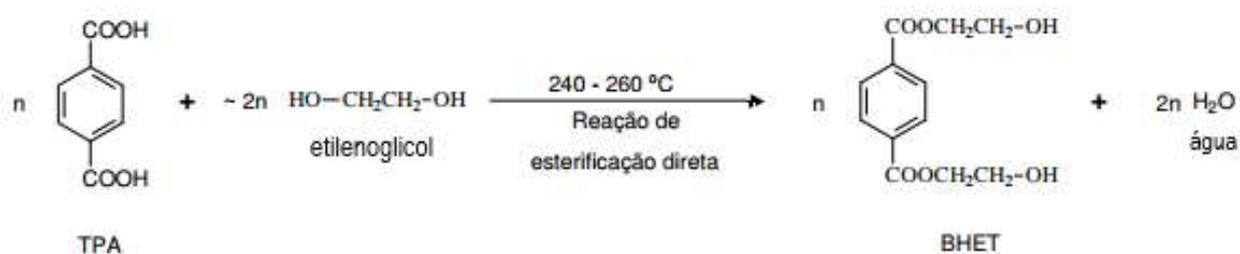


Figura 2. Esterificação direta do TPA para obtenção do BHET.

O ácido tereftálico é obtido por oxidação do p-xileno, enquanto o etilenoglicol é sintetizado a partir do eteno. Recentemente, com a fabricação de eteno a partir do etanol da cana-de-açúcar, é possível obter a resina de PET parcialmente de fonte renovável (Sarantopoulos e Teixeira, 2017).

A etapa de poli condensação é a etapa na qual se obtém de fato a resina de PET. Nesta etapa, o BHET é polimerizado à temperatura de 280°C com pressão reduzida para $1,3 \times 10^2$ Pa e aditivado com estabilizantes secundários a base de fósforo, como o trimetilfosfito, trietilfosfito e trifenilfosfito, para prevenir reações de degradação termo-oxidativas. Nesta etapa, aumenta-se a massa molecular, até a formação da resina de uso adequado para a fabricação de fibra têxtil e filmes para

embalagens flexíveis (Sarantopoulos e Teixeira, 2017). O esquema da reação de polimerização do BHET é exibido na Figura 3 (Romão et al., 2009).

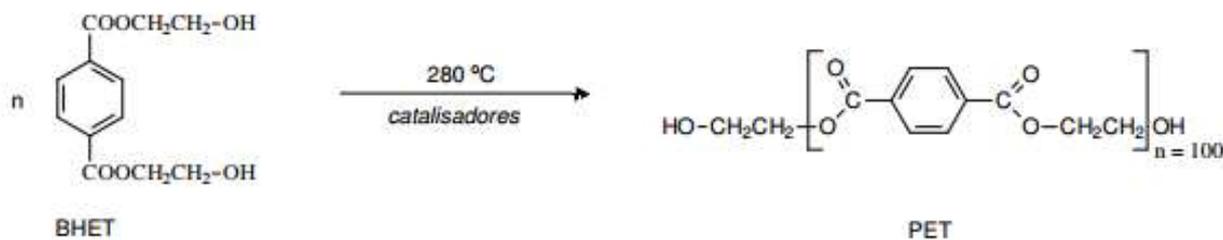


Figura 3. Policondensação do BHET para obtenção do PET.

Para produtos que não requerem elevados esforços mecânicos e propriedades reológicas mais nobres como as fibras têxteis, as duas etapas anteriores são suficientes para a obtenção da resina de PET para esse fim, resultando em menor custo de produção quando comparado com o custo da resina de PET grau garrafa, o qual necessita de uma etapa a mais no processo, a polimerização no estado sólido u pós condensação. Nesta etapa, a resina de PET é inicialmente submetida a um aquecimento entre 160-170 °C para promover a cristalização parcial e secagem da resina. Em seguida, a resina é submetida à temperatura de 215°C por 16 horas em reator de atmosfera inerte (com nitrogênio) para aumentar a massa molecular do polímero (Romão et al., 2009; Azevedo, 2016; Sarantopoulos e Teixeira, 2017).

As propriedades mecânicas dependem da massa molecular média das moléculas produzidas na polimerização. A massa molar alta aumenta a viscosidade do polímero, conferindo um aumento na resistência mecânica do material e na confecção de garrafas a massa molar deve ser superior a 33.000 g/mol. A resina de PET é um polímero semicristalino, que possui uma temperatura de transição vítrea na faixa de 69°C a 76 °C e uma temperatura de fusão de aproximadamente 250 °C. Na sua forma amorfa (transparente) possui densidade de 1,335 g/cm³ e na cristalina 1,455 g/cm³, portanto, o grau de cristalinidade pode ser estimado através da densidade do polímero (Romão et al., 2009; Sarantopoulos e Teixeira, 2017).

A copolimerização da resina de PET é uma técnica utilizada para melhorar as propriedades do PET. Uma variedade de comonômeros são usados na síntese do PET: 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ciclohexanodimetanol e dietileno glicol (Romão et al., 2009). A

grande aplicação da copolimerização do PET está sendo destinada ao processamento por injeção-estiramento-sopro, principalmente para a fabricação de embalagens para bebidas carbonatadas. No Brasil o ácido isoftálico é o comonômero mais utilizado na fabricação de garrafas PET para bebidas. Propriedades mecânicas, ópticas e de barreira das embalagens PET dependem de muitos fatores relacionados com a condição de trabalho, massa molar, cristalinidade e condições de cristalização. O aumento da cristalinidade otimiza as propriedades de barreira a gás e a resistência mecânica. Em contrapartida, uma baixa taxa de cristalização e baixo grau de cristalinidade, favorecem a obtenção de embalagens transparentes e com baixo índice de acetaldeído (produto de reações de degradação). A copolimerização do PET é realizada com dois objetivos: retardar a taxa de cristalização durante a etapa de estiramento-sopro e aumentar as propriedades mecânicas e de barreira a gás do material (Romão et al., 2009; Sarantopoulos e Teixeira, 2017).

O processo mais utilizado na transformação da resina PET em garrafas de bebidas é a injeção-estiramento-sopro. Normalmente, as indústrias de bebidas recebem as pré-formas de PET para estirar e soprar as garrafas dentro da linha de enchimento. O processo de injeção, fundamentalmente consta da fusão da resina com umidade controlada no interior do canhão da injetora, atingindo a temperatura de 250 a 270 °C, dependendo do grau e tipo da resina. A resina em fusão, é injetada na forma de pequenos tubos de fundo fechado, com uma rosca na extremidade aberta e resfriada rapidamente, este tubo é chamado de pré-forma. Antes de injetar a pré-forma a umidade da resina de PET deve ser inferior ou igual a 0,005% (p/p), pois durante o processo de fusão da resina, poderá ocorrer hidrólise do polímero com redução do peso molecular e conseqüente perda das propriedades mecânicas e aumento da permeabilidade da embalagem aos gases e vapores (Anjos, 2007; Azevedo, 2016).

Finalmente, para produção de garrafas para bebidas é realizada dois processos na pré-forma, estiramento e sopro. A pré-forma é colocada com o auxílio de robôs, dentro do molde, cuja cavidade tem a forma final da embalagem. Uma haste penetra no gargalo da pré-forma (aquecida entre 90 e 110 °C) para estirá-la e é soprado o ar comprimido no seu interior. O corpo da pré-forma é inflado de forma controlada orientando as moléculas de PET nas direções radial e axial, isto é, bi orientada, até que encoste na cavidade do molde de sopro (frio) e adquira sua forma

final. A embalagem soprada é ejetada da máquina, pronta para o acondicionamento da bebida (Canevarollo, 2006; Azevedo, 2016).

2.1. Utilização de Antimônio em PET

Na fabricação da resina de PET utiliza-se o trióxido de antimônio (Sb_2O_3) como catalisador na etapa de poli condensação. O Sb_2O_3 é estável na presença de estabilizantes à base de fósforo, não confere cor ao material e apresenta baixo custo. Outras alternativas possíveis são os catalisadores de óxidos de germânio e os catalisadores à base de titânio, os quais são mais eficientes na atividade catalítica, porém, o seu elevado custo inviabiliza o uso na produção do polímero. Portanto, o catalisador mais utilizado é o trióxido de antimônio (Sb_2O_3) (Romão et al., 2009).

No processo comercial antes de ser adicionado na etapa de poli condensação, o trióxido de antimônio é dissolvido em etilenoglicol a 150 °C em atmosfera inerte com nitrogênio, formando glicolato de antimônio. A presença de alta concentração de estabilizante a base de fósforo é indesejável, pois pode reduzir parte do glicolato de antimônio em Sb metálico que é inerte (Duh, 2002).

A Alemanha é o único país que possui um limite estabelecido para Sb na embalagem PET, 350 mg kg⁻¹ (Bfr, 2011). Na Tabela 3 são apresentados os resultados de estudos publicados que quantificaram o Sb presente em garrafas PET para água mineral em diferentes países.

Tabela 3. Concentração de antimônio determinado em garrafa PET de água mineral.

Sb (mg kg⁻¹)	Técnica Analítica	País	Referência
210 mg kg ⁻¹ a 290 mg kg ⁻¹ (n=10)	ICP-MS ⁽¹⁾	Hungria	Keresztes et al., 2009
178 mg kg ⁻¹ a 287 mg kg ⁻¹ (n=14)	ICP-MS ⁽¹⁾	Nigéria	Tukur et al., 2012
195 mg kg ⁻¹ a 242 mg kg ⁻¹ (n=18)	ICP-MS ⁽¹⁾	Inglaterra	
104 mg kg ⁻¹ a 166 mg kg ⁻¹ (n=16)	ICP-MS ⁽²⁾	China	Fan et al., 2014
191 mg kg ⁻¹ a 268 mg kg ⁻¹ (n=3)	Espectrometria de Fluorescência atômica com gerador de hidreto (HG-AFS) ⁽¹⁾	Espanha	Carneado et al., 2014
224 ± 32 mg kg ⁻¹ (n=67)	ICP-MS ⁽¹⁾	Países da Europa	Welle e Franz, 2012
73,6 mg kg ⁻¹ a 111,3 mg kg ⁻¹ (n=12)	Espectrometria de Fluorescência atômica (AFS) ⁽¹⁾	México	Chapa-Martinez et al., 2016
194 mg kg ⁻¹ a 323 mg kg ⁻¹ (n=12)	Espectrometria de Absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) ⁽³⁾	Brasil	Jesus et al., 2016

(1) Mineralização da amostra em forno micro-ondas

(2) Mineralização da amostra em chapa de aquecimento

(3) Introdução direta da amostra no forno de grafite

3. QUÍMICA E TOXICOLOGIA DO ANTIMÔNIO

O antimônio é um elemento do grupo 15 da Tabela Periódica e ocorre naturalmente na crosta terrestre sob a forma de minérios de sulfetos. Na natureza, o elemento é extraído, principalmente, da *estibinita* (também conhecida por *antimonita* ou trissulfeto de antimônio - Sb_2S_3), porém, há outros minérios de sulfeto que contêm esse elemento, como a *jamesonita* ($Pb_4FeSb_6S_{14}$), *apirargirita* (sulfoantimoneto de prata - Ag_3SbS_3), *ulmanita* (sulfoantimoneto de níquel - $NiSbS$) e *tetrahedrita* (sulfoantimoneto de cobre - Cu_3SbS_3). O antimônio pode existir em vários estados de oxidação: 0, -3, +3 e +5, porém é mais comumente encontrado na natureza na forma trivalente e pentavalente (Fivella, 2002).

O potencial toxicológico depende do seu estado de oxidação. As espécies trivalentes são relatadas como sendo mais tóxicas e mais estáveis do que as pentavalentes. As espécies trivalentes possuem maior afinidade pelas células vermelhas (hemácias) e pelos grupos sulfidrilas de constituintes celulares (Bencze, 1994 *apud* Fivella, 2002).

O trióxido de antimônio (Sb_2O_3) é considerado um contaminante da água potável pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) devido aos seus efeitos sobre a saúde humana, os quais incluem náuseas, vômitos e diarreias em uma exposição que excede a contaminação máxima por períodos relativamente curtos. A longo prazo, a exposição ao antimônio pode aumentar os níveis de colesterol e diminuir os níveis de açúcar no sangue e, a inalação de maneira excessiva pode causar inflamação dos pulmões, bronquite, enfisema crônica e irritação nos olhos e na pele. O elemento acumula-se geralmente em órgãos vascularizados como rins, fígado e baço, além do sangue. Uma quantidade elevada de antimônio no sangue pode estar relacionada com a grande afinidade do antimônio trivalente pelos eritrócitos (Rath et al., 2003). O antimônio é considerado um agente causador de danos cromossômicos nas células (agente clastogênico), podendo assim estar associado ao surgimento de neoplasias, sendo classificado como um possível carcinógeno humano pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC (ATSDR, 2017).

A WHO estabelece um limite de antimônio em água de $20 \mu g L^{-1}$, baseada numa TDI (ingestão diária tolerável) de $6 \mu g$ de Sb por quilo de peso corpóreo, aplicando um fator de 1000 e assumindo um adulto de 60 kg que consome 2 litros de

água e um NOAEL (Nível de dose sem observação de efeito adverso) de 6 mg de Sb por quilo de peso corpóreo (WHO, 2003).

A Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) não apresenta informações sobre a toxicologia do antimônio (WHO, 2019).

4. ICP OES E PREPARO DE AMOSTRA E QUANTIFICAÇÃO DE ANTIMÔNIO

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é uma técnica multielementar capaz de determinar mais de 70 elementos, incluindo o Sb, e baseia-se na excitação de elementos em um plasma de argônio. Por definição, plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons livres, com uma carga total próxima de zero. A técnica de ICP OES apresenta elevada sensibilidade, alta especificidade e facilidade de operação do equipamento, mas apresenta limites de detecção mais elevados que aqueles obtidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (Cadore et al., 2008; Butcher et al., 2012).

A energia fornecida pelo plasma é absorvida pelas moléculas, átomos e íons tornando-os excitados. As espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitindo fótons que são separados em um monocromador ou policromador e as intensidades são medidas por um sistema de detecção. O monocromador isola um comprimento de onda por vez em uma única fenda de saída e são utilizados em ICP OES sequencial, enquanto um policromador isola vários comprimentos de ondas simultaneamente em múltiplas fendas de saída e são utilizados em ICP OES simultâneos. Os ICPs OES simultâneos são mais caros que os sequenciais (Skoog et al., 2009).

No mercado podemos encontrar ICP OES com dois tipos configuração de vista: axial e/ou radial. A vista axial, apresenta a tocha de quartzo na posição horizontal em relação ao sistema óptico e a vista radial na posição vertical. As intensidades da radiação que chegam ao detector com configuração de vista axial são mais intensas, quando comparadas à vista radial, por isso os limites de detecção e quantificação comparado com a configuração radial são menores. Há equipamentos que possuem as duas vistas. A utilização de interface de *shear* gás ou *cooled cone*

interface, remove a zona fria do plasma, minimizando os efeitos de auto absorção reduzindo o efeito de matriz, previne o depósito de sais nas lentes e espelhos e aumenta a faixa linear de calibração (Schiavo et al., 2009).

A amostra é introduzida no ICP OES na forma líquida, por meio de uma bomba, e é convertida em aerossol por um nebulizador. O processo de nebulização é uma etapa crítica da técnica. Para este fim existem vários tipos de nebulizadores no mercado. Os mais utilizados são os pneumáticos, porém apresentam baixa eficiência de transporte, somente 1 a 2 % da amostra chega ao plasma. O aerossol é transportado para uma câmara onde ocorre a separação das gotículas pelo tamanho. As gotículas menores são transportadas para o plasma e as maiores são descartadas.

O plasma de argônio atinge uma temperatura de até 10.000 K e nesta temperatura as gotículas menores que não foram descartadas pela câmara de nebulização, entram no plasma e sofrem um processo de dessolvatação, que é a evaporação do solvente; depois sofre uma decomposição, se transformando em um gás (vaporização) e finalmente se dissociam em átomos e íons, processo chamado de atomização e ionização. Após os três processos, o plasma pode excitar e/ou ionizar o átomo ou íon. O tempo de permanência no plasma é cerca de 2 milissegundos (Skoog et al, 2009).

Uma alternativa à introdução de amostra utilizando nebulizador e câmara de separação é a introdução de amostras no plasma no estado gasoso, por geração química de vapor. A amostra no estado líquido, após preparo adequado, reage com um agente redutor (borohidreto de sódio ou cloreto estanoso) e são formados espécies gasosas de alguns elementos e, em seguida são levadas para o plasma por um fluxo de argônio (Takase et al., 2002; Long et al., 2012; Pohl P. e Jamroz P, 2011).

A geração de vapor oferece algumas vantagens em relação à nebulização convencional. Seletividade, apenas alguns elementos formam espécies voláteis dessa forma é possível separar um elemento que gera hidreto de um outro elemento que não gera hidreto. Quase 100% do hidreto gerado é transportado ao plasma, a atomização e a excitação dos elementos que formam hidretos são mais eficientes porque evitam o consumo de energia envolvida nos processos de dessolvatação e vaporização, com isso há uma melhora na sensibilidade e nos limites de detecção e quantificação (Takase et al., 2002; Long et al., 2012; Pohl P. e Jamroz P, 2011).

O Sb forma hidreto volátil a partir da reação com o borohidreto de sódio, como mostram as reações apresentadas na Figura 4:

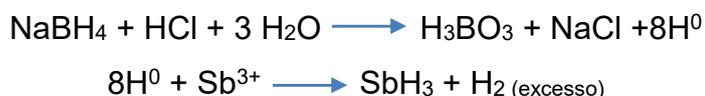


Figura 4. Reação de formação de hidreto (Takase et al., 2002).

Para a geração de hidreto, os diferentes estados de oxidação do mesmo elemento são relevantes. Diferentes estados de oxidação dos analitos produzem hidretos, com eficiências diferentes. Tanto Sb^{+5} quanto Sb^{+3} formam hidretos, porém a cinética de reação para o Sb^{+5} é mais lenta. Para minimizar este efeito é necessário fazer uma pré redução do antimônio (Feng et al., 1999).

A técnica de espectrometria de emissão óptica, requer que o analito esteja numa solução aquosa ácida, então, para a quantificação de Sb em PET há a necessidade de se efetuar o preparo de amostra, sendo a mineralização a técnica mais comum. A mineralização é uma etapa importante e deve ser bem criteriosa, para não haver perdas dos analitos por volatilização ou precipitação, aspectos que afetam a qualidade dos resultados, sendo recomendável o uso de métodos de mineralização rápidos e que produzam baixos resíduos (Krug, 2008).

Os métodos de mineralização podem ser classificados como via úmida ou via seca. No método de mineralização, ou digestão ou decomposição por via úmida, os procedimentos podem ser realizados em frascos abertos utilizando chapa de aquecimento ou bloco digestor ou em sistema fechado, utilizando bombas de digestão, fornos micro-ondas ou sistema de alta pressão. Para a decomposição são utilizados ácidos de forma individual ou combinada (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido perclórico) e agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio. Em sistema aberto, o ponto de ebulição do ácido ou da mistura de reagentes determina a temperatura máxima de digestão, podendo ocasionar a perda do analito por volatilização. Em sistema fechado a massa de amostra é um limitante, pois a pressão interna durante a decomposição não pode ultrapassar o limite do equipamento de digestão (Krug, 2008; Korn et al., 2008; Sneddon et al., 2006; Demirel et al., 2008).

A mineralização de materiais poliméricos, geralmente, é similar à de outros materiais orgânicos, utilizando ácido nítrico em frascos fechados, a altas temperaturas, ou ácido sulfúrico e um agente oxidante, em altas temperaturas e à pressão atmosférica (Cadore et al., 2008). O sistema de digestão por alta pressão é uma alternativa para a digestão em forno micro-ondas, utilizado para digerir amostras complexas. A técnica tem como vantagem atingir temperatura de até 320 °C em 40 minutos. A pressão interna de digestão é de $1,3 \times 10^7$ Pa (130 bar), o que permite que uma maior massa de amostra possa ser digerida, comparando-se com a técnica de micro-ondas (White Jr et al., 1998). Kiyataka et al. (2013) digeriram uma massa de polietileno de alta densidade (PEAD) de 300 mg para a quantificação de As, Hg, Cd e Pb por ICP OES.

No método de digestão por via seca, utiliza-se basicamente um forno mufla para a decomposição da amostra. Podem-se usar agentes oxidantes (nitrito de magnésio e óxido de magnésio) que reduzem a perda de elementos voláteis durante a decomposição. O uso de sais a base de cloro e flúor aumenta a perda de Sb por volatilização, pois o ponto de ebulição dos sais de $SbCl_5$ e SbF_5 são, 150 °C e 79 °C respectivamente (Krug, 2008; Korn et al., 2008).

Conforme descritos na Tabela 3, vários estudos quantificaram o teor total de Sb no PET. A técnica mais utilizada na quantificação de Sb foi utilizando a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) após a mineralização do PET em forno micro-ondas. A técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) que tem como vantagem alta sensibilidade também foi aplicada para avaliação de Sb em garrafas PET.

5. ESTUDO DE MIGRAÇÃO DE ANTIMÔNIO

Nos últimos anos foram relatados alguns estudos de migração de Sb para águas e outras bebidas acondicionadas em embalagens PET.

Shotyk et al. (2006) quantificaram antimônio em água mineral armazenada em garrafa PET, comercializada no Canadá e na Europa. Através da quantificação do elemento por ICP-MS, verificaram uma migração contínua de antimônio da embalagem PET para o produto e constataram que o tempo de armazenamento influencia na concentração do elemento. O teor de antimônio na água vendida no

Canadá variou entre 0,112 e 0,375 $\mu\text{g L}^{-1}$ e na Europa, a variação foi de 0,006 a 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ com mediana de 0,343 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Estudo realizado por Westerhoff et al. (2008), nos EUA, apresentou a concentração de antimônio presente em amostras de água armazenadas a 22°C, entre 0,095 e 0,521 $\mu\text{g L}^{-1}$. O limite máximo de antimônio estabelecido pela USEPA de 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi excedido após 38 dias de armazenamento a 65°C.

Keresztes et al. (2009), quantificaram Sb em água mineral com um ICP-MS e estudaram a influência da temperatura, exposição a radiação, tempo de estocagem e analisaram amostras de água carbonatada e água não carbonatada e concluíram que a migração de Sb para todas as águas analisadas aumentaram em temperaturas acima de 50 °C e conforme o tempo de estocagem. As amostras que ficaram expostas a uma iluminação produzida por uma lâmpada fluorescente branca (6500 K), 23 W e 1500 lumens por 116 horas apresentaram um teor de Sb superior a amostra controle. As amostras de água gaseificada apresentaram migração de Sb superior as amostras de água não gaseificada quando expostas nas mesmas condições.

Smdley, (2010) analisou 85 amostras de água mineral comercializadas no Reino Unido em embalagens de vidro e de PET e os resultados de Sb, quantificados por ICP-MS, foram maiores nas águas vendidas em garrafas PET devido ao fenômeno da migração, porém a maior concentração de Sb foi de 1,35 $\mu\text{g L}^{-1}$. Reimann et al. 2010, também compararam os teores de Sb em águas comercializadas na Europa em garrafas de vidro e garrafas PET e a concentração de Sb na água - em garrafa de PET foi aproximadamente 21 vezes superior ao teor de Sb na água com embalagem de vidro.

Guerra et al. (2011) propuseram um método analítico de quantificação sequencial de Sb e As em água mineral combinando as técnicas de espectrometria de Absorção Atômica com Chama sequencial (FS- FAAS) com espectrometria de Absorção Atômica com gerador de hidreto em fluxo contínuo (CF- HGAAS) obtendo um limite de quantificação de 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$ e analisaram 5 amostras de água mineral adquiridas no Brasil obtendo como maior concentração de Sb o valor de 0,61 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Andra et al. (2012) estudaram a migração de Sb utilizando um ICP-MS, em três grupos de água : água mineral sem gás (11 amostras), com gás (11 amostras) e

água fortificada com vitaminas e sais minerais (9 amostras), adquiridas na região de Boston (EUA), as amostras ficaram estocadas por 60 dias a 22°C. Após o contato, a taxa de migração variou de 15% a 92 % para as amostras de águas com gás e de 22 % a 105 % para as águas fortificadas e para a água mineral sem gás os resultados tiveram um desvio padrão alto que compromete a interpretação dos resultados e os autores não comentaram as causas dessa variabilidade nos resultados. As amostras fortificadas com vitaminas e sais minerais possuem teores de Sb iniciais maiores que os outros dois tipos de água.

Tukur et al. (2012) analisaram amostras de água mineral e refrigerantes comercializadas na Inglaterra e Nigéria. As concentrações de Sb nas amostras recém adquiridas variaram entre 0,033 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 6,61 $\mu\text{g L}^{-1}$. No mesmo estudo foi verificado a migração de Sb em diversos cenários: temperatura, cor da embalagem e o reuso da embalagem. Em relação à temperatura, a conclusão foi que a maior concentração de Sb foi de 4,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ entre as amostras que foram expostas por 48 horas a 60 °C. A migração de Sb foi maior nas amostras expostas a 60 °C do que a 40 °C por 48 horas. 8 amostras das 10 amostras avaliadas que ficaram expostas a 80 °C, atingiu o limite de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 6 horas de contato e todas ultrapassaram o limite após 24 horas. Em relação à cor não houve diferença entre as amostras incolores e verdes, expostas a 40 °C e 80 °C após 6, 24 e 48 horas de contato, entretanto as amostras incolores apresentaram um migração de Sb maior do que as amostras de cor verde após 6 horas de exposição a 60 °C, porém após 24 e 48 horas não houve diferença significativa, o que conclui que taxa de migração nas garrafas incolores é maior nas primeiras 6 horas comparada com as garrafas verdes. A simulação do reuso das garrafas foram realizadas por um ano: uma vez por semana as garrafas eram enchidas com água e esvaziadas. Após o período de simulação de reuso, as garrafas foram enchidas com dois tipos de água: com gás e deionizada e duas condições de estocagem: 9 meses a temperatura ambiente e 60 °C por seis horas. Garrafas novas (sem uso) também foram utilizadas como controle. Os resultados demonstraram que a migração de Sb foi menor nas águas que ficaram em contato com as garrafas reutilizadas em ambas as condições de contato, ou seja, a reutilização das garrafas PET não aumentou a migração.

Reimann et al. (2012) analisaram garrafas de PET e de vidro, adquiridas na Europa. A quantificação do Sb foi realizada por ICP-MS. As embalagens foram lavadas e enchidas com água acidificada até pH 3,5 e estocada por 7 dias nas temperaturas de 2°C, 22°C, 45°C, 60 °C e 80 °C e as médias dos resultados da migração de Sb nas amostras de PET foram 0,002769 $\mu\text{g L}^{-1}$; 0,0117 9 $\mu\text{g L}^{-1}$; 1,249 $\mu\text{g L}^{-1}$; 2,759 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 10,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, evidenciando a influência da temperatura na migração do Sb em embalagens de PET.

Bach et al. (2013) estudaram o efeito da temperatura e à presença de CO₂ na migração do antimônio de garrafa PET para água mineral, utilizando ICP-MS. A concentração de antimônio após 10 dias de estocagem a 40°C foi de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e após à temperatura de 60°C, pelo mesmo período, a concentração média de antimônio foi de 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, valor abaixo do limite da legislação europeia. Na água carbonatada, a concentração de antimônio foi duas vezes maior do que na água não carbonatada, após o contato de 10 dias a 60 °C.

Carneado et al. (2014), avaliaram a influência da cor do PET e da temperatura na migração de antimônio em água mineral, obtida na Espanha, envasada em garrafas de 3 cores diferentes: cristal, azul claro e azul escuro, as quais foram submetidas às condições de 40 °C e 60 °C por até 220 dias. A 40 °C, as concentrações de antimônio determinadas pela técnica de Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidreto (HG-AFS) ficaram abaixo do limite máximo permitido pelo regulamento europeu (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), porém, as amostras armazenadas no PET azul escuro a 60 °C excederam o limite da legislação em 15 dias, e em 30 dias todas as amostras excederam essa concentração.

Fan et al. (2014) estudaram a migração de Sb para água mineral em 16 amostras de garrafas de PET comercializadas na China utilizando um ICP-MS. As amostras ficaram estocadas nas temperaturas de 4°C, 25°C e 70 °C por 7 dias e o aumento da Sb variou de 4,4 a 319 vezes quando comparado os resultados das amostras estocadas a 4 °C e a 70 °C e de 1,2 a 4,7 vezes quando comparado os resultados das amostras estocadas a 25 °C e a 70 °C. O maior resultado foi de 2604 ng L⁻¹ obtido para uma amostra estocada a 70 °C. O teor de Sb migrado para esta amostra também foi analisada após 14 dias e 28 dias de estocagem a 70 °C e os resultados foram de 3,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Este estudo evidenciou o efeito da

influência da temperatura e do tempo no aumento da migração de Sb para água mineral.

Chapa-Martinez et al. (2016) estudaram o efeito da temperatura (25°C e 75°C), tempo (5 e 10 dias) e pH (3 e 7) na migração de antimônio de garrafa PET para água mineral no México, determinando a concentração do elemento através da técnica analítica de Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidreto (HG-AFS). A pior situação foi o contato com água a pH 7,0 por 5 dias a 75°C, cujo teor de antimônio foi de 11,13 $\mu\text{g L}^{-1}$. Das 12 marcas analisadas, 4 superaram o limite de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ após o contato por 5 dias a 75°C. Este estudo comprovou a influência do aumento da temperatura de estocagem na migração de Sb, porém, a água analisada após 10 dias a 75 °C apresentou uma concentração de Sb inferior comparada à água mineral que ficou armazenada por 5 dias na mesma temperatura. Os autores explicaram que a diminuição do Sb na água, no décimo dia de contato, pode ser devido à presença de grupos funcionais provenientes da degradação do PET durante a estocagem a 75°C que reabsorveram o Sb.

Jesus et al. (2016) estudaram a migração de Sb do PET para o simulante ácido acético 3%, vinho tinto e refrigerante, amostras ficaram em contato com estas soluções por 10 dias a 40 °C e os resultados ficaram abaixo do limite de detecção do método, 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para a quantificação do Sb foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.

Andrade et al. (2017) desenvolveram um método para especiação de Sb utilizando a extração no ponto de nuvem e quantificando o Sb com a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS). O método desenvolvido e validado foi aplicado em 10 amostras de água mineral comercializados no Paraná, Brasil. O teor de Sb total variou de 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 3,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o Sb⁺³ foi a forma predominante encontrada na água mineral.

Al-Otoum et al. (2017) analisaram 22 amostras de água mineral comercializadas no Qatar em relação à migração de Sb e as amostras que ficaram estocadas a 24°C o teor de Sb variou de 0,221 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 2,281 $\mu\text{g L}^{-1}$ e as amostras que ficaram a 50 °C o teor de Sb variou de 0,23 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 6,11 $\mu\text{g L}^{-1}$. Evidenciando novamente o efeito da temperatura.

Welle e Franz (2011) determinaram o coeficiente de difusão do antimônio no PET utilizando amostras de garrafas de PET e propuseram um modelo matemático

para a migração de Sb. Concluíram que o limite de Sb de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido para água mineral a temperatura ambiente será atingido em 10 anos, considerando uma garrafa de 500 mL, a 23°C e concentração de Sb na embalagem de 350 mg kg^{-1} . Considerando o limite estabelecido pelo Regulamento Europeu, $40 \mu\text{g L}^{-1}$, o tempo para atingir este valor a uma temperatura de estocagem de 40°C seria de 12 anos. Em uma temperatura de contato a 80°C o tempo se reduz para 33 horas, porém poucos processos atingem estas condições de temperatura e tempo. Portanto, pelo modelo matemático proposto dificilmente teremos uma migração de Sb superior aos limites estabelecidos pelas legislações.

Os resultados demonstrados por esses trabalhos apontam que o antimônio presente na embalagem de PET pode migrar para o produto, principalmente quando submetidos às condições de temperatura muito elevada (acima de 40°C). Além dos fatores: pH, cor da embalagem, a presença de dióxido de carbono na bebida e tempo de estocagem que também podem contribuir para a migração de Sb. O efeito das vibrações presentes durante o transporte pode ser outro fator que contribui para a migração do Sb e nunca foi estudado.

Considerando-se as dimensões territoriais Brasileiras, as distâncias percorridas nas etapas de transporte e distribuição de mercadorias podem superar 3.000 km. Atualmente, a malha rodoviária do Brasil conta com 1.720.700,6 km, dos quais apenas 213.452,8 km são pavimentados, o que representa 12,4% (Brasília, 2018). Além disso, em 2018 a maior parte do transporte de cargas no Brasil foi realizada no modal rodoviário, que representou 60% da distribuição nacional (CNT, 2019). Este modal é o que apresenta maior intensidade de vibração em baixas frequências (Brandenburg e Lee, 1988), que, em geral, são as mais críticas aos sistemas de embalagem para alimentos.

As vibrações presentes no transporte podem ser simuladas de duas formas: ensaios de vibração senoidal e ensaios de vibração randômica. O ensaio de vibração senoidal determina a frequência crítica ou frequência de ressonância do conjunto produto-embalagem. O ensaio de vibração randômica tem o objetivo de simular as condições reais de transporte, nos quais as vibrações são aleatórias, provenientes de diversas fontes como as irregularidades do pavimento, as vibrações do motor, da carroceria, da suspensão, dentre outros. Este tipo de vibração pode ser explicado, de forma simplificada, como sendo uma mistura ou soma de várias

vibrações senoidais com diferentes frequências e amplitudes. Assim, o produto pode ser excitado por diferentes vibrações senoidais em um único instante, que podem levar a um efeito completamente diferente do que aquele gerado pela frequência única (Brandenburg e Lee, 1988).

A verificação do impacto que as vibrações presentes no transporte de mercadorias podem causar na migração de antimônio da embalagem para o produto é uma contribuição de extrema importância. Esta, levantaria a necessidade ou não de uma revisão de método oficial utilizado para aprovação de embalagens para contato com alimentos, visto que a legislação atual não considera tal efeito, levando em conta apenas o contato estático entre o produto e o material. Por outro lado, este mesmo efeito pode auxiliar na redução do tempo necessário para este tipo de análise, caso a vibração demonstre ser mais crítica do que o atual tempo de contato estabelecido: 40 °C por 10 dias ou 60 °C por 10 dias.

Com base nas opções para simular as vibrações de transporte (senoidal e randômica), as contribuições para avanços em pesquisas sobre a migração de Sb serão: estabelecer quais os efeitos da vibração randômica na migração de Sb; e, com o ensaio de vibração senoidal, será possível verificar a viabilidade de proposta um novo método de avaliação da migração, em complemento à metodologia de contato estabelecida atualmente.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a grande utilização de garrafas PET para o acondicionamento de refrigerante e água mineral, a especificação de uma embalagem segura para contato com bebidas se inicia na seleção de matérias-primas e aditivos (lista positiva), exige que o setor de conversão tenha boas práticas de fabricação e transporte das embalagens de forma higiênica até a indústria de alimentos. No entanto, por não ser uma embalagem totalmente inerte e apresentar em sua constituição substâncias químicas de potencial tóxico que podem migrar para o alimento, sua utilização é controlada por órgãos regulamentadores.

A preocupação dos órgãos de regulamentação é com a saúde do consumidor, que pode estar sujeito à exposição crônica de substâncias tóxicas presentes nas embalagens poliméricas, que podem migrar para o alimento. É

essencial que os regulamentos de controle de embalagem para contato com alimentos acompanhem o desenvolvimento tecnológico, utilizem métodos analíticos adequados para fiscalização e que avaliem toda a cadeia de embalagem, da escolha da matéria-prima até o descarte. Apesar de existir vários estudos sobre a migração de Sb no mundo, no Brasil estes estudos ainda são poucos e o efeito da vibração durante transporte não foram estudados.

Portanto, considerando-se o elevado consumo de água mineral e refrigerantes e os riscos associados à ingestão de antimônio, as informações sobre migração de antimônio para refrigerantes e água mineral comercializados no Brasil, bem como os efeitos relativos ao transporte desses produtos, com emprego de método eficiente e de menor custo, podem contribuir com informações sobre os níveis de exposição da população a esse contaminante e com avaliação da segurança da ingestão dessas bebidas.

Referências Bibliográficas

- Al-Otoum, F; Al-Ghouti, MA; Costa Jr., OS; Khraisheh, M Impact of temperature and storage time on the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) containers into bottled water in Qatar. **Environ. Monit. Assess.**,189, 12, 2017.
- Alpek. **2017 annual report. Mexico:** Alpek, 2017. 126 p. Disponível em: <<http://www.alpek.com/pdf/2018/ALPEK-Annual-Report-2017.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2019.
- Andrade, CT **Dicionário de polímeros.** Rio de Janeiro: Interciência, 256 p, 2001.
- Andrade, JK de; Andrade, CK de; Felsner, ML et al. Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption. **Microchemical Journal**, 133, 222-230, 2017.
- Andra, SS; Makris, KC; Shime JP, Lu, C Co-leaching of brominated compounds and antimony from bottled water. *Environment International*, 38: 45-53, 2012.
- Anjos, CAR. influência do processo de transformação na geração de acetaldeído e níveis residuais em embalagens de poli (etilenotereftalato) (PET) e em bebidas - artigo de revisão. *BioEng*, 1, 3, 277-290, 2007.
- Agency For Toxic Substances And Disease Registry (ATSDR). **Toxicological Profile for Antimony and Compounds:** Draft for public comment april 2017. Atlanta, Georgia, 2017. 226 p. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>>. Aceso em: 16 out. 2017.
- Arvanitoyannis, IS; Bosnea, L Migration of substances from food packaging materials to foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44, 2, 63-76, 2004.
- Azevedo, ASB **Influência das condições de armazenamento no envelhecimento de preformas de polietileno tereftalato (PET) para embalagens de bebidas carbonatadas.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

Bach, C; Dauchy, D; Severin, I; Munoz, JF; Etienne, S; Chagnon, MC Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. **Food Chemistry**, 139, 672–680, 2013.

Barnes, KA; Sinclair, CR; Watson, DH **Chemical migration and food contact materials**. Boca Raton, FL: CRC Press, 464 , 2007.

BfR. Recommendation of the Federal Institute of Risk Assessment (BfR). **XVII. Poly(terephthalic acid diol esters)**, 2011. Disponível em: <https://bfr.ble.de/kse/faces/DBEmpfehlung_en.jsp>. Acesso em: 01 set. 2018.

Brandenburg, R.K., Lee, J.J.L. **Fundamentals of packaging dynamics**. Michigan, 162 p, 1988.

Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 987, de 08 de dezembro de 1998. Aprova o Regulamento Técnico para embalagens descartáveis de polietileno tereftalato - PET - multicamada destinadas ao acondicionamento de bebidas não alcólicas carbonatadas, constante do Anexo desta Portaria. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, de 09 de dezembro de 1998.

Brasil. Ministério da Saúde - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n. 105 de 19 de maio de 1999. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 maio 1999.

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 91 de 11 de maio de 2001. Dispõe sobre critério gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 15 maio 2001.

Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Resolução n. 274 de 22 de setembro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, Brasília, DF, 22 set. 2005.

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 mar. 2008a.**

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 20 de 26 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre embalagens de polietileno tereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinado a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 27 mar. 2008b.**

Brasil. Ministério de Minas e Energia Departamento Nacional de Produção Mineral. Portaria nº 374, de 1 de outubro de 2009. Aprova a Norma Técnica que dispõe sobre as Especificações Técnicas para o Aproveitamento de água mineral, termal, gasosa, potável de mesa, destinadas ao envase, ou como ingrediente para o preparo de bebidas em geral ou ainda destinada para fins balneários, em todo o território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 7 de outubro de 2009.**

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010a. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 22 dez. 2010a.**

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 52 de 26 de novembro de 2010b. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 22 dez. 2010b.**

Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 21 nov. 2012.**

Bureau Of Indian Standards. **IS 13428**: packaged natural mineral water: specification. New Delhi: BIS, 2005. 47 p. Disponível em: <https://archive.org/stream/gov.in.is.13428.2005/is.13428.2005_djvu.txt>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Butcher, DJ Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, DOI:10.1080/05704928.2012. 717570, 2012 (on line version).

Canevarolo JR., S.V. **Ciência dos polímeros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 277, 2006..

Cadore, S; Matoso, E; Santos, MCA espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, 31, 6, 1533-1542, 2008

Carneado, S; Hernández-Nataren, E; López-Sánchez, JF; Sahuquillo, A Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. **Food Chemistry**, 166, 544-550, 2014.

Catalá MR; Gavara, R **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos**. Valencia, Espanha: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 346 , 2002.

Chapa-Martínez, CA; Hinojosa-Reyes, L; Hernández-Ramírez, A; Ruiz-Ruiz, E; Maya-Treviño, L; Guzmán-Mar, JL An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Science of the total environment**, 565, 511-18, 2016.

Comissão Das Comunidades Europeias. Regulamento (UE) Nº 10/2011, de 14 de Janeiro de 2011. Relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. **Jornal Oficial da União Europeia**, Bruxelas, L 12, 15 Jan. 2011. 89 p. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=EN>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

CADE (CONSELHO ADMINISTRATIVO DE DEFESA ECONÔMICA). **Pesquisa processual**: Processo 08700.006512/2018-31. Disponível em: https://sei.cade.gov.br/sei/modulos/pesquisa/md_pesq_processo_exibir.php?0c62g277GvPsZDAxAO1tMiVcL9FcFMR5UuJ6rLqPEJuTUu08mg6wxLt0JzWxCor9mNcMYP8UAjTVP9dxRfPBccSu16HULN8I7ChUOm213Sgt4ygl0ozfgTHHmvdnuOpY. Acesso em: 03 maio 2019.

CNT (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE). **Rodoviário**. Brasília: CNT, 2019. Disponível em: <<http://www.cnt.org.br/Modal/modal-rodoviario-cnt>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

Conselho Da União Européia. Diretiva 98/83/CE, de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. **Jornal Oficial da União Europeia**, L 330/32, 05 dez. 1998. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Datamark. **PET (on line)**. Disponível em < <http://www.datamark.com.br/analise-de-mercado/plasticos/plasticos-359/>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

Demirel, S.; Tuzen, M.; Saracoglu, S.; Soylak, M. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials. **Journal of Hazardous Materials**, 152, 3, 1020–1026, 2008.

Duh, B Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, 43, 11, 3147-3154, 2002.

Fan, Y-Y; Zheng, J-L; Ren, J-H; Luo, J; Cui, X-Y; Ma, LQ Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. **Environmental Pollution**, 192, 113-120, 2014.

Félix, JS; Manzoli, JE; Padula, M; Monteiro, M. Evaluation of different conditions of contact for Caprolactam migration from multilayer polyamide films into food simulants. **Packaging Technology and Science**, 27, 457-466, 2014.

Feng, YL; Narasaki, H; Chen, HY; Tian, LC Speciation of antimony(III) and antimony(V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony. **Analytica Chimica Acta**, 386(3), 297–304, 1999.

Fivella, M.; Belzile, N; Chen, Yu-Wei Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. **Earth-Science Reviews**, Genebra e Canadá, v. 57, p. 125-176, 2002.

Government Of Canada. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. **Guidelines for Canadian drinking water quality**: summary table. Ottawa, Ontario: Water and Air Quality Bureau, 2017. 25 p. Disponível em: <https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Guerra, MBB; et al. Determination of As and Sb in mineral waters by fast sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, Massachusetts, 3, 599-605, 2011.

Haldimann, M; Alt, A; Blanc, A; Brunner, K; Sager, F; Dudler, V Migration of antimony from PET trays into food simulant and food: determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data. **Food Addit. Contam. Part A**, 30, 3, 587-598, 2013

Indorama Ventures. Indorama Ventures to Acquire PET business in Brazil maiden entry into key South American market strengthens its position as the #1 PET player globally. Bangkok: Indorama, 2018. Disponível em <<http://www.indoramaventures.com/en/updates/other-release/181/indorama-ventures-to-acquire-pet-business-in-brazil-maiden-entry-into-key-south-american-market-strengthens-its-position-as-the-1-pet-player-globally>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

International Agency For Research On Cancer. **Agents classified by the IARC Monographs**: volumes 1-123. France: IARC, 2018. 37 p. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/09/ClassificationsAlphaOrder.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Israel (State). Ministry of Health. Public Health Regulations. The sanitary quality of drinking water and drinking water facilities. **Collection of Regulations**, n. 7263, jun. 2013. Disponível em: <https://www.health.gov.il/Subjects/Environmental_Health/drinking_water/Documents/Briut47-Eng.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Jesus, A; Dessuy, MB; Huber, CS; Zmozinski, AV; Duarte, AT;Vale, MGR; Andrade, JB Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. **Microchemical Journal**, 124, 222-227, 2016.

Japan External Trade Organisation (JETRO) **Specification and standards for food, food additives etc. under the food sanitation act (abstracts) 2010**, April 2011. JETRO Available from: <http://www.jetro.go.jp/ext_images/en/reports/regulations/pdf/foodext2010e.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Jo, M; Kim, T; Choi, S *et al.* Investigation of antimony in natural water and leaching from polyethylene terephthalate (PET) bottled. *In: WORLD CONGRESS ON NEW TECHNOLOGIES (NewTech'17)*, 3., 2017, Rome. **Proceedings** [...].Canada: International Aset Inc, 2017. Paper No. ICEPR 147, DOI: 10.11159/icepr17.147 ICEPR 147-1. Disponível em: <https://avestia.com/NewTech2017_Proceedings/files/paper/ICEPR/ICEPR_147.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Keresztes, S; Tatár, E; Mihucz, VG; Virág, I; Majdik, C; Záray, G Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. **Science of the Total Environment**, 407, 4731–4735, 2009.

Kiyataka, PHM. **Chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em embalagens poliméricas**. 2013. 105 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 24, 2013.

Kiyataka, PHM; Dantas, ST; Pallone, JAL.; Albino, AC. Antimony assessment in PET bottles for soft drink. **Food Anal. Methods**, 11,1, 1-9, 2018.

Korn, MGA. *et al.* Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods: a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, 43, 2, 67-92, 2008.

Krug, Francisco J. **Métodos de preparo de amostras**: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba, 2008.

Long, Z; Luo, Y; Zheng, C; Deng, P; Hou, X Recent dvance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part I-technique development. **Applied Spectroscopy Reviews**, 47, 382-413, 2012.

Malaysia. Ministry of Health Malaysia, Drinking Water Quality Surveillance Program. **Drinking water quality water**. Putrajaya, c2010. Disponível em: <<http://kmam.moh.gov.my/public-user/drinking-water-quality-standard.html>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Oliveira, LM; Queiroz, GC (Org.) **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: ITAL/CETEA, 2008. 372 p.

Padula, M; Ito, D. Embalagem e segurança dos alimentos. **Informativo CETEA**. Campinas, 18, 2, 2-4, 2006.

Padula, M Migração De Substâncias Químicas Da Embalagem Para Alimentos. In: Simpósio Internacional Da Abrapa, 5.; Seminário Ital De Segurança Alimentar, 3.; Simpósio Brasileiro De Microbiologia De Alimentos Da SBM, 9., 2006, São Paulo. **Palestra** [...]. São Paulo: Abrapa, 2006. 15 p.

Padula, M Food packaging legislation in South and Central America. In: Rijk, R.; Veraart, R. (Ed.). **Global legislation for food packaging materials**. Germany: Wiley-VCH, 2010. cap. 15, p. 255-282. Disponível em: <<https://www.worldpackaging.org/Uploads/SaveTheFood/GlobalLegislationFoodPackagingMaterials.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

Piringer, OG; Baner, AL **Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals**. 2nd ed. rev. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008. xviii, 614 p.

Pohl, P; Jamroz, P. Recent achievements in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 26, 1317-1337, 2011.

Reimann, C; Birke, M; Filzmoser, P Temperature-dependent leaching of chemical elements from mineral water bottle materials. **Applied Geochemistry**, 27, 1492-1498, 2012.

Rath, S; Trivelin, LA; Imbrunite, T Antimoniais empregados no tratamento da leishmaniose: estado da arte. **Química Nova**, 26, 4, 2003.

Romão, W; Spinacé, MAS; De Paoli, MA Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, 19, 2, 121-132, 2009.

Sarantopoulos, CIGL; Teixeira, FG **Embalagens Plásticas Flexíveis**. 2. ed. Campinas: ITAL/CETEA, 432, 2017.

Schiavo, D; Trevizan, LC; Pereira-Filho, ER et al. Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing. **Spectrochimica Acta Part B**, 64, 6, 544-548, 2009.

Shotyk, W; Krachler, M; Chen, B Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. **Royal Society of Chemistry**, 8, 288-292, 2006.

Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. **Princípios de análise instrumental**. Tradução de Celio Pasquini. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

Smedley, P L A survey of the inorganic chemistry of bottled mineral waters from the British Isles. **Applied Geochemistry**, 25, 12, 1872-1888, 2010.

Sneddon, J; Hardaway, C; Bobbadi, KK; Reddy, AK Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy: an overview and selected recent applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, 41, 1, 1-14, 2006.

Standardization Administration Of China. **GB 5749**: standards for drinking water quality. China: SAC, 2006. 17 p. Disponível em: <http://www.iwa-network.org/filemanager-uploads/WQ_Compendum/Database/Selected_guidelines/016.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Takase, I; Pereira, HB; Luna, AS; Grinmerg, P; Campos, RC A Geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, 25, 6B, 1132-1144, 2002.

Tukur, A; Sharp L; Stern, B; Tizaoui, C; Benkreira, H PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: The case of British and Nigerian bottles. **Journal of Environmental Monitoring**, 14, 1237–1247, 2012.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **2018 edition of the drinking water standards and health advisories tables**. Washington, DC: EPA, 2018. 12 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-3/documents/dwtable2018.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Welle, F; Franz, R Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modeling compared with literature data. **Food Additives and Contaminants** 28, 115–126, 2011.

Westerhoff, P; Prapaipong, P; Shock, E.; Hillaireau, A Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Water Research**. 42, 148-156, 2008.

White Jr., RT; Kettisch, P.; Kainrath, P The high pressure asher: a high-performance sample decomposition system as an alternative to microwave-assisted digestion. **Atomic Spectroscopy**, 19, 6, 187-192, 1998.

WHO (World Health Organization). **Antimony in drinking-water**. 3rd. ed. Geneva: WHO, 2003.14p. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2019.

WHO (World Health Organization). Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). List of chemicals in functional class metals. Geneva: WHO/FAO, 2019. Disponível em: <<http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/search.aspx?fc=47#>>. Acesso em: 02 ago. 2019.

CAPÍTULO 2

ANTIMONY ASSESSMENT IN PET BOTTLES FOR SOFT DRINK

Paulo Henrique M. Kiyataka^a, Sílvia T. Dantas^a, Aline Cristina Albino^a,
Juliana Azevedo Lima Pallone^b

^a Centro de Tecnologia de Embalagem, Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL, 13070-178, Campinas, SP, Brasil

^b Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 13083-862, Campinas, SP, Brasil

Este artigo foi publicado na Food Analytical Methods, ISSN 1936-9751



Antimony Assessment in PET Bottles for Soft Drink

Paulo Henrique M. Kiyataka¹ · Sílvia T. Dantas¹ · Aline Cristina Albino¹ ·
Juliana Azevedo Lima Pallone²

Received: 18 November 2016 / Accepted: 24 May 2017 / Published online: 15 June 2017
© Springer Science+Business Media New York 2017, corrected publication July/2017

Abstract The aim of this work was to develop a method for the determination of antimony (Sb) in polyethylene terephthalate (PET) bottles and to evaluate its migration into soft drink and simulant. In this context, a new procedure for PET sample preparation, using a high pressure asher (HPA), is presented for the determination of Sb by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The concentration of Sb in PET bottles ranged between 272 and 650 mg kg⁻¹. The migration of Sb into soft drink after 180 days at 35 °C was below the LOQ, 20 µg L⁻¹. The specific migration of Sb from the bottle into simulant 3% of acetic acid after the contact per 10 days at 40 °C was less than the LOQ, 23.5 µg L⁻¹. The results showed that all packaging evaluated contained Sb, but the maximum permissible migration value for Sb, 40 µg L⁻¹, established by Anvisa and EU, was never exceeded.

Keywords Sample preparation · Soft drink · PET · Migration · Antimony · ICP-OES

The original version of this article was revised; modifications have been made to the Section "Introduction". Full information regarding corrections made can be found in the erratum for this article.

✉ Paulo Henrique M. Kiyataka
paulok@ital.sp.gov.br

¹ Centro de Tecnologia de Embalagem, Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, Campinas, SP 13070-178, Brazil

² Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, SP 13083-862, Brazil

Introduction

Polyethylene terephthalate (PET) is a semi-crystalline polymer belonging to the polyester family. It is one of the most widely produced thermoplastics worldwide achieving, by the end of 2012, a global production capacity of approximately 28 million metric tonnes. The use of PET resin in packaging is widespread, including biaxially oriented and metallized films, bottles obtained by injection-blowing with biaxial orientation for sparkling drinks, mineral water, edible oils, juices and sauces, flasks for pharmaceutical products, nests and transparent blister packaging, and also trays with high thermal stability for use in both conventional and microwave ovens (dual ovenable trays), among others. The widespread use of this material is attributable to its mechanical and thermal properties and low production costs (Romão et al. 2009; Garcia et al. 2008; Bach et al. 2013).

The global PET consumption for 2014 was 197 gigakilograms (Gkg) of which 5.7 Gkg were intended for soft drinks packaging (Swift 2014). In Brazil, approximately 90% of PET resin produced in 2011 was used to manufacture packaging for soft drinks, water, and oils, and the total PET resin consumption was 572,000 metric tonnes, with a forecast consumption of 840,000 metric tonnes for 2016 (ABIPET 2013). The use of PET resin for packaging manufacture in the USA in 2013 amounted to 2.6 million metric tonnes (NAPCOR 2013), while in Europe, the equivalent number was 2.8 million metric tonnes (Welle and Franz 2011).

In order to produce PET resin, inorganic compounds are used as catalysts in the stages of transesterification and polycondensation. Antimony trioxide (Sb₂O₃) is the most frequently used catalyst. The Sb₂O₃ offers a high catalytic activity and chemical stability in the presence of phosphorus-based

stabilizers. In addition, antimony catalyst does not engender undesirable colors and has low cost when compared with germanium catalyst (Romão et al. 2009; Thiele 2004; Welle and Franz 2011; Carneado et al. 2015; Bach et al. 2012).

The use of antimony trioxide to produce PET for packaging has been called into question due to the suspicion that it may be carcinogenic and the fact that it is on the list of primary pollutants published by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) (Hansen and Pergantis 2006; Carneado et al. 2015). USEPA warns that the constant consumption of water with antimony content well above the maximum permitted level of $6 \mu\text{g L}^{-1}$ could increase the level of blood cholesterol and reduce the level of sugar (EPA 2009). Germany recommends that the antimony content in the packaging should not exceed 350 mg kg^{-1} (BfR. Recommendation of the Federal Institute of Risk Assessment 2011). In Brazil, RDC Resolution 17/2008 (BRASIL 2008), published by ANVISA, the National Health Surveillance Agency, establishes a positive list of additives for plastic materials intended for the production of packaging and equipment that comes into contact with food and has authorized the use of antimony trioxide in the manufacture of PET resin. It has fixed a specific migration limit for antimony in packaging of $40 \mu\text{g kg}^{-1}$, which is the same limit established by the EU regulation EC 10/2011 (EU 2011), while in Japan, the Japan External Trade Organization has established a limit of $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (JETRO 2011). The Food and Drug Administration (FDA) has not specified a migration limit for antimony from PET packaging materials (Welle and Franz 2011).

In order to quantify antimony in the concentration level established by the various legislations, the analytical technique should have a low limit of quantification and good precision and accuracy. The analytical techniques most commonly employed to determine antimony in polymers and in beverages are graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), fast sequential flame atomic absorption spectrometer (FS-FAAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with or without hydride generation, and X-ray fluorescence (XRF) (Cadore et al. 2008; Guerra et al. 2011; Shimamoto et al. 2011; Batista et al. 2013; Jesus et al. 2016; Altunay et al. 2016).

Sample preparation is a fundamental step towards good performance in the application of the vast majority of elemental analysis techniques. The mineralization process used to digest polymeric materials is generally similar to that of other organic materials, using nitric acid in closed vessels at high temperatures, or sulfuric acid with an oxidizing agent at high temperatures and atmospheric pressure (Cadore et al. 2008). As an alternative to the microwave digestion, the most

commonly used digestion technique, the high pressure asher system, is an alternative used to digest complex samples. The technique has the advantage of attaining a temperature of up to $320 \text{ }^\circ\text{C}$ in 40 min. Internal digestion pressure is 130 bar (1920 psi), and as a result, a larger sample mass may be digested when compared to the microwave technique, and different samples may be digested simultaneously (White et al. 1998; Kiyataka et al. 2014, 2015).

A number of studies have been published on the quantification of antimony in PET bottles and migration of antimony into water, juice, soft drinks, and into simulants. An overview of these studies can be found in Table 1. The studies showed that the concentration of Sb in PET bottles was in the range of 104 to 323 mg kg^{-1} , but the migration of Sb was below the limit established by Japan, Europe, and Brazil. The migration of Sb to drinking water, when stored at temperatures upper to $60 \text{ }^\circ\text{C}$, is accelerated over time. The majority of studies have employed the ICP-MS for Sb determination, a technique which consists of low detection and quantification limits, although maintenance costs are high. None of these studies used the high pressure asher system as an alternative for the preparation of the sample.

Consequently, the aim of this study was to develop and validate a method for quantifying antimony in PET bottles, using a high pressure asher and ICP-OES, and to evaluate the migration into soft drinks and a food simulant (3% acetic acid) using ICP-OES as technique.

Materials and Methods

Instrumentation

All the assessments of Sb were performed using an ICP OES OPTIMA 2000DV model, from PerkinElmer Corporation (Shelton, CT, USA). The axial view, a Mira Mist parallel path pneumatic nebulizer (Burgener Research Inc., Ontario, Canada) and a quartz cyclonic spray chamber were utilized, and the cold recombination area was removed with a shear gas interface. The whole system is controlled by the software WinLab32™ (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA). The parameters employed for ICP operation are shown in Table 2. The PET samples were digested in the high pressure asher (HPA) (Anton Paar GmbH, Graz, Austria), equipped with an aluminum rotor and 90-mL reaction vessels. The reaction vessels were placed into a pressure vessel pressurized with nitrogen.

Reagents and Standards

Ultrapure water (resistivity of $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) was obtained with a Milli-Q system (Millipore, Bedford, MA, USA). The glassware used in the present study was previously washed with extran detergent (Merck, Darmstadt, Germany),

Table 1 Data in the literature for antimony concentrations in PET bottles, beverages, and to the simulant

Samples investigated	Analytical technique	Results for antimony	References
Migration study in acetic acid in two PET resin samples. The concentration of antimony in Resin A was 160 mg kg ⁻¹ and in Resin B 230 mg kg ⁻¹ .	Microwave to digest sample and Sb quantified in ICP-MS	Samples 40 °C/10 days 100 °C/2 h Resin A 2.7 µg L ⁻¹ 3.9 µg L ⁻¹ Resin B 1.2 µg L ⁻¹ 2.6 µg L ⁻¹	Fordham et al. 1995
Study of the Sb content in water packed in PET bottles sold in Canada and Europe.	ICP-MS	Sb content in water sold in Canada varied between 112 and 375 ng L ⁻¹ . The Sb results relating to the samples collected in Europe varied between 6 and 700 ng L ⁻¹ , the median being 343 ng L ⁻¹ .	Shotyk et al. 2006
Study of the Sb content in sparkling and still citric fruit juices packed in PET bottles.	ICP-MS	The Sb concentration present in the samples varied between 0.28 and 1.05 µg L ⁻¹ .	Hansen and Pergantis 2006
Study of the Sb content in water sold in 28 countries.	ICP-MS	Origin Sb content Japan 9 to 150 ng L ⁻¹ 16 different Countries 8.9 to 2570 ng L ⁻¹	Shotyk and Krachler 2007
Study of the Sb and others elements content in water bottled in various types of packaging, in 132 brands from 28 countries.	ICP-MS	The Sb concentration in the samples ranged from 0.0001 to 2.57 µg L ⁻¹ .	Krachler and Shotyk 2009
Study of the Sb content in water sold in southwestern USA.	ICP-MS	The Sb concentration present in the samples, stored at 22 °C, varied between 0.095 and 0.521 µg L ⁻¹ . Through mathematical modeling, it was concluded that exposure temperatures of 65 °C is necessary 38 days of contact to exceed the 6 µg L ⁻¹ (maximum contaminant level by USEPA) and exposure temperatures of 85 °C is necessary 1.3 days of exposure.	Westerhoff et al. 2008
Study of the influence of temperature, light and duration of storage on the migration of Sb in sparkling and still mineral water in samples sold in Hungary in PET bottles.	Microwave to digest sample and Sb quantified in ICP-MS	The Sb content in the bottles was 213 ± 35 mg kg ⁻¹ The Sb content in the bottles ranged from 210 to 290 mg kg ⁻¹ The average content in still water was 0.26 ± 0.16 µg L ⁻¹ and in sparkling water it was 0.4 ± 0.22 µg L ⁻¹ . Illumination and increased storage temperature augmented the Sb concentration (reaching 2 ng Sb/ml, at 60 °C for 3 days or at 70 °C for 9 h).	Keresztes et al. 2009
Comparative study between mineral water sold in Europe in glass bottles and PET bottles with different color.	ICP-MS	Comparing the same brands of water, the Sb content in a glass bottle was 0.016 µg L ⁻¹ and in PET bottles it was 0.326 µg L ⁻¹ . Sb migration increases with dark colored bottles as compared to clear bottles.	Reimann et al. 2010
Study of the Sb content in PET bottles sold in Europe and study of the migration of Sb through a mathematical model.	Microwave to digest sample and Sb quantified in ICP-MS	The average Sb concentration value present in PET bottles was 224 ± 32 mg kg ⁻¹ . Through mathematical modeling it was concluded that in the worst case of contact, Sb migration will be lower than 40 µg L ⁻¹ .	Welle and Franz 2010
Development of a new analytical method and a study of the Sb content in bottled water, sold in three regions of Brazil.	Combined technique of fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) and atomic absorption Spectrometry with hydride generation in continuous flow (CF-HGAAS)	The concentration of Sb present in the samples ranged from 0.14 to 0.61 µg L ⁻¹ .	Guerra et al. 2011
Study of the influence of temperature on the migration of Sb in mineral water in a sample sold in Europe in a 1.5 L PET bottle, after 7 days of contact.	ICP-MS	Results in µg L ⁻¹ 2 °C 22 °C 45 °C 60 °C 80 °C Average 0.003 0.012 1.24 2.75 10.9 Maximum 0.023 0.054 1.52 3.32 15.8 Increased storage temperature augmented the Sb concentration.	Reimann et al. 2012
Study of the Sb content in sparkling water, still water and enriched still water, sold in Boston. The still waters were packed in bottles made out of PET, polyethylene (PE), polystyrene (PS) and polycarbonate (PC), while the other types of water were only packed in PET bottles.	ICP-MS	In the samples of sparkling water, the Sb content corresponded to between 55 and 617 ng L ⁻¹ , having increased 15 to 92% after 60 days of contact. In the samples of non-carbonated and enriched water, the Sb content corresponded to between 77 and 1191 ng L ⁻¹ , having increased 22 to 105% after 60 days of contact. In the samples of non carbonated water, the Sb content corresponded to between 0.3 and 473 ng L ⁻¹ , and after 60 days of contact, the Sb content corresponded to between 4 and 634 ng L ⁻¹ .	Andra et al. 2012
Study of the Sb content in water and soft drinks sold in Great Britain and Nigeria and the influence of temperature, reuse and the area of contact.	ICP-MS	The Sb concentration present in all the samples ranged from 0.033 to 6.61 µg L ⁻¹ .	Tukur et al. 2012
Study of the SB concentration in PET bottles and the migration to water simulants, 4% acetic acid and 50% ethanol at temperatures of 25 °C, 40 °C, 55 °C and 70 °C.	Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)	The migration of Sb was found to increase gradually with storage time and temperature and the 4% acetic acid solution presented the highest migration level.	Rungchang et al. 2013

Table 1 (continued)

Samples investigated	Analytical technique	Results for antimony	References
Study on the Sb concentration in a PET bottle and the migration to the simulant distilled water, 3% acetic acid, 10 and 20% ethanol, olive oil and sunflower oil.	Microwave to digest sample and Sb quantified in ICP-MS and HG-AFS	The antimony concentration in PET bottles was between 269 and 276 mg kg ⁻¹ . The 20% ethanol solution presented the highest migration level, 1.3 µg L ⁻¹ after 10 days of contact at 40 °C.	Sánchez-Martínez et al. 2013
Study on the effect of temperature on the migration of PET bottle substances to mineral water, both sparkling and still.	ICP-MS	The antimony concentration was 0.5 µg L ⁻¹ after being stored at 40 °C for 10 days and 3.5 µg L ⁻¹ after being stored at 60 °C for 10 days observing the influence of temperature on the migration of antimony and the Sb concentration was twice as high in sparkling water, evidencing the influence of carbon dioxide in the migration of Sb.	Bach et al. 2013
Study on the Sb concentration in a PET bottle to mineral water and the influence of time and temperature of the migration of the Sb into water.	Microwave to digest sample and Sb quantified in ICP-MS and HG-AFS	The antimony concentration in PET bottles was between 191 and 268 mg kg ⁻¹ . The migration of Sb to drinking water, when stored at temperatures of 40 and 60 °C, is accelerated over time. For samples stored at 4 and 20 °C there were no significant differences in Sb concentration in water over time. The 20% ethanol solution presented the highest migration level, 1.3 µg L ⁻¹ after 10 days of contact at 40 °C.	Carneado et al. 2015
Study on the Sb concentration for 19 brands of mineral water sold in China and the migration of Sb and bisphenol A into mineral water.	ICP-MS	The antimony concentration in PET bottles was between 104 and 166 mg kg ⁻¹ . The average Sb migration after 1, 2, and 4 week storage at 70 °C was 211, 316, and 448 mg L ⁻¹ , respectively.	Fan et al. 2014
Study on the Sb concentration in a PET bottle and the migration of Sb into wine, soft drink and acetic acid simulant.	Graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAAS)	The antimony concentration in PET bottles was between 194 to 323 mg kg ⁻¹ . The media migration of Sb was below the LOD to the different liquids.	Jesus et al. 2016

decontaminated by immersion in a 20% (v/v) nitric acid solution for 12 h, and then rinsed with ultrapure water. All chemical reagents were of analytical grade. Nitric, sulfuric, and acetic acids and hydrogen peroxide, obtained from Merck, were used. The calibration solutions of Sb were prepared from dilutions of the stock solution TraceCERT® containing 1000 mg L⁻¹ of Sb (Fluka, Switzerland). Certified reference materials (CRM) on low-density polyethylene (LDPE) from the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Geel, Belgium), ERM-EC681k and ERM-EC680k, were also used. To our knowledge, there are no CRMs for antimony in PET, and thus, LDPE was considered the most similar material to PET available.

Sample Description

As described in Table 3, 19 samples of soft drinks from eight different manufacturers and with different capacities, packaged in PET bottles, were collected in supermarkets in Campinas—São Paulo, Brazil. Products with a production date no greater than 20 days were chosen, in order to minimize the influence of the time of contact in the specific migration assays.

Determination of Antimony in PET

The digestion of the samples of PET bottles was performed based on the method proposed by Kiyataka et al. (2014, 2015) in a closed system, using HPA-S. Approximately 3 g of each sample (PET bottles) was cut into small pieces (1 cm × 1 cm, approximately) and rinsed with ultrapure water. A 300-mg portion of each sample was then weighed and introduced into a quartz digestion vessel of the HPA-S equipment.

In order to optimize the digestion parameters, three digestion programs and five different reagent mixtures were tested, resulting in seven procedures, as shown in Table 4. For the initial tests, a green PET sample was used. After digestion, each sample was diluted to a final volume of 25 mL with ultrapure water. To determine the procedure for digestion of PET, the absence of opacity, supernatant, and precipitate after the digestion were ascertained. In addition to the visual analysis of the digested material, the concentration of residual carbon was measured by ICP-OES, in order to ascertain the efficiency of the digestion of the samples, using the method described by Gouveia et al. (2001). We used a standard curve in the range 0.1% up to 1.0% m/v C; the source of carbon was glucose and 193.030 nm wavelength was used.

Table 2 Experimental conditions used on ICP-OES equipment

RF power (W): 1300	Main argon flow rate (L min ⁻¹): 15
Torch configuration: axial	Auxiliary argon flow rate (L min ⁻¹): 0.2
Sample flow (mL min ⁻¹): 1.5	Nebulizing flow rate (L min ⁻¹): 0.60
Integration and reading time (s): 10	Wavelength (nm): Sb:217.582

Table 3 Descriptions of the analyzed PET bottles

Samples	Packaging color	Flavor soft drink	Capacity (L)
A	Green	Lemon	2
B	Green	Guarana	3
C	Green	Guarana with tutti-frutti aroma	2
D	Green	Guarana	2
E	Green	Guarana	2
F	Green	Guarana	2
G	Colorless	Orange	2
H	Green	Guarana	2
I	Green	Lemon	2
J	Colorless	Cola	3
K	Green	Guarana	2
L	Green	Apple/grapefruit/orange/lemon	1
M	Green	Guarana	2
N	Green	Lemon	2
O	Colorless	Grape	2
P	Pink	Lemon	1.5
Q	Green	Lemon	2
R	Colorless	Cola	2
S	Green	Guarana	2

Determination of Antimony in Soft Drink

The quantification of antimony in the soft drink was performed at day 0 (the date on which the sample was acquired) and after 180 days of storage at 35 °C ± 3 °C. The soft drink samples were transferred from the PET bottles to polyethylene flasks previously cleaned with 20% nitric acid and maintained for 2 h for degasification in an orbital shaker. After degasification, 5 g

of each soft drink sample was weighed and diluted with 5 g of 20% nitric acid (*v/v*) (FROES et al. 2009).

Migration of Antimony into Simulant (3% Acetic Acid Solution)

The specific migration of Sb into 3% acetic acid solution as food simulant followed the methodology established by norm EN1186-1:2002 (European Committee for Standardization 2002), according to Resolution RDC no. 51/2010 (BRASIL 2010). The packagings were emptied and rinsed with ultrapure water and were kept in contact with a 3% acetic acid solution at 40 °C for 10 days, using a standard ratio of area of material per volume of simulant of 6 dm² kg⁻¹ (total immersion), and, after contact, an assessment of the Sb was performed directly on the simulant by ICP-OES.

Results and Discussion

Antimony in PET

Table 5 presents the results obtained after the digestion procedure assays and the residual carbon content. Procedure 3 (Table 4) was selected for the digestion of the PET samples, as it presented a colorless solution without supernatant and precipitate and carbon content below than 1%. Furthermore, it requires a shorter digestion time and a smaller quantity of sulfuric acid (0.75 mL), compared to the procedures 4, 6, and 7.

The calibration curve was established using Sb aqueous standard solutions, and a linear calibration function was fitted to the calibration data using the method of least squares,

Table 4 Procedures used in the digestion of PET bottles

Procedures	Reagents	Step	Ramp time (min)	Temperature (°C)	Duration (min)
1	3 mL of HNO ₃	1	20	250	10
		2	15	320	200
2	3 mL of HNO ₃ + 1 mL of H ₂ O ₂	1	20	250	10
		2	15	320	200
3	3 mL of HNO ₃ + 0.75 mL of H ₂ SO ₄	1	25	280	15
		2	20	320	180
4	3 mL of HNO ₃ + 1 mL of H ₂ SO ₄	1	25	280	15
		2	20	320	180
5	3 mL of HNO ₃ + 0.5 mL of H ₂ SO ₄	1	25	280	15
		2	20	320	210
6	3 mL of HNO ₃ + 0.75 mL of H ₂ SO ₄	1	25	280	15
		2	20	320	210
7	3 mL of HNO ₃ + 1 mL of H ₂ SO ₄	1	25	280	15
		2	20	320	210

Table 5 Result of PET digestion

Procedure	Aspect	Residual carbon (%)
1	Solution with supernatant and white precipitate	5.5
2	Solution with supernatant and white precipitate	4.9
03	Clear solution and not precipitate	<1.0
4	Clear solution and not precipitate	<1.0
5	Clear solution and not precipitate	2.3
6	Clear solution and not precipitate	<1.0
7	Clear solution and not precipitate	<1.0

calculated using the WinLab32™ software application for each analysis performed. The coefficients of correlation (r) of all the curves were 0.999 or greater in the range 0.1 to 8.0 mg L⁻¹; the analytical curve was prepared in solution of nitric acid 3% (v/v).

In order to determine the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) for Sb in the PET, seven independent readings of the blank were performed. The LOD and LOQ were calculated based on the average (X) and standard deviation (s) of these assessments (LOD = $X + 3.1 s$ and LOQ = $X + 10 s$) according to INMETRO (2011).

The LOD and LOQ for antimony in PET were 60.0 and 138.1 µg L⁻¹, respectively. The LOQ expressed in milligrams per kilogram of PET, assuming a dilution of 83.3 times, was 11.5 mg kg⁻¹.

The accuracy of the method for determining Sb in the PET packaging was evaluated using two certified reference materials (CRMs), ERM-EC681k and ERM-EC680k, as per the procedure described in INMETRO (2011). The results obtained for Sb, in the two CRMs, were within the confidence intervals of the certified reference materials and had a relative difference lower than 10.9% (Table 6). Therefore, the method showed good accuracy.

The precision of the method for analyzing the packaging was evaluated through repeatability, using two CRMs (ERM-EC681k and ERM-EC680k), according to INMETRO (2011). Precision was assessed by comparing the coefficient of

variation (CV) obtained by CRMs with the values calculated by the Horwitz equation (Horwitz 1982). INMETRO (2011) recommends that the CV of the sample should be lower than the value calculated by the Horwitz equation. The antimony concentration obtained for the two certified reference samples showed lower coefficients of variation than those calculated using the Horwitz equation; for the CRM ERM-EC 681 k, the CV was 1.5% and the value calculated by Horwitz equation was 8.0%, and for the CRM ERM-EC 680 k, the CV was 10.4%, and the value calculated by Horwitz equation was 11.1%. Therefore, the method showed adequate precision.

Table 7 shows the results of the total quantification of Sb in the various samples of PET bottles. In the 19 samples of PET bottles studied, the Sb content varied from 272.2 to 640.5 mg kg⁻¹. According to Welle and Franz (2011), the average Sb content of 67 PET bottle samples from Europe was 224 ± 32 mg kg⁻¹. Jesus et al. (2016) analyzed six PET bottle samples from Brazil, and the Sb content varied between 194 and 323 mg kg⁻¹ of Sb.

The results obtained in this study displayed concentrations higher than those observed by the before mentioned authors and six among analyzed samples contained Sb over than 350 mg kg⁻¹, which is the limit recommended by BFR (2011). All samples were of green color, which may indicate that the masterbatch used may be another source of Sb.

Shimamoto et al. (2011) analyzed a PET bottle of water and soft drinks obtained in the region of Campinas using the X-ray fluorescence technique by energy dispersion (EDX-RF) and found concentration of Sb varying between 2.4 and 11 mg kg⁻¹, lower than the values detected in the present study. Besides the differences in the samples, these variations may be explained by the occurrence of interference of the standard used in the calibration curve for the quantification of Sb by the EDX-RF technique.

Migration of Antimony into the Soft Drink and Simulant

The calibration curve was established using Sb aqueous standard solutions. Coefficients of correlation (r) of all the curves were 0.999 or greater in the range 10.0 to 60.0 µg L⁻¹. Sb migration into acetic acid 3% was determined using an

Table 6 Certified values and values obtained and relative error in the measurements of Sb in the reference materials: ERM-EC681k and ERM-EC680k

Reference material	Certified value (mg kg ⁻¹) ^a	Value obtained (mg kg ⁻¹) ^b	Relative difference (%)
ERM-EC681k	99 ± 6	99.6 ± 1.5	0.6
ERM-EC680k	10.1 ± 1.6	11.2 ± 1.2	10.9

The average value plus standard deviation for ten replicate measurements

^a Average ± expanded uncertainty

^b Average ± standard deviation

Table 7 Levels of Sb in the PET bottles in mg kg⁻¹

Samples/packaging color/flavor	Sb (mg kg ⁻¹)
A/green/lemon	640.5 ± 9.5
B/green/guarana	637.7 ± 7.5
C/green/guarana with tutti-frutti aroma	624.3 ± 24.9
D/green/guarana	620.9 ± 10.3
E/green/guarana	605.5 ± 3.1
F/green/guarana	561.4 ± 2.3
G/colorless/orange	317.2 ± 14.9
H/green/guarana	315.0 ± 13.7
I/green/lemon	311.3 ± 2.1
J/colorless/cola	308.8 ± 5.5
K/green/guarana	308.4 ± 2.9
L/green/apple/grapefruit and orange and lemon	301.8 ± 0.7
M/green/guarana	300.4 ± 0.1
N/green/lemon	294.2 ± 0.0
O/colorless/grape	283.0 ± 9.7
P/pink/lemon	279.4 ± 5.7
Q/green/lemon	275.6 ± 0.1
R/colorless/cola	273.7 ± 0.5
S/green/guarana	272.2 ± 0.9

The average value plus standard deviation for two replicate measurements

Average ± standard deviation

analytical curve prepared in solution of acetic acid 3%, and the quantification of Sb in soft drinks was assayed using an analytical curve prepared in solution of nitric acid 3% (v/v).

LOD and LOQ for migration of antimony into solution of acetic acid 3% were 9.0 and 23.5 µg L⁻¹, respectively. They were calculated based on the average (X) and standard deviation (s) of these assessments (LOD = X + 3.1 s and LOQ = X + 10 s) according to INMETRO (2011).

For the determination of Sb migrating into the soft drink, the LOQ was obtained from the value of the first point of the analytical curve (10 µg L⁻¹) multiplied by the dilution of sample factor (2), resulting in an LOQ of 20 µg L⁻¹ (INMETRO 2011).

The LOQ determined in this study, both for the specific migration of Sb to the solution of 3% acetic acid and to the soft drink, were higher than those in some of the studies already published (Shotyk et al. 2006; Welle and Franz 2011; Guerra et al. 2011). However, they met the proposed objectives as they were lower than the limit of 40 µg kg⁻¹ established by European Regulation 10/2011 (EC 2011) and Brazilian Resolution 17/2008 (BRASIL 2008).

A recovery study by adding three standard concentrations to the solution of 3% acetic acid and to the cola-flavored soft drink was also performed before the ICP OES analyses, aiming to the evaluation of the method accuracy (AOAC

Table 8 Recovery of Sb in soft drink and in 3% acetic acid solution

Added concentration (µg L ⁻¹)	Recovery in softy drink (%) ^a	Recovery in 3% acetic acid (%) ^a
30	100.5 ± 4.1	101.4 ± 3.6
40	97.2 ± 0.4	96.6 ± 4.1
50	96.1 ± 1.5	101.0 ± 0.8

The average value plus standard deviation for three replicate measurements

^a Average ± standard deviation

2013). According to AOAC International (2013), for a concentration of 10 µg kg⁻¹ of analyte, there is an acceptable variation range between 70 and 125%. Therefore, the method utilized was acceptable, given that the recovery of the Sb in the soft drink and 3% acetic acid varied from 96.1 to 101.4% (Table 8).

For all samples evaluated, the concentrations of Sb on day 0 were below the LOQ. After 180 days of storage at 35 °C, no migration from the PET bottles into soft drinks above the LOQ was detected. Therefore, the Sb present in all analyzed PET bottles did not migrate into the soft drinks.

The results obtained in the study of the Sb migration into 3% acetic acid solution were below than the LOQ (23.5 µg L⁻¹). In this way, it can be seen that, despite the presence of Sb in the packaging studied, migration did not occur above the LOQ for the solution of 3% acetic acid after 10 days of contact at 40 °C. These results are in agreement with the studies reported by several authors, shown in Table 1, which shows Sb migration to water, juice, and soft drink below 20 µg L⁻¹.

According to ABIPET (2013), 57.1% of materials manufactured using PET resin in Brazil are recycled. Given that in 2011, consumption in the country of PET packaging for water, soft drinks, and edible oils was 515,000 kg and the average concentration of Sb in the 19 samples studied was 396.4 mg kg⁻¹, it can be estimated that approximately 87,579 kg of antimony from PET packaging are disposed every year in Brazil, and this could lead to environmental damage.

Conclusions

The method of PET packaging decomposition in a closed high pressure system (HPA) and quantification by ICP OES was duly validated and seen to be adequate for the determination of Sb. This enabled the quantification of the element by a simple, relatively inexpensive method in comparison with the ICP-MS. All of the packaging analyzed presented Sb content above the LOQ and several samples presented high quantities of the element. This may be explained by the use of the antimony trioxide catalyst in the manufacture process of the samples studied. All the samples complied with the limit of

specific migration for Sb established by both Brazilian and European legislation for food contact materials. Migration of Sb into soft drinks was found below the quantification limit of the used method. As its limit of quantification is quite inferior to the Sb specific migration maximum limit established by the legislation, there is no risk for the consumers. On the other hand, considering the quantity of Sb present in PET packaging, it is possible that environmental damage ensues if these packages are not adequately recycled or are disposed of in the environment.

Acknowledgements The authors are grateful to the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for the financial support for this research (processes 2007/08211-0).

Compliance with Ethical Standards

Funding This study was funded by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (grant number 2007/08211-0).

Conflict of Interest Paulo Henrique M. Kiyataka declares that he has no conflict of interest. Silvia T. Dantas declares that she has no conflict of interest. Aline Cristina Albino declares that she has no conflict of interest. Juliana Azevedo Lima Pallone declares that she has no conflict of interest.

Ethical Approval This article does not contain any studies with human participants or animals performed by any of the authors.

Informed Consent Informed consent was obtained from all individual participants included in the study.

References

- Altunay N, Gürkan R, Yildirim E (2016) A new ultrasound assisted-cloud point extraction method for the determination of trace levels of tin and antimony in food and beverages by flame atomic absorption spectrometry. *Food Anal Methods* 9:2960–2971
- Andra SS, Makris KC, Shime JP, Lu C (2012) Co-leaching of brominated compounds and antimony from bottled water. *Environ Int* 38:45–53
- AOAC (2013) Appendix K: Guidelines for dietary supplements and botanicals, < http://www.aoac.org/app_k.pdf >/ (Accessed 07 July 2016)
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET (ABIPET) (2013) Indústria do PET no Brasil: mercado, perspectivas, reciclagem. São Paulo: ABIPET, [s.d]. 20 p. . < <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=36> >/ (Accessed: 11 July 2016)
- Bach C, Dauchy X, Chagnon MC, Etienne S (2012) Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed. *Water Res* 46:571–583
- Bach C, Dauchy D, Severin I, Munoz JF, Etienne S, Chagnon MC (2013) Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: chemical analysis and potential toxicity. *Food Chem* 139:672–680
- Batista E, Pessoa AGG, Guerra MBB, Miranda K, Pereira-filho ER (2013) Fast sequential determination of As and Sb, Bi and Pb by continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. *Food Anal Methods* 6:1212–1222
- BfR. Recommendation of the Federal Institute of Risk Assessment (BfR) (2011) XVII. Poly(terephthalic acid diol esters), January, 2014. <http://bfr.zadi.de/kse/faces/DBEmpfchlung_en.jsp/> (accessed 07 Aug 2016)
- BRASIL (2008) Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 mar. 2008*
- BRASIL (2010) Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC n. 52 de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 22 dez. 2010*
- Cadore S, Matoso E, Santos MC (2008) A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. *Quím Nov.* 31(6):1533–1542
- Cameado S, Hernández-Nataren E, López-Sánchez JF, Sahuquillo A (2015) Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. *Food Chem* 166:544–550
- EC (2011) Commission regulation (EU) no 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Official Journal of the European Union*, 12–89
- Environmental Protection Agency (2009) National primary drinking water regulations: drinking water regulations for aircraft public water systems
- European committee for standardization (2002) EN 1186–1: materials and articles in contact with foodstuffs. Plastics. Part 1: guide to the selection of conditions and test methods for overall migration. Brussels
- Fan YY, Zheng JL, Ren JH, Luo J, Cui X, Ma LQ (2014) Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. *Environ Pollut* 192:113–120
- Fordham PJ, Gramshaw JW, Crews HM, Castle L (1995) Element residues in food contact plastics and their migration into food simulants, measured by inductively-coupled plasma-mass spectrometry. *Food Addit Contam* 12:651–669
- Froes RES, Neto WB, Naveira RLP, Silva NC, Nascentes CC, Silva JBB (2009) Exploratory analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) applied in the determination of metals in soft drinks. *Microchem J* 92(1):68–72
- Garcia EEC, Sarantópoulos CIGL, Coltro L (2008) Materiais plásticos para embalagens rígidas. In: Oliveira LM, Queiroz GC (eds) *Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade*. ITAL/CETEA. cap. 1, Campinas, pp 15–58
- Gouveia ST, Silva FV, Costa LM, Nogueira ARA, Nóbrega JA (2001) Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. *Anal Chim Acta* 445(2):269–275
- Guerra MBB, Carapelli R, Miranda K, Nogueira ARA, Pereira-Filho ER (2011) Determination of As and Sb in mineral waters by fast sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal Methods*, Mass 3:599–605
- Hansen HR, Pergantis SA (2006) Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers. *J Anal At Spectrom* 21:731–733
- Horwitz W (1982) Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. *Anal Chem* 54:67–76
- INMETRO (2011) Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, DOQ-CGCRE-008, Rev. 4:1–20

- Japan External Trade Organisation (JETRO) (2011) Specification and standards for food, food additives etc. under the food sanitation act (abstracts) 2010, April 2011. JETRO Available from: http://www.jetro.go.jp/ext_images/en/reports/regulations/pdf/foodext2010e.pdf
- Jesus A, Dessuy MB, Huber CS, Zmozinski AV, Duarte AT, Vale MGR, Andrade JB (2016) Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. *Microchem J* 124:222–227
- Kecsesztes S, Tatár E, Mihucz VG, Virág I, Majdik C, Záray G (2009) Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. *Sci Total Environ* 407:4731–4735
- Kiyataka PHM, Dantas ST, Pallone JAL (2014) Method for assessing lead, cadmium, mercury and arsenic in high-density polyethylene packaging and study of the migration into yoghurt and simulant. *Food Addit Contam* 31(1):156–163
- Kiyataka PHM, Dantas ST, Pallone JAL (2015) Method for analysis and study of migration of lead, cadmium, mercury and arsenic from polypropylene packaging into ice cream and simulant. *Food Anal Methods* 08(9):2331–2338
- Krachler M, Shoty W (2009) Trace and ultratrace metals in bottled waters: survey of sources worldwide and comparison with refillable metal bottles. *Sci Total Environ* 407:1089–1096
- National Association for PET Container Resources (2013) Report on postconsumer PET container recycling activity in 2013. NAPCOR, Sonoma APR, 2014, 11 p. [cited 2015 Sep 24]. http://www.napcor.com/pdf/NAPCOR_2013RateReport-FINAL.pdf (Accessed: 08.12.16)
- Reimann C, Birke M, Filzmoser P (2010) Bottled drinking water: water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification. *Appl Geochem* 25:1030–1046
- Reimann C, Birke M, Filzmoser P (2012) Temperature-dependent leaching of chemical elements from mineral water bottle materials. *Appl Geochem* 27:1492–1498
- Romão W, Franco MF, Corilo YE, Eberlin MN, Spinacé MAS, De Paoli M (2009) Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polym Degrad Stab* 94:1849–1859
- Rungchang S, Numthum S, Qiu X, Li Y, Satake T (2013) Diffusion coefficient of antimony leaching from polyethylene terephthalate bottles into beverages. *J Food Eng* 115:322–329
- Sánchez-Martínez M, Pérez-Corona T, Cámara C, Madrid Y (2013) Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants. *Food Chem* 141:816–822
- Shimamoto GG, Kazitoris B, Lima L, Abreu N, Salvador V, Bueno MI, Castro EV, Filho EAS, Romão W (2011) Quantificação de antimônio em garrafas de politereftalato de etileno (PET) brasileiras por fluorescência de raios-X e avaliação quimiométrica para verificar a presença de pet reciclado através do teor de ferro. *Quím Nov* 34(8):1389–1393
- Shoty W, Krachler M (2007) Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage. *Environ Sci Technol* 41:1560–1563
- Shoty W, Krachler M, Chen B (2006) Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. *J Environ Monit* 8:288–292
- Swift D (2014) 2015: a time for change. In: LAPET Conference, 12., 2014, Mexico City. Proceedings. Singapore: Centre for Management Technology
- Thiele UK (2004) The current status of catalysis and catalyst development for the industrial process of poly(ethylene terephthalate) polycondensation. *Chem Fiber Int* 54:162–163
- Tukur A, Sharp L, Stern B, Tizaoui C, Benkreira H (2012) PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: the case of British and Nigerian bottles. *J Environ Monit* 14:1237–1247
- Welle F, Franz R (2011) Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modeling compared with literature data. *Food Addit Contam* 28:115–126
- Westerhoff P, Prapaipong P, Shock E, Hillaireau A (2008) Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Res* 42:551–555
- White RT Jr, Kettisch P, Kainrath P (1998) The high pressure asher: a high-performance sample decomposition system as an alternative to microwave-assisted digestion. *At Spectrosc* 19(6):187–192



ERRATUM

Erratum to: Antimony Assessment in PET Bottles for Soft Drink

Paulo Henrique M. Kiyataka¹ · Silvia T. Dantas¹ · Aline Cristina Albino¹ ·
Juliana Azevedo Lima Pallone²

Published online: 31 August 2017
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Erratum to: Food Anal. Methods
DOI 10.1007/s12161-017-0951-x

The original version of this article unfortunately contained mistakes. Section “Introduction”, fourth paragraph should read: In Brazil, RDC Resolution 17/2008 (BRASIL 2008), published by ANVISA, the National Health Surveillance Agency, establishes a positive list of additives for plastic materials intended for the production of packaging and equipment that comes into contact with food and has authorized the use of antimony trioxide in the manufacture of PET resin. It has fixed a specific migration limit for antimony in packaging of $40 \mu\text{g kg}^{-1}$, which is the same limit established by the EU regulation EC 10/2011 (EU 2011), while in Japan, the Japan External Trade Organization has established a limit of $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (JETRO 2011). The Food and Drug Administration (FDA) has not specified a migration limit for antimony from PET packaging materials (Welle and Franz 2011). The original article was corrected.

The online version of the original article can be found at <http://dx.doi.org/10.1007/s12161-017-0951-x>

✉ Paulo Henrique M. Kiyataka
paulok@ital.sp.gov.br

¹ Centro de Tecnologia de Embalagem, Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, Campinas, SP 13070-178, Brazil

² Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, Campinas, SP 13083-862, Brazil

CAPÍTULO 3

Migração de Antimônio em Água Mineral por GH-ICP OES: comparação entre condições de ensaios propostos pelo Brasil e União Europeia

Paulo Henrique M. Kiyataka¹ e Juliana Azevedo Lima Pallone¹

¹ Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos,
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13083-862, Campinas, SP, Brasil

Este artigo será submetido na Food Additives and Contaminants: Part A

RESUMO

O objetivo do trabalho foi avaliar o teor de antimônio (Sb) presente em embalagens de polietileno tereftalato (PET) utilizada para água mineral e a migração de Sb, conforme as condições estabelecidas pela Anvisa (Brasil) e União Europeia. Foram utilizadas dezenove amostras comerciais de água mineral, coletadas no mercado de Campinas, SP. Para determinar o teor de total de Sb, as embalagens foram mineralizadas em um digestor de alta pressão (HPA) e a concentração de Sb foi quantificada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). O estudo da migração de Sb da garrafa para a água mineral foi realizado nas condições de contato a 40 °C por 10 dias, conforme estabelece a Resolução RDC nº51/10 da Anvisa e 60 °C por 10 dias conforme O Regulamento europeu 10/2011. O teor de Sb migrado para a água mineral foi determinado diretamente na solução, após pré redução com L- cisteína, utilizando um ICP OES acoplado com um gerador de hidreto. Os resultados obtidos mostraram que todas as embalagens avaliadas apresentaram níveis de antimônio que variaram de 173,4 mg kg⁻¹ a 253,2 mg kg⁻¹. A migração específica desses elementos para a água mineral após 10 dias a 40 °C de contato foi inferior ao limite de quantificação (LOQ) de 1 µg kg⁻¹ e após o contato a 60 °C por 10 dias o valor variou de 1,59 a 4,42 µg L⁻¹, para 11 amostras e 8 amostras apresentaram migração abaixo do LOQ. Os resultados de migração de Sb para a água mineral ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela Anvisa e União Europeia, 5 µg L⁻¹.

Palavras-chave: embalagem; água mineral; PET; antimônio; gerador de hidreto; ICP OES

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o quarto mercado consumidor de água mineral do mundo, considerando as águas minerais comercializadas em embalagens de até 10 litros. Em 2016 o volume vendido foi de 7044 milhões de litros e uma estimativa de consumo de 10335 milhões de litros para 2020. Neste mercado que movimentou cerca de 3174 milhões de dólares em 2016, somente no Brasil, a embalagem é de extrema importância para a conservação e distribuição da bebida (Datamark, 2017).

Em 2016, para as embalagens de água mineral de até 510 mililitros, aproximadamente 86 % das águas comercializadas no Brasil foram vendidas em embalagem PET, 11,0% em copos de polipropileno e 3,1% em garrafas de vidro. Para este mercado, foram consumidas cerca de 99878 toneladas de resina PET e para 2020 a estimativa é de 146538 toneladas (Datamark, 2017).

Para fabricação de resina PET é utilizado o trióxido de antimônio (Sb_2O_3) como catalisador na etapa de poli condensação (Romão et al., 2009; Thiele, 2001; Carneado, 2015). O processo de fabricação do PET não é capaz de recuperar 100% do catalisador e um residual de antimônio fica retido na resina. A Alemanha é o único país que possui um limite estabelecido para Sb na embalagem PET, 350 mg kg^{-1} (BfR, 2011). Alguns estudos sobre a avaliação da concentração total de Sb em garrafas PET de diferentes países já foram conduzidos e apresentaram variação nos valores relatados, conforme apresentado na Tabela 1, que também mostra a técnica analítica empregada.

Tabela 1. Concentração de antimônio determinado em garrafa PET para água mineral.

Sb (mg kg⁻¹)	Técnica Analítica	País	Referência
210 mg kg ⁻¹ a 290 mg kg ⁻¹ (n=10)	ICP-MS ⁽¹⁾	Hungria	Keresztes et al., 2009
178 mg kg ⁻¹ a 287 mg kg ⁻¹ (n=14)	ICP-MS ⁽¹⁾	Nigéria	Tukur et al., 2012
195 mg kg ⁻¹ a 242 mg kg ⁻¹ (n=18)	ICP-MS ⁽¹⁾	Inglaterra	
104 mg kg ⁻¹ a 166 mg kg ⁻¹ (n=16)	ICP-MS ⁽²⁾	China	Fan et al., 2014
191 mg kg ⁻¹ a 268 mg kg ⁻¹ (n=3)	Espectrometria de Fluorescência atômica com gerador de hidreto (HG-AFS) ⁽¹⁾	Espanha	Carneado et al., 2015
224 ± 32 mg kg ⁻¹ (n=67)	ICP-MS ⁽¹⁾	Países da Europa	Welle e Franz, 2012
73,6 mg kg ⁻¹ a 111,3 mg kg ⁻¹ ¹ (n=12)	Espectrometria de Fluorescência atômica (AFS) ⁽¹⁾	México	Chapa- Martinez et al., 2016
194 mg kg ⁻¹ a 323 mg kg ⁻¹ (n=12)	Espectrometria de Absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) ⁽³⁾	Brasil	Jesus et al. , 2016

(1) Mineralização da amostra em forno micro-ondas

(2) Mineralização da amostra em chapa de aquecimento

(3) Introdução direta da amostra no forno de grafite

O trióxido de antimônio (Sb₂O₃) está na lista dos poluentes prioritários da USEPA (“United States Environmental Protection Agency”) e da União Europeia (Hansen e Pergantis, 2006). O consumo constante de água com alto nível de Sb pode aumentar o nível de colesterol e também a diminuição de açúcar no sangue. O Sb₂O₃ é classificado como possível carcinogênico humano pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) (ATSDR, 2017).

Sendo assim, para assegurar que existe o controle necessário sobre qualquer substância que possa ser transferida da embalagem ao alimento acondicionado, foram elaboradas e estabelecidas legislações sobre materiais de embalagem, destinadas ao contato com alimentos.

A base dessas regulamentações está na restrição ao uso de substâncias potencialmente tóxicas na composição do material e no controle da migração. Tais restrições normalmente são feitas através de listas positivas, com as substâncias que podem ser empregadas na formulação do material para contato com alimentos e na definição de um limite de migração total. Quando necessário, com base em dados sobre a toxicidade de determinadas substâncias, restrições específicas como limite de migração específica ou limite de composição da substância no material de embalagem são estabelecidos. Também é comum na legislação a definição de restrições de uso, quando a substância é aprovada para contato com apenas algumas classes de alimentos (Padula, 2010; Padula, 2006).

No Brasil, a Resolução RDC nº17/2008 (Brasil, 2008), publicada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), estabelece uma lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. A Resolução autoriza o uso do trióxido de antimônio na fabricação de resina PET e estabelece um limite de migração específica de antimônio (Sb) de $40 \mu\text{g L}^{-1}$, para todos os alimentos e bebidas, exceto para a água mineral, cujo limite é de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ definido pela Resolução RDC nº 274/2005 (Brasil, 2005). O mesmo limite é estabelecido na Diretiva Europeia 10/2011 (Comissão, 2011), porém, para outros países o limite permitido para Sb em água mineral varia, conforme os dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Limite de Sb em água mineral em diversos países.

País/Região	Limite Máximo de Sb permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referências
WHO	20	WHO, 2003
Brasil	5	Brasil, 2005
União Europeia	5	Conselho da União Europeia, 1998
Estados Unidos	6	USEPA, 2018
China	5	Standardization Administration of China, 2006
Japão	2	Jo et al., 2017
India	5	Bureau of Indian Standards, 2005
Quatar	5	Al-Otoum et al., 2017
Canadá	6	Government of Canada, 2017
Israel	6	Israel, 2013
Malásia	5	Malaysia, 2010
Coréia do Sul	15	Jo et al., 2017

Os métodos analíticos para verificar a adequação da embalagem PET em relação à migração específica de antimônio, prevê o contato da embalagem com o simulante aquoso, água, por 10 dias. A temperatura empregada nos ensaios pode variar. No Brasil, a Resolução RDC nº 17/08, estabelece a temperatura de 40 °C e no regulamento europeu, a Diretiva 10/2011, estabelece a temperatura de 60 °C.

Para garantir a qualidade analítica na quantificação de Sb em água mineral é imprescindível utilizar uma técnica que tenha exatidão e precisão adequados e limites de detecção e quantificação, abaixo do limite máximo permitido de Sb pelos diversos países. As técnicas mais amplamente aplicadas para determinação de Sb em água são a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) ou com geração de hidreto (HG-AAS), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de fluorescência atômica com gerador de hidreto (HG-AFS), espectrometria de absorção atômica sequencial rápida

com atomização em chama (FS-FAAS) (Guerra et al., 2011; Tukur, 2012; Bach, 2013; Jesus et al., 2016)

O uso da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para quantificação de Sb em água, em concentração abaixo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ é uma possibilidade quando se realiza a geração do hidreto de antimônio (Takase et al., 2002; Long et al., 2012; Pohl P. e Jamroz P, 2011). A geração de hidreto aumenta a seletividade e a sensibilidade, pois quase 100% do analito é transportado até o plasma e as etapas de atomização e excitação dos elementos são mais eficientes, pois gastam menos energia nos processos de dessolvatação e vaporização, pelo fato do analito estar na forma gasosa (Takase, et al., 2002). Tanto antimônio pentavalente (Sb^{+5}) quando o antimônio trivalente (Sb^{+3}) formam hidreto, porém a cinética de reação do Sb^{+5} é mais lenta, por isso todos os íons de Sb precisam estar na forma trivalente para reagir com o agente redutor. Para garantir esta condição, há a necessidade de fazer uma reação de pré redução, utilizando um agente redutor. Para esse fim L-Cisteína, a tiouréia ou iodeto de potássio com ácido ascórbico são os mais utilizados (Feng et al., 1999; Takase et al., 2002; Long et al., 2012; Andrade et al., 2017).

Este estudo objetivou quantificar o teor de antimônio presente na garrafa PET e em ensaios de migração para água mineral comercializado no Brasil; validar o método de quantificação de Sb em água mineral com a utilização de ICP OES com gerador de hidreto e avaliar a migração desse elemento para a água mineral acondicionada utilizando as condições de tempo e temperatura estabelecidas pela Anvisa e pelo regulamento europeu.

2 MATERIAL E MÉTODO

2.1 Amostras

Foram adquiridas no comércio de Campinas - SP, 19 amostras de água mineral acondicionadas em garrafas de politereftalato de etileno (PET) com volumes entre 300 e 510 mL, descritas na Tabela 3. Os produtos foram escolhidos com data de produção de no máximo 25 dias, de forma a minimizar a influência do tempo de contato nos ensaios de avaliação de migração específica, de diferentes fabricantes do país.

Tabela 3. Descrição das amostras de água armazenadas em garrafas PET.

Amostra	Fabricante	Cor da garrafa	Capacidade Volumétrica (mL)
1	X	Verde	300
2	Y	Incolor	510
3	Z	Incolor	500
4	K	Incolor	510
5	L	Incolor	510
6	M	Incolor	500
7	N	Incolor	510
8	O	Incolor	510
9	P	Incolor	510
10	M	Incolor	350
11	M	Incolor	500
12	Q	azul escuro	510
13	R	Incolor	510
14	Q	azul escuro	510
15	S	Incolor	500
16	T	azul	500
17	U	incolor	500
18	V	azul escuro	510
19	W	azul claro	510

Para todas as amostras foi avaliada a concentração total de Sb na embalagem PET.

Para cada amostra (marca) de água mineral foram adquiridas 9 unidades do mesmo lote, sendo três unidades utilizadas na quantificação do teor inicial de antimônio na água. Três outras embalagens foram acondicionadas a 40 °C por 10 dias, conforme tempo e temperatura estabelecida pela Resolução RDC nº51/2010 (Brasil, 2010), equivalente ao contato prolongado a temperaturas de até 40 °C por período superior a 24 horas. Outras três unidades ficaram estocadas em uma condição que cobre a armazenagem prolongada a temperatura superior a 6 meses até temperatura ambiente, 60 °C por 10 dias, conforme estabelecido pelo Regulamento europeu 10/2011 (Comissão, 2011).

Para a validação do método de quantificação de Sb em água mineral foi utilizada uma amostra de água mineral, acondicionada em embalagem PET de 510 mL.

2.2 Reagentes e instrumentos

Foram utilizados ácido clorídrico (HCl) 37% (m/m) e hidróxido de sódio de grau analítico, procedentes da Merck, borohidreto de sódio de grau analítico da marca Vetec e cloridrato de L-cisteína monohidratada P.A da marca Synth. As soluções foram preparadas com água deionizada com resistividade de 18,2 MΩ. cm, purificada em sistema Milli-Q da Millipore.

As soluções de Sb para a construção da curva de calibração, no ICP OES foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque TraCert, contendo 1000 mg L⁻¹, da Fluka Analytical.

As vidrarias e frascos utilizados foram previamente descontaminadas em solução de HNO₃ 20% (v/v), deixando-os em contato com a solução do ácido por no mínimo 12 horas. Após esse período foram lavados com água purificada em sistema Elix da Millipore.

Todas as determinações das concentrações de antimônio foram realizadas utilizando-se um ICP OES modelo Optima 2000DV, da Perkin Elmer (Shelton, CT,USA). Para a quantificação de Sb na garrafa foi utilizado o nebulizador miramist com câmara ciclônica e para as análises de Sb nas águas minerais foi acoplado ao ICP um sistema de gerador de hidreto. Os parâmetros utilizados para a operação do ICP se encontram na Tabela 4. Todo o sistema foi controlado pelo software WinLab32™ da Perkin Elmer.

Tabela 4. Condições experimentais utilizadas no equipamento ICP OES.

Potência do plasma: 1500 W ^a e 1300 W ^b	Fluxo de argônio auxiliar: 0,2 L min ⁻¹ ^{ab}
Altura de observação: 15 mm ^{ab}	Fluxo do nebulizador: 0,60 mL min ⁻¹ ^{ab}
Configuração da vista: axial ^{ab}	Comprimento de onda: Sb 217.582 ^{ab}
Fluxo de argônio principal: 17 L min ⁻¹ ^a e 15 L min ⁻¹ ^b	

a: Condições do ICP OES com gerador de hidreto

b: Condições do ICP OES com nebulizador miramist

2.3 Quantificação de Sb em embalagem de PET

O teor total de Sb nas amostras de PET foi determinado conforme método proposto e validado por Kiyataka et al. (2018), no qual 300 mg de amostra de PET foi mineralizada em um digestor de alta pressão (HPA) utilizando 3mL of HNO₃ e 0,75 mL of H₂SO₄, a mistura foi aquecida a 280 °C e mantida por 15 minutos, após este tempo a mistura foi aquecida a 320 °C e se manteve por 180 minutos. A amostra foi diluída para 25 mL como água deionizada e a quantificação de Sb foi realizada no ICP OES.

2.4 Pré redução de Sb para geração de hidreto e estudo da migração de Sb em água mineral acondicionada em garrafa PET

O uso de L-Cisteína na redução de antimônio pentavalente para antimônio trivalente em condições ácidas e bem descrita na literatura (Feng et al., 1999; Sánchez-Martinez et al., 2013; Long et al., 2012; Andrade et al., 2017). Em 10 mL de amostra, foram adicionado 1 mL de ácido clorídrico concentrado e 1 mL de L-cisteína a 18% (m/v). Posteriormente, a mistura foi aquecida a temperatura superior a 90 °C por 15 minutos. Após o resfriamento da amostra, o teor de antimônio foi quantificado diretamente no ICP OES com gerador de hidreto, utilizando como agente redutor uma solução de borohidreto de sódio (1%) em meio alcalino.

O estudo da migração do antimônio teve como base as condições de tempo e temperatura estabelecidos pela Resolução da Anvisa, RDC nº 51/2010 (Brasil, 2010) e nas condições de ensaio de migração do regulamento europeu definidos pelo Regulamento europeu 10/2011 (Comissão, 2011).

2.5 Parâmetros de Validação para Quantificação de Sb em Água Mineral

Os parâmetros de validação avaliados foram linearidade, limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), exatidão e precisão, conforme INMETRO (2018)

A linearidade da curva analítica foi verificada utilizando o software (WinLab32™) do equipamento ICP OES, na faixa de concentração de 1,0 µg L⁻¹ a 15 µg L⁻¹.

Para determinar o limite de detecção foram realizadas 7 leituras do branco analítico, composto por 10 mL de água, 1 mL de ácido clorídrico concentrado e 1 mL de L-cisteína 18%. O limite de detecção foi calculado pela Equação 1 (INMETRO, 2018).

$$\text{LOD} = X + t.s \quad (1)$$

X = média dos valores dos brancos da amostra

t = valor de t student unilateral, para 99% de confiança.

S = desvio padrão dos brancos da amostra.

INMETRO (2018) estabelece que o LOD obtido pela Equação 1 deve ser confirmado por meio da análise de amostras independentes no mesmo nível de concentração. A confirmação do LOD foi confirmada utilizando duas concentrações próximas ao LOD obtido.

Segundo o INMETRO (2018), para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o limite de quantificação como a concentração mais baixa da curva analítica.

A exatidão do método para determinação de Sb em água mineral foi verificada realizando ensaios de recuperação em três concentrações (2,5, 5,0 e 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) e calculada conforme a Equação 2 (INMETRO, 2018).

$$\text{Recuperação (\%)} = (C1-C2) * 100/C3 \quad (2)$$

Onde:

C1: concentração do analito na amostra fortificada.

C2: concentração do analito na amostra não fortificada.

C3: concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

A precisão do método para a quantificação de Sb foi avaliada através da repetibilidade, fortificando, com três concentrações diferentes (2,5, 5,0 e 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) uma amostra de água obtida pelo milli-Q, com concentração inferior ao LOD e uma amostra de água mineral, com concentração superior ao LOQ. A partir dos resultados, foi calculado o desvio padrão amostral e a repetibilidade foi expressa como coeficiente de variação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sb em garrafas PET

Os resultados obtidos para a concentração de antimônio em garrafas PET, são apresentados na **Tabela 5**. Também foi calculado o teor máximo de Sb que pode migrar para a água, caso todo Sb presente na garrafa migrasse para a bebida. Para isto o teor total de Sb foi multiplicado pelo peso da garrafa e dividido pelo volume de água descrita no rótulo da embalagem.

Tabela 5. Teor total de Sb presente na garrafa PET em mg kg^{-1} e teor máximo possível de migração Sb para a água ⁽¹⁾.

Amostra	Teor total de Sb ⁽²⁾ (mg kg^{-1})	Teor máximo possível de migração de Sb (mg L^{-1})
A1	252,8±13,4	11,7
A2	253,2±14,1	7,0
A3	201,5±7,5	6,0
A4	218,2±6,4	6,5
A5	219,8±20,5	5,2
A6	210,8±2,2	5,1
A7	228,1±27,6	6,1
A8	215,6±42,4	6,5
A9	221,2±11,4	5,2
A10	182,2±7,7	8,2
A11	236,3±3,2	5,7
A12	173,4±0,8	5,3
A13	251,7±1,3	10,2
A14	236,3±2,2	6,3
A15	233,8±6,3	7,3
A16	232,5±3,3	7,1
A17	236,2±6,3	13,7
A18	235,6±8,8	10,2
A19	211,4±6,7	6,6

⁽¹⁾ Resultados de duas determinações

⁽²⁾ Média ± desvio padrão

O teor total de Sb presente nas garrafas analisadas variou de 173,4 mg kg⁻¹ a 253,2 mg kg⁻¹. Estes valores são similares a outros já relatados em estudos publicados conforme a Tabela 1. Nos estudos os autores utilizaram diferentes técnicas analíticas, com destaque para o ICP-MS. Considerando que 100% do Sb migrasse para a água, a máxima concentração esperada para Sb em água mineral seria de 5,1 mg L⁻¹ a 11,7 mg L⁻¹, aproximadamente 1000 a 2300 vezes superior ao limite estabelecido de Sb para água mineral. Todas as amostras avaliadas atenderiam o limite de Sb total em PET de 350 mg kg⁻¹, estabelecido pela Alemanha (Bfr, 2011).

3.2 Parâmetros de Validação para Determinação de Sb em Água Mineral

A linearidade da curva padrão foi verificada através do coeficiente de correlação (r) da curva e apresentou uma correlação superior a 0,999 no intervalo de 1,0 µg L⁻¹ a 15,0 µg L⁻¹.

O limite de detecção (LOD) calculado pela Equação 1 foi de 0,52 µg L⁻¹ (média = 0,15, desvio padrão=0,12 e $t_6 = 3,143$, análise em 7 amostras). O LOD foi verificado após a leitura de 7 repetições de uma amostra de água ultrapurificada (obtida em sistema milli-q) fortificada com Sb nas concentrações de 0,5 µg L⁻¹ e 0,6 µg L⁻¹. Para todas as repetições foi detectada a presença de Sb, para a amostra fortificada com 0,5 µg L⁻¹, os resultados ficaram entre 0,46 µg L⁻¹ a 0,61 µg L⁻¹ e para a amostra fortificada com 0,6 µg L⁻¹, os resultados ficaram entre 0,59 µg L⁻¹ a 0,75 µg L⁻¹. Portanto, o LOD do método (0,52 µg L⁻¹) é possível detectar a presença de antimônio.

Segundo o INMETRO (2018), para quantificação em nível de traços, é recomendado adotar o limite de quantificação como a concentração mais baixa da curva analítica, por isso foi adotado como limite de quantificação o menor ponto da curva analítica, 1,0 µg L⁻¹. Foram analisadas nove soluções com concentração de 1,0 µg L⁻¹, e o resultado médio obtido foi de 1,03 µg L⁻¹, desvio padrão de 0,06 µg L⁻¹. Portanto, o método permite quantificar Sb em água mineral em concentração permitida pela legislação brasileira. Sanchez-Martinez et al., 2013, relatou um LOD e LOQ de 0,003 µg L⁻¹ e 0,010 µg L⁻¹, respectivamente, utilizando ICP-MS e um LOD de 0,112 µg L⁻¹ e um LOQ de 0,375 µg L⁻¹ utilizando HG-AFS.

A recuperação foi determinada adicionando três concentrações do padrão de antimônio em uma amostra de água mineral com concentração de $2,89 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados e as concentrações adicionadas estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Resultado do teste de recuperação⁽¹⁾.

Concentração adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,5	5,0	15,0
Recuperação (%)	89,4±3,1	96,1±3,8	96,1±2,3

(1) Média de 7 determinações \pm desvio padrão

Segundo o Inmetro, a avaliação da recuperação é função da concentração e do objetivo da análise, e estabelece para uma concentração de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ uma faixa de aceitação de 60% a 115% de variação. Portanto, o método apresentou exatidão, considerando que a recuperação do Sb ficou na faixa entre 89,4% a 96,1%.

Para a precisão do método duas amostras de água foram fortificadas. A Amostra A concentração de Sb estava abaixo do LOD e para a amostra B a concentração da água era de $2,89 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados de coeficientes de variação obtidos estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Avaliação da repetibilidade do método de determinação de Sb em água mineral⁽¹⁾.

Concentração de Sb adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	CV da amostra A (%) ⁽²⁾	CV da amostra B (%) ⁽³⁾
2,5	3,6	1,5
5,0	4,8	2,4
15,0	3,4	2,0

(1) Média de 7 determinações.

(2) Amostra A: Concentração inicial inferior ao LOD.

(3) Amostra B: Concentração inicial de $2,89 \mu\text{g L}^{-1}$

Segundo o Inmetro (2018), o critério de aceitação para repetibilidade, para uma concentração de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, é de um CV máximo de 21%. Portanto, o método apresentou precisão, considerando que os coeficientes de variação do teste de repetibilidade ficaram inferiores a 4,8%, para ambas as amostras fortificadas.

3.3 Estudo da migração de Sb para água mineral

Os resultados obtidos para a concentração de antimônio nas amostras de água mineral, após zero dia de contato (dia da compra), 10 dias a 40 °C (Brasil, 2010) e 10 dias a 60 °C (Comissão, 2011), são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados da migração de antimônio para água mineral em $\mu\text{g L}^{-1}$ (¹).

Amostras	Sb ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Tempo inicial	40 °C/ 10 dias	60 °C / 10 dias
A1	≤ LOQ	≤ LOQ	3,54 ± 0,15 ⁽²⁾
A2	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A3	≤ LOQ	≤ LOQ	3,05 ± 0,10 ⁽²⁾
A4	≤ LOQ	≤ LOQ	2,03 ± 0,03 ⁽²⁾
A5	≤ LOQ	≤ LOQ	2,97 ± 0,24 ⁽²⁾
A6	≤ LOQ	≤ LOQ	2,43 ± 0,08 ⁽²⁾
A7	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A8	≤ LOQ	≤ LOQ	1,59 ± 0,65 ⁽²⁾
A9	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A10	≤ LOQ	≤ LOQ	3,46 ± 0,12 ⁽²⁾
A11	≤ LOQ	≤ LOQ	2,74 ± 0,05 ⁽²⁾
A12	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A13	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A14	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A15	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A16	≤ LOQ	≤ LOQ	3,67 ± 0,19 ⁽²⁾
A17	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A18	≤ LOQ	≤ LOQ	≤ LOQ
A19	≤ LOQ	≤ LOQ	4,42 ± 0,16 ⁽²⁾

LOQ= Limite de Quantificação ($1 \mu\text{g L}^{-1}$)

⁽¹⁾ Média de três unidades de garrafas determinados em triplicata.

⁽²⁾ Média ± desvio padrão

Em todas as amostras adquiridas, os valores obtidos para a concentração de Sb na condição de zero dia (dia da compra) e nas amostras após acondicionamento por 10 dias a 40 °C, ficaram abaixo do limite de quantificação de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Em 10 das

19 amostras submetidas a 60 °C por 10 dias (condição estabelecida pelo regulamento europeu), o valor de migração de Sb foi na faixa de 1,59 a 4,42 $\mu\text{g L}^{-1}$, abaixo do limite máximo de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ estabelecido pelas legislações da Anvisa e do regulamento europeu. Os resultados obtidos foram semelhantes a Bach et al. (2013) que obteve uma concentração média de Sb de 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ após a estocagem a 60 °C por 10 dias e de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ após 40 °C por 10 dias.

Estudos já publicados demonstraram que a temperatura é o principal fator para migração de Sb (Westerhoff et al., 2008; Reiman et al., 2012; Carneado, 2015; Fan, 2014; Chapa-Martinez et al. 2016; Al-Otoum et al., 2017). A temperatura influencia na difusão do Sb pois com o aumento da temperatura a mobilidade do migrante e da cadeia polimérica aumentam (Barnes; Sinclair; Watson, 2007; Catalá e Gavara, 2002; Piringer e Baner, 2008; Welle e Franz, 2011). Welle e Franz, 2011 e Haldimann, 2013, comprovaram que o a difusão do Sb no PET aumentou conforme o aumento da temperatura.

Sobre as 9 amostras que não apresentaram migração de Sb acima de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, após 10 dias de contato a 60 °C, considerando que todas as garrafas de PET analisadas apresentaram teor de Sb acima de 170 mg kg^{-1} , acredita-se que existe a variabilidade entre as garrafas PET, no que se refere à qualidade da matéria prima, tecnologia utilizada na fabricação das garrafas, formato das garrafas e a diferença de formulação entre os fabricantes de PET (Al-Otoum, 2017; Pinto e Reali, 2009; Sax, 2010). O grau de cristalinidade também é um fator importante para explicar a diferença de migração de Sb na mesma temperatura, pois polímeros semicristalinos, como o PET, contêm regiões morfológicas amorfas e cristalinas. Nas garrafas com maior grau de cristalinidade a difusão do Sb no polímero será menor, pois as regiões cristalinas são impermeáveis e atuam como “nós” entre as cadeias do polímero restringindo a sua movimentação e conseqüentemente a mobilidade do migrante (Catalá e Gavara, 2002). Outro fator é o grau de orientação da moléculas de PET após o processo de fabricação das garrafas, pois quando maior a orientação das moléculas de PET menor será a difusão do Sb no polímero (Haldimann et al., 2013). Conseqüentemente, a cristalinidade em combinação com a orientação das cadeias do PET na embalagem podem explicar as diferenças nos resultados da migração de Sb entre as garrafas analisadas.

Pelos resultados obtidos concluímos que na condição de ensaio estabelecido pelo regulamento europeu a migração de Sb foi maior, quando comparada à condição mais branda estabelecida pela Anvisa. Portanto, as condições de ensaio utilizado na migração implicam em diferenças importantes nos resultados obtidos. Considerando o clima tropical brasileiro, no qual algumas regiões a temperatura é superior a 40 °C recomenda-se a revisão da condição do ensaio de migração específica, proposta pela Anvisa.

Sugere-se que novos estudos sejam realizados a fim de se verificar quais fatores associados ao PET: formulação da resina, os parâmetros de fabricação da pré forma e da embalagem, grau de cristalinidade, ligação do Sb ao PET, entre outros e/ou à composição da água mineral, inibem ou aceleram a migração de Sb para água.

4 CONCLUSÃO

Concluiu-se que as garrafas PET, utilizadas para acondicionamento de água mineral continham relevantes concentrações de Sb, com possibilidade de migração em concentrações acima dos valores permitidos pela legislação brasileira. Para a determinação do teor de antimônio em níveis traços, a técnica de ICP OES com geração de hidreto foi validada e se mostrou eficiente e eficaz para atender o limite de migração exigido pelas legislações brasileira e Europeia vigentes para água mineral engarrafada. O Sb, que é utilizado como catalisador na fabricação de resina PET, pode migrar para a água mineral. Neste trabalho, pelos resultados obtidos, usando diferentes condições para os ensaios de migração de Sb para água mineral, verificou-se que a condição de contato estabelecido pelo Regulamento Europeu (60 °C por 10 dias) apresentou uma migração de antimônio superior em relação à condição de contato estabelecida pela Anvisa (40 °C por 10 dias). Em ambas condições de contato, todas as amostras avaliadas apresentaram concentrações de antimônio abaixo do limite máximo de migração estabelecido pela Anvisa e pelo regulamento europeu.

Referências Bibliográficas

- Al-Otoum, F; Al-Ghouti, MA; Costa Jr., OS; Khraisheh, M Impact of temperature and storage time on the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) containers into bottled water in Qatar. **Environ. Monit. Assess.**,189, 12, 2017.
- Andrade, JK de; Andrade, CK de; Felsner, ML et al. Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption. **Microchemical Journal**, 133, 222-230, 2017.
- Agency For Toxic Substances And Disease Registry (ATSDR). **Toxicological Profile for Antimony and Compounds**: Draft for public comment april 2017. Atlanta, Georgia, 2017. 226 p. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2017.
- Bach, C; Dauchy, D; Severin, I; Munoz, JF; Etienne, S; Chagnon, MC Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. **Food Chemistry**, 139, 672–680, 2013.
- Barnes, KA; Sinclair, CR; Watson, DH **Chemical migration and food contact materials**. Boca Raton, FL: CRC Press, 464 , 2007.
- BfR. Recommendation of the Federal Institute of Risk Assessment (BfR). XVII. **Poly(terephthalic acid diol esters)**, 2011. Disponível em: <https://bfr.ble.de/kse/faces/DBEmpfehlung_en.jsp>. Acesso em: 01 set. 2018.
- Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Resolução n. 274 de 22 de setembro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, Brasília, DF, 22 set. 2005.**
- Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 18 mar. 2008.**

Bureau Of Indian Standards. **IS 13428**: packaged natural mineral water: specification. New Delhi: BIS, 2005. 47 p. Disponível em: <https://archive.org/stream/gov.in.is.13428.2005/is.13428.2005_djvu.txt>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Carneado, S; Hernández-Nataren, E; López-Sánchez, JF; Sahuquillo, A Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. **Food Chemistry**, 166, 544-550, 2014.

Catalá MR; Gavara, R **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos**. Valencia, Espanha: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 346 , 2002.

Chapa-Martínez, CA; Hinojosa-Reyes, L; Hernández-Ramírez, A; Ruiz-Ruiz, E; Maya-Treviño, L; Guzmán-Mar, JL An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Science of the total environment**, 565, 511-18, 2016.

Comissão Das Comunidades Europeias. Regulamento (UE) Nº 10/2011, de 14 de Janeiro de 2011. Relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. **Jornal Oficial da União Europeia**, Bruxelas, L 12, 15 Jan. 2011. 89 p. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=EN>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Conselho Da União Europeia. Diretiva 98/83/CE, de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. **Jornal Oficial da União Europeia**, L 330/32, 05 dez. 1998. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Datamark. **Água mineral =<10 lt (on line)**. Disponível em <<https://www.datamark.com.br/analise-de-mercado/água-mineral/água-mineral-10-lt-670/>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

Fan, Y-Y.; Zheng, J-L.; Ren, J-H.; Luo, J.; Cui, X-Y.; Ma, L. Q. Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. **Environmental Pollution**, 192, 113-120, 2014.

Feng, YL; Narasaki, H; Chen, HY; Tian, LC Speciation of antimony(III) and antimony(V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony. **Analytica Chimica Acta**, 386(3), 297–304, 1999.

Government Of Canada. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. **Guidelines for Canadian drinking water quality**: summary table. Ottawa, Ontario: Water and Air Quality Bureau, 2017. 25 p. Disponível em: <https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Guerra, MBB. et al. Determination of As and Sb in mineral waters by fast sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, Massachusetts, 3, 599-605, 2011.

Haldimann, M; Alt, A; Blanc, A; Brunner, K; Sager, F; Dudler, V Migration of antimony from PET trays into food simulant and food: determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data. **Food Addit. Contam. Part A**, 30, 3, 587-598, 2013.

Hansen, HR; Pergantis, SA Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 21:731–733, 2006.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**, DOQ-CGCRE-008, Rev. 7:1-28, 2018

Israel (State). Ministry of Health. Public Health Regulations. The sanitary quality of drinking water and drinking water facilities. **Collection of Regulations**, n. 7263, jun. 2013. Disponível em: <https://www.health.gov.il/Subjects/Environmental_Health/drinking_water/Documents/Briut47-Eng.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Jesus A, Dessuy MB, Huber CS, Zmozinski AV, Duarte AT, Vale MGR, Andrade JB Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using

graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. **Microchemical Journal**, 124, 222-227, 2016.

Jo, M; Kim, T; Choi, S *et al.* Investigation of antimony in natural water and leaching from polyethylene terephthalate (PET) bottled. *In: WORLD CONGRESS ON NEW TECHNOLOGIES (NewTech'17)*, 3., 2017, Rome. **Proceedings** [...].Canada: International Aset Inc, 2017. Paper No. ICEPR 147, DOI: 10.11159/icepr17.147 ICEPR 147-1. Disponível em: <https://avestia.com/NewTech2017_Proceedings/files/paper/ICEPR/ICEPR_147.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Keresztes, S; Tatár, E; Mihucz, VG; Virág, I; Majdik, C; Záray, G Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. **Science of the Total Environment**, 407, 4731–4735, 2009.

Kiyataka, PHM; Dantas, ST; Pallone, JAL.; Albino, AC. Antimony assessment in PET bottles for soft drink. **Food Anal. Methods**, 11,1, 1-9, 2018.

Long, Z; Luo, Y; Zheng, C; Deng, P; Hou, X Recent dvance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part I-technique development. **Applied Spectroscopy Reviews**, 47, 382-413, 2012.

Malaysia. Ministry of Health Malaysia, Drinking Water Quality Surveillance Program. **Drinking water quality water**. Putrajaya, c2010. Disponível em: <<http://kmam.moh.gov.my/public-user/drinking-water-quality-standard.html>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Padula, M. Migração De Substâncias Químicas Da Embalagem Para Alimentos. *In: Simpósio Internacional Da Abrapa*, 5.; *Seminário Ital De Segurança Alimentar*, 3.; *Simpósio Brasileiro De Microbiologia De Alimentos Da SBM*, 9., 2006, São Paulo. **Palestra** [...]. São Paulo: Abrapa, 2006. 15 P.

Padula, M Food packaging legislation in South and Central America. *In: Rijk, R.; Veraart, R. (Ed.). Global legislation for food packaging materials*. Germany: Wiley-VCH, 2010. cap. 15, p. 255-282. Disponível em: <<https://www.worldpackaging.org/Uploads/SaveTheFood/GlobalLegislationFoodPackagingMaterials.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

Pinto, B; Reali, D Screening of estrogen-like activity of mineral water stored in PET bottles. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 212(2), 228–232, 2009.

Piringer, OG; Baner, AL **Plastic packaging**: interactions with food and pharmaceuticals. 2nd ed. rev. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008. xviii, 614 p.

Pohl, P; Jamroz, P. Recent achievements in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 26, 1317-1337, 2011

Romão, W; Spinacé, MAS; De Paoli, MA Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, 19, 2, 121-132, 2009.

Sax, L. Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors. **Environmental Health Perspectives**, 118(4), 445–448, 2010

Sánchez-Martínez, M., Pérez-Corona, T., Cámara, C., & Madrid, Y. Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants. *Food Chemistry*, 141(2), 816–822, 2013

Standardization Administration Of China. **GB 5749**: standards for drinking water quality. China: SAC, 2006. 17 p. Disponível em: <[http://www.iwa-network.org/filemanager-uploads/WQ_Compendium/Database/Selected_guidelines/016.pdf](http://www.iwa-network.org/filemanager/uploads/WQ_Compendium/Database/Selected_guidelines/016.pdf)>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Takase, I; Pereira, HB; Luna, AS; Grinmerg, P; Campos, RC A Geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, 25, 6B, 1132-1144, 2002.

Thiele, UK The current status of catalysis and catalyst development for the industrial process of poly(ethylene terephthalate) polycondensation. **Int J Polymeric Mat** , 50, 387–394, 2001.

Tukur, A; Sharp L; Stern, B; Tizaoui, C; Benkreira, H PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: The case of British and Nigerian bottles. **Journal of Environmental Monitoring**, 14, 1237–1247, 2012.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **2018 edition of the drinking water standards and health advisories tables**. Washington, DC: EPA, 2018. 12 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-3/documents/dwtable2018.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Welle, F; Franz, R Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modeling compared with literature data. **Food Additives and Contaminants** 28, 115–126, 2011.

Westerhoff, P; Prapaipong, P; Shock, E.; Hillaireau, A Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Water Research**. 42, 148-156, 2008.

WHO (World Health Organization). **Antimony in drinking-water**. 3rd. ed. Geneva: WHO, 2003.14p. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2019.

CAPÍTULO 4

Efeitos das condições de transporte na migração de antimônio de garrafa PET para água mineral

Paulo Henrique M. Kiyataka, Tiago Bassani Hellmeister Dantas, Aline Albino e
Juliana Azevedo Lima Pallone¹

Departamento de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos,
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 13083-862, Campinas, SP, Brasil

Este artigo será submetido na Packaging Technology and Science

RESUMO

O objetivo do trabalho foi investigar os efeitos da temperatura, tempo de estocagem e da vibração relacionados ao transporte de água mineral, sobre a migração de antimônio (Sb) presente em embalagens de polietileno tereftalato (PET). Foram adquiridas amostras comerciais de água mineral e para a avaliação do teor total de Sb, as embalagens foram mineralizadas em um digestor de alta pressão (HPA) e a concentração do elemento foi quantificada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O teor de Sb em água mineral foi determinado diretamente na solução, após pré-redução com L-cisteína em meio ácido, utilizando um ICP-OES acoplado com um gerador de hidretos. Para avaliação do efeito do transporte na migração de Sb foi utilizado um planejamento experimental composto por três fatores (tempo, temperatura e vibração), em diferentes níveis. Para temperatura, foram avaliadas as condições de 40 °C, 50 °C e 60 °C; para o fator tempo de estocagem, os níveis foram 3 dias, 7 dias, 10 dias, 14 dias e 21 dias; e para o vibração, os níveis foram simulação de transporte com vibração senoidal, vibração randômica e sem vibração. Os resultados obtidos mostraram que os principais fatores que influenciam no aumento da migração de Sb são a temperatura e o tempo de estocagem. As concentrações de Sb em água mineral após 21 dias de estocagem foram, inferiores ao LOQ do método, na temperatura de 40 °C para os três níveis de vibração, na temperatura de 50 °C os valores de Sb foram 1,72 µg L⁻¹, 1,96 µg L⁻¹ e 1,77 µg L⁻¹ para os níveis de vibração: sem vibração, vibração senoidal e vibração randômica, respectivamente. A migração de Sb foi maior após 21 dias de contato na temperatura de 60 °C, 4,38 µg L⁻¹, 4,07 µg L⁻¹ e 4,13 µg L⁻¹ para os níveis de vibração: sem vibração, vibração senoidal e vibração randômica, respectivamente. Os efeitos da vibração senoidal e vibração randômica durante a simulação de transporte não foram significativos para o aumento da migração de Sb.

Palavras-chave: embalagem; PET; antimônio; simulação de transporte; vibração; gerador de hidreto; ICP OES

1 INTRODUÇÃO

O trióxido de antimônio (Sb_2O_3) é utilizado como catalisador na etapa de poli condensação na fabricação da resina PET (Romão et al., 2009; Thiele, 2001; Carneado et al., 2015). A recuperação deste catalisador no processo de fabricação da resina PET não é total, de forma que parte do antimônio é retida na resina. A Alemanha é o único país que possui um limite estabelecido para Sb na embalagem PET, 350 mg kg^{-1} (Bfr, 2011). Conforme resultados de estudos já publicados, a concentração de Sb em garrafas PET varia entre $73,6 \text{ mg kg}^{-1}$ a 323 mg kg^{-1} (Keresztes et al., 2009; Tukur et al., 2012; Fan et al., 2014; Carneado et al., 2015; Carneado et al., 2015; Welle & Franz, 2012; Chapa- Martinez et al., 2016; Jesus et al., 2016).

O trióxido de antimônio consta na lista dos poluentes prioritários da USEPA (“United States Environmental Protection Agency”) e da União Europeia (Hansen e Pergantis, 2006). Em função disso, vários estudos publicados recentemente foram relacionados à influência de fatores que potencializam a migração de Sb da garrafa PET para água mineral.

Os fatores cor da embalagem, tempo, pH, temperatura de estocagem e a presença de dióxido de carbono na bebida, já foram estudados. Os resultados demonstrados por esses trabalhos apontam que o antimônio presente na embalagem de PET pode migrar para o produto, principalmente, quando submetidos às condições de temperatura acima de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Para outros fatores, como pH da água, tempo de estocagem e presença de dióxido de carbono (CO_2) os trabalhos publicados demonstram que pH mais ácido, tempo de estocagem maior e presença de CO_2 contribuem para o aumento da migração de Sb. Porém, novos estudos que relacionam diferentes fatores e/ou condições na migração de antimônio de embalagens para alimentos são necessários. (Shotyk et al., 2006; Westerhoff et al., 2008; Keresztes et al., 2009; Smdley, 2010; Reimann et al., 2010, Andra et al., 2012; Tukur et al., 2012; Reimann et al., 2012; Bach et al., 2013; Carneado et al., 2014; Fan et al., 2014; Chapa- Martinez et al., 2016, Andrade et al., 2017; Al-Otoum et al., 2017).

Nesse contexto, situações relacionadas aos efeitos das condições de transporte de bebidas, com ênfase nas vibrações não foram relatados em trabalhos científicos publicados.

A vibração é um fenômeno mecânico que pode ser observado no dia-a-dia e pode ser definida como um movimento de oscilações de um corpo em torno de sua posição de equilíbrio (Nazareno et al., 2013). Está presente de forma mais evidente, no funcionamento de diversos eletrodomésticos, mas também em situações que, em geral, não estão correlacionadas diretamente com este fenômeno, como o calor, que envolve a vibração intensa de átomos; o som, que consiste em vibrações do ar, sendo então, transformadas em sinais elétricos pelo cérebro humano. Porém, o tipo mais comum e perceptível de vibração é proveniente dos meios de transporte. As vibrações que sentidas em um meio de transporte são provenientes de diversas fontes: o tipo de suspensão, número de eixos, calibragem de pneus, tipo de amortecedores, velocidade (constante, aceleração ou frenagem), tipo e peso da carga, qualidade das estradas e rodovias etc. (Nazareno et al., 2013). Da mesma forma, qualquer produto, incluindo alimentos, que seja submetido a algum tipo de transporte também sofre a ação dessas vibrações (Dantas, 2018).

No desenvolvimento de embalagens para os mais diversos produtos, a vibração é um dos principais fatores a serem estudados, pois está presente em todas as etapas de distribuição, desde a fábrica até o consumidor final. Assim, é fundamental conhecer adequadamente o comportamento do conjunto produto-embalagem ao longo destas etapas, de forma a eliminar ou minimizar possíveis danos que possam prejudicar a qualidade do produto ou, em um nível mais crítico, trazer prejuízos e riscos ao consumidor (Dantas, 2018).

De forma a padronizar os efeitos da vibração durante o transporte são realizados ensaios de vibração e eles podem ser divididos em dois tipos: vibrações senoidais e vibrações randômicas. Os ensaios de vibração senoidal são utilizados para determinação das frequências críticas do conjunto produto-embalagem, também denominadas frequências naturais ou de ressonância. Neste tipo de ensaio, é realizada uma varredura, geralmente de 3 Hz a 100 Hz (Brandenburg e Lee, 1985), com uma baixa aceleração (entre 1 m/s^2 a 5 m/s^2 , ou, na forma mais conhecida, entre $0,1 \text{ g's}$ e $0,5 \text{ g's}$), para determinação destas frequências naturais, nas quais a amostra sob teste apresenta uma movimentação excessiva, visualmente perceptível. Posteriormente, faz-se um ensaio em frequência fixa, nas frequências naturais

encontradas, com o objetivo de avaliar se a amostra é danificada quando submetida a vibrações em suas frequências críticas.

Os ensaios de vibração randômica têm por objetivo uma simulação mais realista dos transportes aos quais os conjuntos produto-embalagem são submetidos. As forças vibracionais aplicadas a produtos e embalagens na distribuição real não são resultado de uma única frequência, como na vibração senoidal. A vibração do assoalho do baú de um caminhão, por exemplo, pode ser considerada como uma mistura ou uma soma de diferentes vibrações senoidais, com diferentes frequências e amplitudes. O conjunto produto-embalagem pode ser excitado por diversas vibrações senoidais em um único instante, o que pode resultar em um efeito completamente diferente das excitações em frequências fixas (Brandengurg e Lee, 1985). Desta forma, o ensaio de vibração randômica tem maior correlação com as vibrações presentes nas etapas de transporte e distribuição de mercadorias.

Não foram encontrados trabalhos publicados sobre os efeitos de vibração no transporte na migração de antimônio ou outros contaminantes inorgânicos da embalagem para alimentos, em buscas realizadas nas bases de dados SciELO – Scientific Electronic Library Online (Biblioteca Científica Eletrônica On-line), Periódicos Capes e Microsoft Academic Search com os termos effect of vibrations on transportation and migration during the transportation, nesse contexto, o nosso trabalho se configura como inédito.

No Brasil, de acordo com a Anvisa (Brasil, 2001; Brasil, 2010) o controle de migração de Sb das embalagens para o alimentos é realizado por meio de ensaio de migração específica. Os ensaios devem ser realizados de modo a simular as condições reais de uso das embalagens quando em contato com os alimentos e/ou bebidas, ou seja, reproduzir as condições normais ou previstas de elaboração, fracionamento, armazenamento, distribuição, comercialização e consumo do produto. Assim, as condições de ensaio devem ser especificadas de acordo com a realidade de uso da embalagem (Kiyataka, 2013; Sarantopoulos e Teixeira, 2017; Padula, 2010; Padula, 2006).

A migração específica quantifica a migração de uma substância não polimérica ou elemento particular de interesse toxicológico transferida das embalagens para os alimentos ou seus simulantes, nas condições equivalentes de ensaio (Brasil, 2001). No Brasil, a Resolução RDC nº17/2008 (Brasil, 2008) publicada

pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) estabelece uma lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos, a mesma autoriza o uso do trióxido de antimônio na fabricação de resina PET e estabelece um limite de migração específica de antimônio de $40 \mu\text{g L}^{-1}$.

O Regulamento europeu 10/2011 (Comissão das Comunidades Europeias, 2011) estabelece os critérios de aprovação de embalagens poliméricas nos países pertencentes à União Europeia. Em relação ao PET e a utilização de trióxido de Sb, o limite é o mesmo utilizado no Brasil e que já foi mencionado neste trabalho, sendo que a única diferença é a temperatura de contato no ensaio de migração de Sb. No Brasil as amostras de PET ficam em contato com o simulante a 40°C por 10 dias e O Regulamento europeu estabelece que o ensaio seja feito a 60°C por 10 dias.

Este estudo teve como objetivo, verificar a influência das condições de transporte que incluem a vibração randômica e senoidal, em diferentes tempos e temperaturas na migração de Sb da embalagem (garrafa PET) para água mineral. Os resultados obtidos podem apontar sobre a necessidade ou não de reavaliação de método para controle de migração de Sb para bebidas, que está baseado apenas em contato estático entre produto e embalagem, numa temperatura de 40°C por 10 dias.

2 MATERIAL E MÉTODO

2.1 Amostras

O estudo foi realizado utilizando-se uma marca de água mineral acondicionada em garrafas de politereftalato de etileno (PET), coloração azul claro, com volume de 510 mL, adquiridas na rede comercial da cidade de Campinas, SP, sendo a diferença entre a data da compra e o enchimento igual a 12 dias, de acordo com Kiyataka et al. (2019), capítulo 2, esta marca de água mineral apresentou a maior migração de antimônio após estocagem à 60°C por 10 dias.

Foram adquiridas 144 garrafas, distribuídas em 12 fardos com 12 unidades. 45 unidades de garrafas foram estocadas em cada temperatura estudada (40°C , 50°C e 60°C), conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 1. Em cada época avaliada e para cada condição de vibração foram analisadas 3 garrafas. Os fardos foram colocados diretamente no equipamento de vibração (Figura 1) e, após o ensaio, as garrafas foram estocadas nas temperaturas e tempos indicados na Tabela 2.



Figura 1. Amostra sobre o equipamento de vibração.

2.2 Planejamento Experimental

Para a avaliação multivariada dos efeitos dos fatores temperatura, tempo e vibração na migração de Sb para água mineral foi utilizado um planejamento experimental. Os níveis para avaliar os efeitos de interações dos fatores temperatura de estocagem, tempo de estocagem e efeitos da vibração no aumento da migração de Sb para água mineral, estão na Tabela 1 e o planejamento completo está na Tabela 2.

Tabela 1. Fatores e níveis avaliados no planejamento experimental.

Fatores	Níveis				
Temperatura (°C)	40	50	60		
Tempo (dias)	3	7	10	14	21
Vibração	Sem Vibração (SV)	Randômica (R)	Senoidal (S)		

Tabela 2. Planejamento Experimental *multilevel factorial design*.

Temperatura (°C)	Vibração	Tempo de Estocagem em dias				
40	Sem Vibração (SV)	3	7	10	14	21
	Senoidal (S)	3	7	10	14	21
	Randômica (R)	3	7	10	14	21
50	Sem Vibração (SV)	3	7	10	14	21
	Senoidal (S)	3	7	10	14	21
	Randômica (R)	3	7	10	14	21
60	Sem Vibração (SV)	3	7	10	14	21
	Senoidal (S)	3	7	10	14	21
	Randômica (R)	3	7	10	14	21

Uma análise de variância (ANOVA) foi realizada pelo método General Linear Model, uma vez que cada fator possuía níveis diferentes e teste de Tukey ($p < 0,05$), para a comparação das médias. O software minitab® versão 16.1.0 foi utilizado para fazer o delineamento experimental e o software XLStat da Addinsoft versão 2015.6.01.24494 foi utilizado para análise estatística.

2.3 Reagentes e instrumentos

Foram utilizados os reagentes: ácido clorídrico (HCl) 37% (m/m), marca Merck; hidróxido de sódio de grau analítico, marca Merck; borohidreto de sódio de grau analítico, marca Vetec; cloridrato de L-cisteína monohidratada P.A., marca Synth. As soluções foram preparadas com água deionizada com resistividade de 18,2 MΩ. cm, purificada em sistema Milli-Q da Millipore.

As soluções de Sb para a construção da curva de calibração, no ICP OES foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque TraCert, contendo 1000 mg L⁻¹, da Fluka Analytical.

As vidrarias e frascos utilizados foram previamente descontaminados em solução de HNO₃ 20% (v/v), deixando-os em contato com a solução do ácido por no mínimo 12 horas. Após esse período foram lavados com água purificada em sistema Elix da Millipore.

Para as determinações da concentração de Sb nas amostras estudadas utilizou-se um ICP OES modelo Optima 2000DV, da Perkin Elmer. Para quantificação de Sb na garrafa foi utilizado o nebulizador miramist com câmara ciclônica, e para a quantificação de Sb na água mineral foi acoplado ao ICP um sistema de gerador de hidretos da Perkin Elmer. Os parâmetros utilizados para a operação do ICP se encontram na Tabela 3. Todo o sistema foi controlado pelo software WinLab32™ da Perkin Elmer.

Tabela 3. Condições experimentais utilizadas no equipamento ICP OES.

Potência do plasma: 1500 W ^a e 1300 W ^b	Fluxo de argônio auxiliar: 0,2 L min ⁻¹ ab
Altura de observação: 15 mm ^{ab}	Fluxo do nebulizador: 0,60 mL min ⁻¹ ab
Configuração da vista: axial ^{ab}	Comprimento de onda: Sb 217.582 ^{ab}
Fluxo de argônio principal: 17 L min ⁻¹ ^a e 15 L min ⁻¹ ^b	

a: Condições do ICP OES com gerador de hidreto

b: Condições do ICP OES com nebulizador miramist

Os ensaios de vibração foram executados em um equipamento de vibração marca MTS, modelo 891, com 1,5 x 1,5 m e 5 ton de força dinâmica, controlado pelos equipamentos MTS, modelo “407 Controller” e “SignalCalc 550 Vibration Controller”.

2.4 Quantificação de Sb em embalagem de PET

O teor total de Sb na amostra de PET foi determinado conforme método proposto e validado por Kiyataka et al. (2018). Utilizou-se o sistema de alta pressão (HPA) para mineralizar as amostras de PET e quantificação de Sb por ICP OES. A análise foi conduzida em quadruplicata.

2.5 Quantificação de Sb em água mineral

Para a avaliação de Sb em água mineral foi realizada, inicialmente a pré-redução do Sb^{+5} para Sb^{+3} . Para isso, utilizou-se 10 mL de amostra, adicionou-se 1 mL de ácido clorídrico concentrado e 1 mL de L-cisteína monohidratada a 27,6% (m/v), obtendo-se uma quantidade final de 2% de L-cisteína. Posteriormente, após a mistura atingir a temperatura de 90 °C deixou-se a reação ocorrer por 15 minutos após o resfriamento da amostra, o teor de antimônio foi quantificado diretamente no ICP OES com gerador de hidreto, utilizando como agente redutor uma solução de borohidreto de sódio (1%) em meio alcalino, conforme descrito por Kiyataka et al (2019), capítulo 3. Para cada combinação estudada foram avaliadas 3 garrafas em triplicatas.

2.6 Ensaios de Vibração Senoidal e Randômica

Para o ensaio de vibração senoidal, primeiramente fez-se uma varredura, com aceleração de 0,5 g's, iniciando-se a vibração em 2 Hz. A frequência foi aumentada gradativamente (1 oitava/min), até que os pacotes se desprendessem momentaneamente da mesa, de forma a possibilitar a inserção de uma chapa metálica (300 mm x 50 mm x 1,6 mm) sob os pacotes e movimentá-la ao longo de seu comprimento, evidenciando o desprendimento destes em relação à mesa de vibração. Determinou-se assim a frequência utilizada para o ensaio seguinte, à qual a amostra foi submetida pelo período de 40 min. A frequência crítica encontrada foi de 4,5 Hz.

O ensaio de vibração randômica foi executado utilizando-se os perfis rodoviários de vibração do procedimento D4169 da ASTM, com duração total de 6 horas, utilizando-se, para cada hora de ensaio, o seguinte ciclo de intensidade de vibração: 40 min a 0,40 g's de aceleração RMS; 15 min a 0,54 g's de aceleração RMS; e 5 min a 0,70 g's de aceleração RMS.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da temperatura e tempo de estocagem e efeitos da vibração na migração de Sb para água mineral

O resultado obtido para a concentração de antimônio em garrafa PET estudada foi de $197,7 \text{ mg kg}^{-1} \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Caso todo Sb presente na garrafa migrasse para a bebida a concentração média de Sb seria de $6,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Para isto o teor total de Sb foi multiplicado pelo peso da garrafa e dividido pelo volume de água descrita no rótulo da embalagem. Nesse caso, a amostra avaliada atenderia o limite de Sb total em embalagem de PET de 350 mg kg^{-1} , estabelecido pela Alemanha (Bfr, 2011). No Brasil não existe limite de Sb total estabelecido por legislação para embalagem.

Para verificar a concentração inicial de Sb na água mineral antes da estocagem, três garrafas de água mineral foram analisadas antes do ensaio dos efeitos de vibração, três garrafas foram analisadas logo após a vibração senoidal e outras três garrafas após a vibração randômica. Em todas as situações a concentração inicial de Sb foi inferior ao limite de quantificação do método (LOQ, $1 \mu\text{g L}^{-1}$). As outras 135 garrafas restantes foram distribuídas e estocadas em temperaturas de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (45 garrafas em cada temperatura) e após 3, 7, 10, 14 e 21 dias, três novas garrafas foram analisadas em triplicatas e os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados de migração de antimônio ($\mu\text{g L}^{-1}$), considerando efeito de transporte, tempo e temperatura.⁽¹⁾

Temperatura (°C)	Vibração	3 dias	7 dias	10 dias	14 dias	21 dias
40	SV	$\leq \text{LOQ}^{\text{aA}}$				
	S	$\leq \text{LOQ}^{\text{aA}}$				
	R	$\leq \text{LOQ}^{\text{aA}}$				
50	SV	$\leq \text{LOQ}^{\text{aA}}$	$1,16 \pm 0,05^{(2)\text{aA}}$	$1,08 \pm 0,12^{(2)\text{aA}}$	$1,17 \pm 0,19^{(2)\text{aA}}$	$1,72 \pm 0,30^{(2)\text{bB}}$
	S	$\leq \text{LOQ}^{\text{aA}}$	$1,02 \pm 0,03^{(2)\text{aA}}$	$1,06 \pm 0,05^{(2)\text{aA}}$	$1,36 \pm 0,09^{(2)\text{aA}}$	$1,96 \pm 0,31^{(2)\text{bB}}$
	R	$\leq \text{LOQ}^{\text{aA}}$	$1,06 \pm 0,10^{(2)\text{aA}}$	$1,01 \pm 0,02^{(2)\text{aA}}$	$1,27 \pm 0,22^{(2)\text{aA}}$	$1,77 \pm 0,21^{(2)\text{bB}}$
60	SV	$1,68 \pm 0,21^{(2)\text{bA}}$	$2,57 \pm 0,18^{(2)\text{bB}}$	$3,45 \pm 0,50^{(2)\text{bC}}$	$4,16 \pm 0,14^{(2)\text{bD}}$	$4,38 \pm 0,75^{(2)\text{cE}}$
	S	$1,76 \pm 0,07^{(2)\text{bA}}$	$2,56 \pm 0,22^{(2)\text{bB}}$	$3,51 \pm 0,14^{(2)\text{bC}}$	$3,48 \pm 0,19^{(2)\text{bD}}$	$4,07 \pm 0,25^{(2)\text{cE}}$
	R	$1,74 \pm 0,17^{(2)\text{bA}}$	$2,58 \pm 0,27^{(2)\text{bB}}$	$3,36 \pm 0,26^{(2)\text{bC}}$	$3,81 \pm 0,42^{(2)\text{bD}}$	$4,13 \pm 0,22^{(2)\text{cE}}$

LOQ= Limite de quantificação = $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$

(1) Resultado Médio de análise de três garrafas realizadas em triplicata.

(2) Média \pm desvio padrão

SV: sem vibração

S: Vibração Senoidal

R: Vibração Randômica

Pelo teste de Turkey, médias com letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as temperaturas ($p < 0,05$) e médias com letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os tempos ($p < 0,05$).

A análise de variância (ANOVA) mostra que os fatores tempo e temperatura influenciaram no aumento da migração de Sb da embalagem PET para água mineral e o fator vibração não foi significativo. Pela Figura 2, gráfico de efeitos principais, é possível visualizar-se as diferenças entre as médias dos 3 níveis de temperaturas e dos 5 níveis de tempos e não se observa a diferença entre os 3 níveis de vibração. Pela Figura 3, gráfico de interação, visualiza-se uma interação entre o tempo e temperatura no aumento da migração de Sb, no qual a migração de Sb aumenta, conforme o tempo principalmente nas temperaturas de 50 e 60 °C.

Pela análise de comparação entre médias pareadas, pelo método de Turkey, verificou-se uma diferença significativa ($p < 0,05$) para todos os tempos estudados e para todas as três temperaturas e não houve diferenças entre os tipos de vibração.

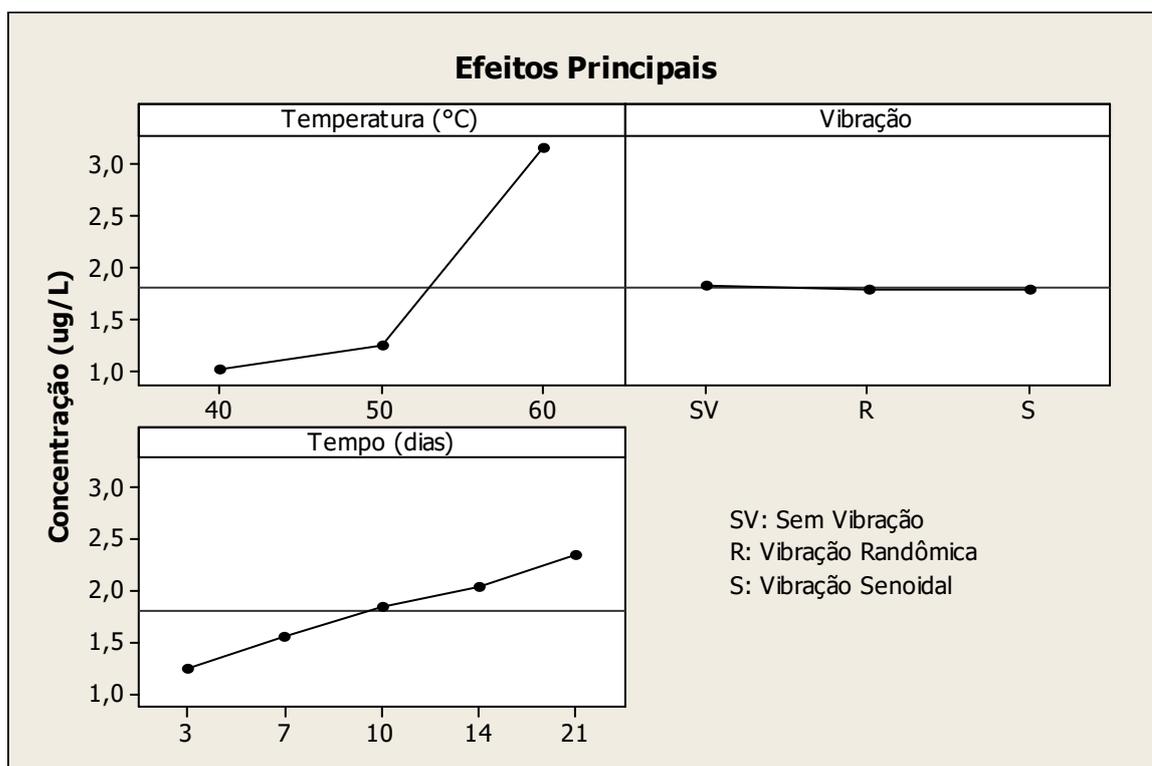


Figura 2. Gráfico de Efeitos Principais (ANOVA).

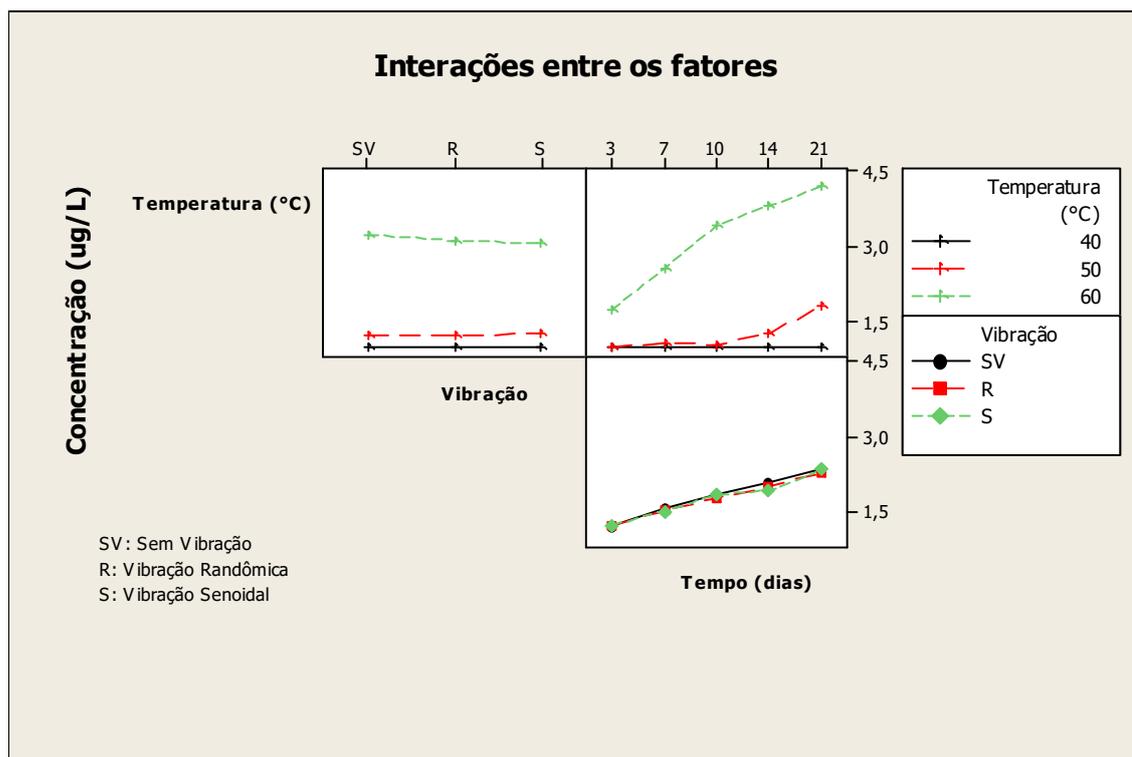


Figura 3. Gráfico de Interação (ANOVA).

Os resultados obtidos, indicaram, portanto, que o fator vibração avaliado por ensaios de transporte, que simulam um transporte rodoviário, por meio de vibração randômica e senoidal, não apresentou efeito na migração de Sb de embalagem PET para água mineral. Por outro lado, foram constatadas as influências da temperatura e do tempo no aumento da migração de Sb para água mineral.

Os efeitos de tempo e temperatura no aumento da migração de Sb para água mineral já foram relatados em outros trabalhos científicos (Westerhoff et al., 2008; Keresztes et al. 2009; Tukur et al. 2012; Reimann et al. 2012; Bach et al. 2013; Carneado et al. 2015; Fan et al. 2014; Chapa-Martinez et al. 2016).

Westerhoff et al., 2008 reportaram que a concentração de Sb aumentou de 0,095 para 0,521 $\mu\text{g L}^{-1}$ após estocagem por 3 meses a 22°C, em amostra adquirida no Arizona, Estados Unidos. Para comprovar a influência da temperatura no aumento da migração de Sb, amostras de garrafas de PET com água mineral foram expostas a temperaturas de 60, 65, 70, 75, 80 e 85°C até que estas atingissem o limite de 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ definido pela USEPA; os tempos para atingir este limite em cada temperatura foram 176 dias (60°C), 38 dias (65°C), 12 dias (70°C), 4,7 dias (75°C), 2,3 dias (80°C) e 1,3

dias (85°C). Os autores alertam que, no Arizona, temperaturas superiores a 65°C podem ser atingidas dentro de carros, garagens e lugares fechados.

Tukur et al. (2012) analisaram amostras de água e refrigerantes comercializadas na Inglaterra e na Nigéria. A concentração de Sb nas amostras adquiridas variaram entre 0,033 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 6,61 $\mu\text{g L}^{-1}$. Verificou-se também a migração de Sb em diferentes condições de temperatura, cor e reuso da embalagem. Em relação à temperatura, observou-se que a maior concentração de Sb foi de 4,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ entre as amostras que foram expostas por 48 horas a 60 °C. A migração de Sb foi maior nas amostras expostas a 60 °C do que a 40 °C por 48 horas. Das 10 amostras expostas a 80 °C, 8 delas atingiram o limite de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em 6 horas de contato e todas ultrapassaram o limite após 24 horas.

Fan et al. (2014) estudaram a migração de Sb para água mineral em 16 amostras de garrafas de PET comercializadas na China utilizando a técnica de ICP-MS. As amostras ficaram estocadas nas temperaturas e 4°C, 25°C e 70 °C por 7 dias e o aumento da concentração de Sb variou de 4,4 a 319 vezes comparado aos resultados das amostras estocadas a 4°C e a 70 °C, e de 1,2 a 4,7 vezes comparado aos resultados das amostras estocadas a 25°C e a 70 °C. O maior resultado foi de 2,604 $\mu\text{g L}^{-1}$ obtido para uma amostra estocada a 70 °C. O teor de Sb migrado para esta amostra também foi analisado após 14 dias e 28 dias de estocagem a 70 °C e os resultados foram de 3,829 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,436 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Este estudo evidenciou o efeito da influência da temperatura e do tempo no aumento da migração de Sb para água mineral.

Chapa-Martinez et al. (2016) estudaram o efeito da temperatura (25°C e 75°C), tempo (5 e 10 dias) e pH (3 e 7) na migração de antimônio de garrafa PET para água mineral no México, determinando a concentração do elemento através da técnica analítica de Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidreto (HG-AFS). A pior situação foi o contato com água a pH 7,0 por 5 dias a 75°C, cujo teor de antimônio foi de 11,13 $\mu\text{g L}^{-1}$. Das 12 marcas analisadas, 4 superaram o limite de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ após o contato por 5 dias a 75°C. Este estudo comprovou a influência do aumento da temperatura de estocagem na migração de Sb, porém, a água analisada após 10 dias a 75 °C apresentou uma concentração de Sb inferior comparada à água mineral que ficou armazenada por 5 dias na mesma temperatura.

Os autores explicaram que a diminuição do Sb na água, no décimo dia de contato, pode ser devido à presença de grupos funcionais provenientes da degradação do PET durante a estocagem a 75°C que reabsorveram o Sb.

Desta forma, conforme demonstram os resultados deste trabalho e dos trabalhos citados, observa-se que o antimônio presente na embalagem de PET pode migrar para o produto, principalmente em condições de temperatura muito elevada (acima de 50 °C). A temperatura influencia na difusão do Sb no PET, pois com o aumento da temperatura a cadeia polimérica do PET adquire mais mobilidade aumentando a difusão do elemento e, por consequência, a migração do Sb na água (Barnes; Sinclair; Watson, 2007; Catalá e Gavara, 2002; Piringer e Baner, 2008; Welle e Franz, 2011; Haldimann et al, 2013). Assim, considerando-se as condições climáticas brasileiras e que um veículo estacionado sob o sol pode atingir uma temperatura superior a 65°C, na parte interna do veículo (Westerhoff *et al.*, 2008), a exposição por tempo prolongado de garrafa de PET com água mineral no interior do veículo em dias quentes pode promover ou acelerar a migração de Sb para a bebida.

Além de se evitar a exposição da embalagem a temperaturas superiores a 50°C, as condições da matéria-prima utilizada na fabricação da embalagem PET devem ser devidamente controladas, a fim de se evitar a degradação do PET na injetora. Anjos (2007) relatou que o tempo de exposição da resina na temperatura de fusão e o atrito na injetora, na formação da pré-forma, são os principais fatores responsáveis pela reação de termo degradação da resina de PET. Outras variáveis a serem controladas são o tempo de secagem da resina e a umidade da resina antes da injetora, evitando-se a hidrólise do PET. Anjos (2007) recomenda um tempo de secagem da resina de PET de quatro a seis horas a 175°C e uma umidade máxima de 0,005% (p/p) antes da etapa de injeção da pré-forma.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no trabalho evidenciam que as vibrações provenientes da simulação de transporte não influenciaram na migração de Sb para a água mineral em diferentes temperaturas e tempos de estocagem. A temperatura igual ou superior a 50 °C, bem como o tempo de estocagem, são condições promotoras da migração de Sb para a água mineral. Portanto, os fatores mais importantes a serem considerados na migração de Sb para a água mineral são o tempo de estocagem e a

temperatura. Portanto, não há a necessidade de simular a etapa de transporte nos ensaios de migração específica de Sb, porém as condições de contato definido pela Anvisa, 40 °C por 10 dias, precisa ser revisto, pois a migração de Sb é mais acentuada ao longo do tempo e temperatura acima de 50 °C.

Referências Bibliográficas

Agency For Toxic Substances And Disease Registry (ATSDR). **Toxicological Profile for Antimony and Compounds**: Draft for public comment april 2017. Atlanta, Georgia, 2017. 226 p. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2017.

Al-Otoum, F; Al-Ghouti, MA; Costa Jr., OS; Khraisheh, M Impact of temperature and storage time on the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) containers into bottled water in Qatar. **Environ. Monit. Assess.**,189, 12, 2017.

Andra, SS; Makris, KC; Shime JP, Lu, C Co-leaching of brominated compounds and antimony from bottled water. **Environment International**, 38: 45-53, 2012.

Andrade, JK de; Andrade, CK de; Felsner, ML et al. Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption. **Microchemical Journal**, 133, 222-230, 2017.

Anjos, CAR. influência do processo de transformação na geração de acetaldeído e níveis residuais em embalagens de poli (etilenotereftalato) (PET) e em bebidas - artigo de revisão. **BioEng**, 1, 3, 277-290, 2007.

Bach, C; Dauchy, D; Severin, I; Munoz, JF; Etienne, S; Chagnon, MC Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. **Food Chemistry**, 139, 672–680, 2013.

Barnes, KA; Sinclair, CR; Watson, DH **Chemical migration and food contact materials**. Boca Raton, FL: CRC Press, 464 , 2007.

BfR. Recommendation of the Federal Institute of Risk Assessment (BfR). **XVII. Poly(terephthalic acid diol esters)**, 2011. Disponível em: <https://bfr.ble.de/kse/faces/DBEmpfehlung_en.jsp>. Acesso em: 01 set. 2018.

Brandenburg, RK, Lee, JJJ. **Fundamentals of packaging dynamics**. Michigan, 162 p, 1988.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010.

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 91 de 11 de maio de 2001. Dispõe sobre critério gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 15 maio 2001.

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 18 mar. 2008.

Carneado, S; Hernández-Nataren, E; López-Sánchez, JF; Sahuquillo, A Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. **Food Chemistry**, 166, 544-550, 2014.

Catalá MR; Gavara, R **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos**. Valencia, Espanha: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 346 , 2002.

Chapa-Martínez, CA; Hinojosa-Reyes, L; Hernández-Ramírez, A; Ruiz-Ruiz, E; Maya-Treviño, L; Guzmán-Mar, JL An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Science of the total environment**, 565, 511-18, 2016.

Comissão Das Comunidades Europeias. Regulamento (UE) Nº 10/2011, de 14 de Janeiro de 2011. Relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a

entrar em contacto com os alimentos. **Jornal Oficial da União Europeia**, Bruxelas, L 12, 15 Jan. 2011. 89 p. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=EN>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Dantas, TBH Embalagens para transporte e distribuição: avaliação de desempenho. *In*: CURSO DE EMBALAGENS DE VIDRO PARA ALIMENTOS E BEBIDAS, 2018, Campinas. **Palestra** [...]. Campinas: ITAL/CETEA, 2018.

Fan, Y-Y; Zheng, J-L; Ren, J-H; Luo, J; Cui, X-Y; Ma, LQ Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. **Environmental Pollution**, 192, 113-120, 2014.

Haldimann, M; Alt, A; Blanc, A; Brunner, K; Sager, F; Dudler, V Migration of antimony from PET trays into food simulant and food: determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data. **Food Addit. Contam. Part A**, 30, 3, 587-598, 2013.

Hansen, HR; Pergantis, SA Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 21:731–733, 2006.

Jesus, A; Dessuy, MB; Huber, CS; Zmozinski, AV; Duarte, AT; Vale, MGR; Andrade, JB Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. **Microchemical Journal**, 124, 222-227, 2016.

Keresztes, S; Tatár, E; Mihucz, VG; Virág, I; Majdik, C; Záray, G Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. **Science of the Total Environment**, 407, 4731–4735, 2009.

Kiyataka, PHM; Dantas, ST; Pallone, JAL.; Albino, AC. Antimony assessment in PET bottles for soft drink. **Food Anal. Methods**, 11,1, 1-9, 2018.

Mohsenin, NN Physical properties of plant and animal materials: structure, physical characteristics and mechanical properties. 2nd. ed. New York: **Gordon and Breach**, 1986. 891 p.

Nazareno, AC; Silva, IJ da; Vieira, AMC.; Vieira, FMC.; Miranda, KOS. Níveis de vibração e choques em diferentes estradas durante o transporte de ovos férteis. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, 7, 8, 900-905, 2013.

Padula, M Food packaging legislation in South and Central America. In: Rijk, R.; Veraart, R. (Ed.). **Global legislation for food packaging materials**. Germany: Wiley-VCH, 2010. cap. 15, p. 255-282. Disponível em: <<https://www.worldpackaging.org/Uploads/SaveTheFood/GlobalLegislationFoodPackagingMaterials.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

Padula, M. Migração De Substâncias Químicas Da Embalagem Para Alimentos. In: Simpósio Internacional Da Abrapa, 5.; Seminário Ital De Segurança Alimentar, 3.; Simpósio Brasileiro De Microbiologia De Alimentos Da SBM, 9., 2006, São Paulo. **Palestra** [...]. São Paulo: Abrapa, 2006. 15 P.

Piringer, OG; Baner, AL **Plastic packaging**: interactions with food and pharmaceuticals. 2nd ed. rev. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008. xviii, 614 p.

Reimann, C; Birke, M; Filzmoser, P Temperature-dependent leaching of chemical elements from mineral water bottle materials. **Applied Geochemistry**, 27, 1492–1498, 2012.

Romão, W; Spinacé, MAS; De Paoli, MA Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**: Ciência e Tecnologia, Campinas, 19, 2, 121-132, 2009.

Sarantopoulos, CIGL; Teixeira, FG **Embalagens Plásticas Flexíveis**. 2. ed. Campinas: ITAL/CETEA, 432, 2017.

Shotyk, W; Krachler, M; Chen, B Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. **Royal Society of Chemistry**, 8, 288-292, 2006.

Skoog, DA; Holler, FJ; Crouch, SR **Princípios de análise instrumental**. Tradução de Celio Pasquini. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

Tukur, A; Sharp L; Stern, B; Tizaoui, C; Benkreira, H PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: The case of British and Nigerian bottles. **Journal of Environmental Monitoring**, 14, 1237–1247, 2012.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **2018 edition of the drinking water standards and health advisories tables**. Washington, DC: EPA, 2018. 12 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-3/documents/dwtable2018.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Welle, F; Franz, R Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modeling compared with literature data. **Food Additives and Contaminants** 28, 115–126, 2011.

Westerhoff, P; Prapaipong, P; Shock, E.; Hillaireau, A Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Water Research**. 42, 148-156, 2008.

DISCUSSÃO GERAL

O politereftalato de etileno (PET) é o material mais utilizado na fabricação de embalagens para bebidas carbonatadas, não carbonatadas e água mineral, pois apresenta diversas vantagens, que incluem resistência e baixo peso. Entretanto, diversos compostos inorgânicos são utilizados como catalisadores no processo de fabricação da resina de PET, principalmente, o trióxido de antimônio (Sb_2O_3). A importância de monitorar a presença de Sb nas bebidas acondicionadas em PET deve-se aos riscos que pode causar à saúde humana, como aumento do nível de colesterol e a diminuição do nível de açúcar no sangue. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o trióxido de antimônio no Grupo 2 B, como sendo possivelmente carcinogênico para o ser humano. Atualmente, há legislações, Europeia, Americana, Japonesa e Brasileira, que estabelecem limites de migração de trióxido de antimônio, expresso como antimônio e os métodos analíticos para sua quantificação.

Nesse contexto, os fatores que influenciam na migração do antimônio devem ser estudados. Fatores como temperatura, tempo de estocagem e a concentração total de Sb na garrafa PET podem aumentar a migração de Sb na bebida e não se tem dados da influência dos efeitos da vibração durante o transporte.

Nesse trabalho foi desenvolvido um método analítico que inclui a mineralização da garrafa PET em um digestor de alta pressão, utilizando uma massa de amostra 300 mg e quantificação do Sb em ICP OES. Este método foi validado e aplicado na quantificação de Sb em garrafas de refrigerantes e água mineral e estão apresentados nos capítulos 2 e 3, respectivamente. Também foi estudada a presença de Sb em refrigerante utilizando a própria bebida e foi realizado o ensaio de migração específica, com emprego de simulante de bebidas ácidas, solução de ácido acético 3%, conforme estabelecido pela Resolução RDC nº51/10, os resultados estão apresentados no capítulo 2. No capítulo 3, foi desenvolvido o método para quantificação de Sb em água mineral, utilizando uma pré redução do Sb com L-cisteína e quantificação em ICP OES com gerador de hidreto. O método foi aplicado para quantificação de Sb em diversas marcas de água mineral comercializadas na região de Campinas e também foi realizada uma comparação entre as condições de ensaios propostas pela Anvisa e regulamento europeu para a migração específica de

Sb. No capítulo 4 foi verificada a influência da temperatura, tempo e efeitos da vibração do transporte na migração de Sb em água mineral.

Inicialmente, foi desenvolvido um método analítico para a mineralização da garrafa PET utilizando um digestor de alta pressão. Utilizou-se uma massa de 300 mg de amostra e o melhor procedimento de mineralização do PET foi a utilização de uma mistura de 3 mL de ácido nítrico concentrado e 0,75 mL de ácido sulfúrico concentrado e o programa de digestão consistiu de uma rampa de temperatura com aquecimento por 25 minutos até atingir 280 °C, o forno permaneceu nesta temperatura por 15 minutos. Uma nova rampa foi programada com aquecimento por 25 minutos até 320 °C e permaneceu nesta temperatura por 180 minutos. Com este procedimento de mineralização, a amostra foi totalmente digerida, não apresentando sobrenadante e um teor de carbono residual inferior a 1%. Foram estudadas 19 amostras de diferentes marcas de refrigerantes e 19 amostras de diferentes marcas de água mineral e o teor de Sb total presentes nas garrafas PET de refrigerantes variaram de 272 mg kg⁻¹ a 650 mg kg⁻¹ e nas garrafas de água mineral que variaram de 173,4 mg kg⁻¹ a 253,2 mg kg⁻¹. No Brasil não há limite para Sb total em garrafas PET, porém, na Alemanha o limite é de 350 mg kg⁻¹, dessa forma 6 amostras de garrafas de refrigerantes ficaram acima deste limite.

As 19 amostras de refrigerantes foram estocadas por 180 dias a 35°C e a concentração de Sb antes da estocagem e após a estocagem permaneceram abaixo do limite de quantificação, 20 µg L⁻¹. As garrafas de PET também foram submetidas ao ensaio de migração específica de antimônio, conforme procedimento da Anvisa que utiliza um simulante para bebidas ácidas, ácido acético 3%, e contato por 10 dias à temperatura de 40 °C. Todas as amostras analisadas apresentaram concentração de Sb abaixo do LOQ, 23,5 µg L⁻¹. Os resultados mostraram que todas as garrafas de refrigerantes avaliadas continham Sb, porém a migração de Sb ficou abaixo do limite máximo permitido pela RDC nº17/08 da Anvisa, 40 µg L⁻¹.

Para garantir a qualidade analítica na quantificação de Sb em água mineral foi imprescindível utilizar uma técnica que tenha exatidão e precisão adequados e limites de detecção e quantificação, abaixo do limite máximo permitido de Sb em água pelos diversos países. Neste trabalho foi utilizada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com gerador de hidreto para quantificação de Sb em água, em concentração abaixo de 5 µg L⁻¹. A geração de

hidreto aumenta a seletividade e a sensibilidade, pois quase 100% do analito é transportado até o plasma e as etapas de atomização e excitação dos elementos são mais eficientes, pois gastam menos energia nos processos de dessolvatação e vaporização, pelo fato do analito estar na forma gasosa. Tanto antimônio pentavalente (Sb^{5+}) quando o antimônio trivalente (Sb^{3+}) formam hidreto, porém, a cinética de reação do Sb^{5+} é mais lenta, por isso todos os íons de Sb precisam estar na forma trivalente para reagir com o agente redutor.

Para garantir esta condição, foi realizada uma pré redução com L-cisteína. Para tanto, neste trabalho utilizou-se 10 mL de amostra (água mineral), adicionou-se 1 mL de ácido clorídrico concentrado e 1 mL de L-cisteína a 18% (m/v), obtendo-se uma quantidade final de 1,5% de L-cisteína. Posteriormente, a mistura foi aquecida à temperatura superior a 90 °C por 15 minutos. Após o resfriamento da amostra, o teor de antimônio foi quantificado diretamente no ICP OES com gerador de hidreto, utilizando como agente redutor uma solução de borohidreto de sódio (1%) em meio alcalino. Este método apresentou um limite de detecção de 0,52 $\mu\text{g L}^{-1}$ e limite de quantificação de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A precisão e a exatidão atenderam os requisitos descrito por INMETRO (2018).

Três garrafas de cada uma das 19 marcas de água mineral avaliadas foram estocadas a 40 °C por 10 dias, conforme estabelecido pela RDC nº51/10 da Anvisa e outras três garrafas foram estocadas a 60 °C por 10 dias, conforme estabelecido pelo Regulamento europeu 10/2011. Em todas as amostras adquiridas, os valores obtidos para a concentração de Sb na condição de zero dia (dia da compra) e nas amostras após acondicionamento por 10 dias a 40 °C, ficaram abaixo do limite de quantificação de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em 10, das 19 amostras submetidas a 60 °C por 10 dias (condição estabelecida pelo regulamento europeu), o valor de migração de Sb ficou na faixa de 1,59 a 4,42 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Todas as amostras avaliadas, em ambas condições, apresentaram teores de Sb abaixo do limite máximo de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido pelas legislações da Anvisa e do regulamento europeu. Em relação as 9 amostras que não apresentaram migração de Sb acima de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, após 10 dias de contato a 60 °C, considerando que todas as garrafas de PET analisadas apresentaram teor de Sb acima de 170 mg kg^{-1} , acredita-se que existe a variabilidade entre as garrafas PET, no que se refere à qualidade da matéria prima, tecnologia utilizada na fabricação das garrafas e a

diferença de formulação entre os fabricantes de PET. O grau de cristalinidade também é um fator importante para explicar a diferença de migração de Sb na mesma temperatura, pois polímeros semicristalinos, como o PET, contêm regiões morfológicas amorfas e cristalinas. Nas garrafas com maior grau de cristalinidade a difusão do Sb no polímero será menor, pois as regiões cristalinas são impermeáveis e atuam como “nós” entre as cadeias do polímero, restringindo a sua movimentação e, conseqüentemente, a mobilidade do migrante. Outro fator é o grau de orientação das moléculas de PET após o processo de fabricação das garrafas, pois quanto maior a orientação das moléculas de PET, menor será a difusão do Sb no polímero. Conseqüentemente, a cristalinidade em combinação com a orientação das cadeias do PET na embalagem são fatores não estudados neste trabalho, porém, podem explicar as diferenças nos resultados da migração de Sb entre as garrafas analisadas .

A influência dos fatores temperatura, tempo e efeitos da vibração do transporte na migração de Sb para água mineral, também foram estudada. As garrafas ficaram estocadas nas temperaturas 40 °C, 50 °C e 60 °C, após o ensaio de vibração randômica, vibração senoidal e sem vibração. Avaliou-se os períodos de estocagem de 3 dias, 7 dias, 10 dias, 14 dias e 21 dias e os teores de Sb que migraram da garrafa de PET para água mineral foram quantificados utilizando o método desenvolvido, validado e relatado no capítulo 3. Para verificar a concentração inicial de Sb na água mineral antes da estocagem, três garrafas de água mineral foram analisadas antes do ensaio dos efeitos de vibração, três garrafas foram analisadas logo após a vibração senoidal e outras três garrafas após a vibração randômica. Na temperatura de 40 °C, em todos os períodos avaliados. As amostras submetidas às vibrações senoidal e randômica e sem vibração apresentaram resultados para a concentração de Sb inferiores ao limite de quantificação do método. As amostras que ficaram estocadas a 50 °C, o maior teor de Sb foi observado no período de 21 dias de estocagem e os resultados foram $1,72 \pm 0,30 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,96 \pm 0,31 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,77 \pm 0,21 \mu\text{g L}^{-1}$, nas situações sem vibração, vibração senoidal e vibração randômica, respectivamente. Na temperatura de 60 °C o maior valor de migração também aconteceu no período de estocagem de 21 dias e os valores foram $4,38 \pm 0,75 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,07 \pm 0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e $4,13 \pm 0,22 \mu\text{g L}^{-1}$.

Pelo teste estatístico (ANOVA) os fatores tempo e temperatura influenciaram no aumento da migração de Sb da embalagem PET para água mineral

e o fator vibração não foi significativo. Pela análise de comparação entre médias pareadas, pelo método de Turkey, verificou-se uma diferença significativa ($p < 0,05$) para todos os tempos estudados e para todas as três temperaturas e não houve diferenças entre os tipos de vibração. Portanto, os fatores mais importantes a serem considerados na migração de Sb para a água mineral são o tempo de estocagem e a temperatura. Portanto, não há a necessidade de simular a etapa de transporte nos ensaios de migração específica de Sb, porém, as condições de contato definido pela Anvisa, 40 °C por 10 dias precisa ser revisto, pois a migração de Sb é mais acentuada ao longo do tempo e temperatura acima de 50 °C.

CONCLUSÕES GERAIS

Concluiu-se que a mineralização do PET em um digestor de alta pressão e a quantificação de antimônio por ICP OES foi eficiente e mostrou-se como uma boa opção às técnicas analíticas de maior custo, como ICP-MS. A quantificação de Sb em água mineral, com limite de quantificação abaixo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, foi possível com emprego da técnica de geração de hidreto acoplado ao ICP OES, com pré redução do antimônio pentavalente para antimônio trivalente utilizando L-cisteína em meio ácido.

Constatou-se que o Sb está presente na garrafa PET utilizada no armazenamento de refrigerante e água mineral, comercializada no Brasil, porém, todas as bebidas avaliadas atenderam os limites de concentração de Sb estabelecidos no país. Observou-se que os fatores tempo e temperaturas influenciam no aumento da migração de Sb para água mineral, principalmente, temperaturas iguais ou superiores a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, e que não há a necessidade de simular a etapa de transporte nos ensaios de migração específica de Sb. Verificou-se que a condição de contato estabelecido pelo Regulamento Europeu ($60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 dias) apresentou uma migração de antimônio superior em relação à condição de contato estabelecida pela Anvisa ($40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 dias). Em ambas condições de contato, todas as amostras avaliadas apresentaram concentrações de antimônio abaixo do limite máximo de migração estabelecido pela Anvisa e pelo regulamento europeu.

A presença de Sb em embalagens PET utilizadas para água e refrigerantes, pode indicar possíveis contaminações ambientais em caso da não reciclagem e descarte das garrafas em locais inapropriados. No Brasil, se permite somente a utilização de resina virgem (não reciclada) para fabricação de embalagem para contato com água mineral. Já para refrigerantes a resina de PET pós consumo reciclada (PET PCR) pode ser utilizada, o que pode minimizar os impactos ambientais.

Estudo de migração específica de antimônio realizado nessa tese indicaram que não deve causar preocupação à segurança do consumidor, quanto à exposição por migração de Sb para as bebidas estudadas, quando o produto é utilizado nas condições previsíveis de uso.

Sugere-se que novos estudos sejam realizados a fim de se verificar outros fatores não verificados neste trabalho que podem potencializar a migração de Sb para bebidas: formulação da resina, os parâmetros de fabricação da pré-forma e da

embalagem, ligação do Sb ao PET, grau de cristalinidade e de orientação das garrafas, exposição a radiação solar e composição dos alimentos e bebidas. Também, sugere-se que todas as avaliações realizadas neste trabalho sejam feitas em garrafas do tipo PET PCR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIR (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE REFRIGERANTES E DE BEBIDAS NÃO ALCOÓLICAS). **Refrigerantes**. Brasília: ABIR, [2018]. Disponível em: <<https://abir.org.br/o-setor/dados/refrigerantes/>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

Agency For Toxic Substances And Disease Registry (ATSDR). **Toxicological Profile for Antimony and Compounds**: Draft for public comment april 2017. Atlanta, Georgia, 2017. 226 p. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2017.

Al-Otoum, F; Al-Ghouti, MA; Costa Jr., OS; Khraisheh, M Impact of temperature and storage time on the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) containers into bottled water in Qatar. **Environ. Monit. Assess.**,189, 12, 2017.

Alpek. **2017 annual report. Mexico**: Alpek, 2017. 126 p. Disponível em: <<http://www.alpek.com/pdf/2018/ALPEK-Annual-Report-2017.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Altunay, N; Gürkan, R; Yildirim, EA new ultrasound assisted-cloud point extraction method for the determination of trace levels of tin and antimony in food and beverages by flame atomic absorption spectrometry. *Food Analytical Methods* 9:2960-2971,2016.

Andra, SS; Makris, KC; Shime JP, Lu, C Co-leaching of brominated compounds and antimony from bottled water. **Environment International**, 38: 45-53, 2012.

Andrade, CT **Dicionário de polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 256 p, 2001.

Andrade, JK de; Andrade, CK de; Felsner, ML et al. Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption. **Microchemical Journal**, 133, 222-230, 2017.

Anjos, CAR. influência do processo de transformação na geração de acetaldeído e níveis residuais em embalagens de poli (etilenotereftalato) (PET) e em bebidas - artigo de revisão. *BioEng*, 1, 3, 277-290, 2007.

AOAC **Appendix K**: Guidelines for dietary supplements and botanicals, <http://www.eoma.aoac.org/app_k.pdf> / (accessed 07.07.2016).

Arvanitoyannis, IS; Bosnea, L Migration of substances from food packaging materials to foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44, 2, 63-76, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET (ABIPET). Industria do PET no Brasil: mercado, perspectivas, reciclagem. São Paulo: ABIPET, [s.d]. 20p., <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=36>> / (Accessed: 07.11.16).

ATSDR (Agency For Toxic Substances And Disease Registry). **Toxicological Profile for Antimony and Compounds**: Draft for public comment april 2017. Atlanta, Georgia, 2017. 226 p. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2017.

Azevedo, ASB **Influência das condições de armazenamento no envelhecimento de preformas de polietileno tereftalato (PET) para embalagens de bebidas carbonatadas**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

Bach, C; Dauchy, D; Severin, I; Munoz, JF; Etienne, S; Chagnon, MC Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*, 139, 672–680, 2013.

Bach, C, Dauchy, D, Chagnon, MC, Etienne, S Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Research* 46:571–583, 2012.

Barnes, KA; Sinclair, CR; Watson, DH **Chemical migration and food contact materials**. Boca Raton, FL: CRC Press, 464 , 2007.

Batista E; Pessoa AGG; Guerra MBB; Miranda K; Pereira-filho ER Fast sequential determination of As and Sb, Bi and Pb by continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. *Food Anal. Methods* 6:1212-1222, 2013.

BfR. Recommendation of the Federal Institute of Risk Assessment (BfR). **XVII. Poly(terephthalic acid diol esters)**, 2011. Disponível em: <https://bfr.ble.de/kse/faces/DBEmpfehlung_en.jsp>. Acesso em: 01 set. 2018.

Brandenburg, RK, Lee, J.J.L. **Fundamentals of packaging dynamics**. Michigan, 162 p, 1988.

Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 987, de 08 de dezembro de 1998. Aprova o Regulamento Técnico para embalagens descartáveis de polietileno tereftalato - PET - multicamada destinadas ao acondicionamento de bebidas não alcóolicas carbonatadas, constante do Anexo desta Portaria. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, de 09 de dezembro de 1998.

Brasil. Ministério da Saúde - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução n. 105 de 19 de maio de 1999. Aprova o regulamento técnico sobre disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 20 maio 1999.

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 91 de 11 de maio de 2001. Dispõe sobre critério gerais para embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 15 maio 2001.

Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Aprova o regulamento técnico para águas envasadas e gelo. Resolução n. 274 de 22 de setembro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, Brasília, DF, 22 set. 2005

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 17 de 17 de março de 2008. Dispõe sobre regulamento técnico sobre lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília**, DF, 18 mar. 2008.

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 20 de 26 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre

embalagens de polietileno tereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinado a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 27 mar. 2008.

Brasil. Ministério de Minas e Energia Departamento Nacional de Produção Mineral. Portaria nº 374, de 1 de outubro de 2009. Aprova a Norma Técnica que dispõe sobre as Especificações Técnicas para o Aproveitamento de água mineral, termal, gasosa, potável de mesa, destinadas ao envase, ou como ingrediente para o preparo de bebidas em geral ou ainda destinada para fins balneários, em todo o território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 7 de outubro de 2009.

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010.

Brasil. Ministério da Saúde – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n. 52 de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2010.

Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 21 nov. 2012.

Bureau Of Indian Standards. **IS 13428**: packaged natural mineral water: specification. New Delhi: BIS, 2005. 47 p. Disponível em: <https://archive.org/stream/gov.in.is.13428.2005/is.13428.2005_djvu.txt>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Butcher, DJ Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, DOI:10.1080/05704928.2012. 717570, 2012 (on line version).

CADE (CONSELHO ADMINISTRATIVO DE DEFESA ECONÔMICA). **Pesquisa processual:** Processo 08700.006512/2018-31. Disponível em: https://sei.cade.gov.br/sei/modulos/pesquisa/md_pesq_processo_exibir.php?0c62g277GvPsZDAxAO1tMiVcL9FcFMR5UuJ6rLqPEJuTUu08mg6wxLt0JzWxCor9mNcMY P8UAjTVP9dxRfPBccSu16HULN8I7ChUOm213Sgt4ygl0ozfgTHHmvdnuOpY. Acesso em: 03 maio 2019.

Cadore, S; Matoso, E; Santos, MCA espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, 31, 6, 1533-1542, 2008.

Canevarolo JR, SV. **Ciência dos polímeros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 277, 2006.

Carneado, S; Hernández-Nataren, E; López-Sánchez, JF; Sahuquillo, A Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. **Food Chemistry**, 166, 544-550, 2014.

Catalá MR; Gavara, R **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos**. Valencia, Espanha: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 346 , 2002.

Chapa-Martínez, CA; Hinojosa-Reyes, L; Hernández-Ramírez, A; Ruiz-Ruiz, E; Maya-Treviño, L; Guzmán-Mar, JL An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Science of the total environment**, 565, 511-18, 2016.

CNT (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE). **Rodoviário**. Brasília: CNT, 2019. Disponível em: <<http://www.cnt.org.br/Modal/modal-rodoviario-cnt>>. Acesso em: 24 jan. 2019.

Comissão Das Comunidades Europeias. Regulamento (UE) Nº 10/2011, de 14 de Janeiro de 2011. Relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. **Jornal Oficial da União Europeia**, Bruxelas, L 12, 15 Jan. 2011. 89 p. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=EN>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Conselho Da União Européia. Diretiva 98/83/CE, de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. **Jornal Oficial da União**

Europeia, L 330/32, 05 dez. 1998. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Dantas, TBH Embalagens para transporte e distribuição: avaliação de desempenho. *In*: CURSO DE EMBALAGENS DE VIDRO PARA ALIMENTOS E BEBIDAS, 2018, Campinas. **Palestra** [...]. Campinas: ITAL/CETEA, 2018.

Datamark. **Água mineral =<10 lt (on line)**. Disponível em <<https://www.datamark.com.br/analise-de-mercado/agua-mineral/agua-mineral-10-lt-670/>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

Datamark. **PET (on line)**. Disponível em < <http://www.datamark.com.br/analise-de-mercado/plasticos/plasticos-359/>>. Acesso em: 01 jul. 2018.

Datamark. **Refrigerantes Consumo (on line)**. Disponível em <<https://www.datamark.com.br/analise-de-mercado/bebidas-carbonatadas/refrigerantes-consumo-39/>>. Acesso em: 01 jul. 2018c.

Demirel, S.; Tuzen, M.; Saracoglu, S.; Soylak, M. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials. **Journal of Hazardous Materials**, 152, 3, 1020–1026, 2008.

Duh, B Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, 43, 11, 3147-3154, 2002.

Environmental Protection Agency National Primary **Drinking Water Regulations: Drinking Water Regulations for Aircraft Public Water Systems**, 2009.

European committee for standardization. EN 1186-1: materials and articles in contact with foodstuffs. **Plastics. Part 1: guide to the selection of conditions and test methods for overall migration**. Brussels, 2002.

Fan, Y-Y; Zheng, J-L; Ren, J-H; Luo, J; Cui, X-Y; Ma, LQ Effects of storage temperature and duration on realease of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. **Environmental Pollution**, 192, 113-120, 2014.

Félix, JS; Manzoli, JE; Padula, M; Monteiro, M. Evaluation of different conditions of contact for Caprolactam migration from multilayer polyamide films into food simulants. **Packaging Technology and Science**, 27, 457-466, 2014.

Feng, YL; Narasaki, H; Chen, HY; Tian, LC Speciation of antimony(III) and antimony(V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony. **Analytica Chimica Acta**, 386(3), 297–304, 1999.

Fivella, M.; Belzile, N; Chen, Yu-Wei Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. **Earth-Science Reviews**, Genebra e Canadá, v. 57, p. 125-176, 2002.

Fordham PJ; Gramshaw JW; Crews HM; Castle L Element residues in food contact plastics and their migration into food simulants, measured by inductively-coupled plasma-mass spectrometry. **Food Additives and Contaminants**, 12:651–669, 1995.

Froes RES; Neto WB; Naveira RLP; Silva NC; Nascentes CC; Silva JBB Exploratory analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) applied in the determination of metals in soft drinks. **Microchemical Journal** 92 (1), 68-72, 2009.

Garcia EEC; Sarantópoulos CIGL; Coltro L Materiais plásticos para embalagens rígidas. In: Oliveira, LM, Queiroz, GC (Ed.) **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas:ITAL/CETEA, 2008. cap. 1, p. 15-58.

Gouveia ST; Silva FV; Costa LM; Nogueira ARA; Nóbrega JA Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytica Chimica Acta** 445 (2): 269 – 275, 2001

Government Of Canada. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. **Guidelines for Canadian drinking water quality: summary table**. Ottawa, Ontario: Water and Air Quality Bureau, 2017. 25 p. Disponível em: <https://www.canada.ca/content/dam/hc-sc/migration/hc-sc/ewh-semt/alt_formats/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/sum_guide-res_recom-eng.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Guerra, MBB. et al. Determination of As and Sb in mineral waters by fast sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, Massachusetts, 3, 599-605, 2011.

Haldimann, M; Alt, A; Blanc, A; Brunner, K; Sager, F; Dudler, V Migration of antimony from PET trays into food simulants and food: determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data. **Food Addit. Contam. Part A**, 30, 3, 587-598, 2013.

Hansen, HR; Pergantis, SA Detection of antimony species in citrus juices and drinking water stored in PET containers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 21:731–733, 2006.

Horwitz, W. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. **Analytical Chemistry** 54:67–76, 1982.

Indorama Ventures. Indorama Ventures to Acquire PET business in Brazil maiden entry into key South American market strengthens its position as the #1 PET player globally. Bangkok: Indorama, 2018. Disponível em <<http://www.indoramaventures.com/en/updates/other-release/181/indorama-ventures-to-acquire-pet-business-in-brazil-maiden-entry-into-key-south-american-market-strengthens-its-position-as-the-1-pet-player-globally>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**, DOQ-CGCRE-008, Rev. 4:1-20, 2011

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**, DOQ-CGCRE-008, Rev. 7:1-28, 2018

International Agency For Research On Cancer. **Agents classified by the IARC Monographs**: volumes 1-123. France: IARC, 2018. 37 p. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/wpcontent/uploads/2018/09/ClassificationsAlphaOrder.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Israel (State). Ministry of Health. Public Health Regulations. The sanitary quality of drinking water and drinking water facilities. **Collection of Regulations**, n. 7263, jun.

2013. Disponível em: <https://www.health.gov.il/Subjects/Environmental_Health/drinking_water/Documents/Briut47-Eng.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Japan External Trade Organisation (JETRO) **Specification and standards for food, food additives etc. under the food sanitation act (abstracts) 2010**, April 2011. JETRO Available from: <http://www.jetro.go.jp/ext_images/en/reports/regulations/pdf/foodext2010e.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Jesus, A; Dessuy, MB; Huber, CS; Zmozinski, AV; Duarte, AT;Vale, MGR; Andrade, JB Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. **Microchemical Journal**, 124, 222-227, 2016.

Jo, M; Kim, T; Choi, S *et al.* Investigation of antimony in natural water and leaching from polyethylene terephthalate (PET) bottled. *In: WORLD CONGRESS ON NEW TECHNOLOGIES (NewTech'17)*, 3., 2017, Rome. **Proceedings** [...].Canada: International Aset Inc, 2017. Paper No. ICEPR 147, DOI: 10.11159/icepr17.147 ICEPR 147-1. Disponível em: <https://avestia.com/NewTech2017_Proceedings/files/paper/ICEPR/ICEPR_147.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Keresztes, S; Tatár, E; Mihucz, VG; Virág, I; Majdik, C; Záray, G Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water. **Science of the Total Environment**, 407, 4731–4735, 2009.

Kiyataka, PHM, Dantas ST, Pallone JAL Method for assessing lead, cadmium, mercury and arsenic in high-density polyethylene packaging and study of the migration into yoghurt and simulant, **Food Additives Contaminants** 31(1): 156 – 163, 2014.

Kiyataka, PHM, Dantas ST, Pallone JAL Method for analysis and study of migration of lead, cadmium, mercury and arsenic from polypropylene packaging into ice cream and simulant, **Food Analytical Methods** 08(9): 2331 – 2338, 2015.

Kiyataka, PHM. **Chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio em embalagens poliméricas**. 2013. 105 f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 24, 2013.

Kiyataka, PHM; Dantas, ST; Pallone, JAL.; Albino, AC. Antimony assessment in PET bottles for soft drink. **Food Anal. Methods**, 11,1, 1-9, 2018.

Korn, MGA. et al. Sample preparation for the determination of metals in food samples using spectroanalytical methods: a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, 43, 2, 67-92, 2008.

Krachler, M; Shotyk, W Trace and ultrace metals in bottled waters: Survey of sources worldwide and comparison with refillable metal bottles. **Science of the Total Environmental** 407: 1089-1096, 2009.

Krug, Francisco J. **Métodos de preparo de amostras**: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba, 2008.

Long, Z; Luo, Y; Zheng, C; Deng, P; Hou, X Recent dvance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part I-technique development. **Applied Spectroscopy Reviews**, 47, 382-413, 2012.

Malaysia. Ministry of Health Malaysia, Drinking Water Quality Surveillance Program. **Drinking water quality water**. Putrajaya, c2010. Disponível em: <<http://kmam.moh.gov.my/public-user/drinking-water-quality-standard.html>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Mohsenin, NN Physical properties of plant and animal materials: structure, physical characteristics and mechanical properties. 2nd. ed. New York: **Gordon and Breach**, 1986. 891 p.

National Association for PET Container Resources. Report on postconsumer PET container recycling activity in 2013. Sonoma, CA: **NAPCOR**; APR, 2014. 11 p. [cited 2015 Sep 24], http://www.napcor.com/pdf/NAPCOR_2013RateReport-FINAL.pdf>/>(Accessed: 08.12.16).

Nazareno, AC; Silva, IJ da; Vieira, AMC.; Vieira, FMC.; Miranda, KOS. Níveis de vibração e choques em diferentes estradas durante o transporte de ovos férteis. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, 7, 8, 900-905, 2013.

Oliveira, LM . e Queiroz, GC (Org.) **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: ITAL/CETEA, 2008. 372 p.

Padula, M Food packaging legislation in South and Central America. In: Rijk, R.; Veraart, R. (Ed.). **Global legislation for food packaging materials**. Germany: Wiley-VCH, 2010. cap. 15, p. 255-282. Disponível em: <<https://www.worldpackaging.org/Uploads/SaveTheFood/GlobalLegislationFoodPackagingMaterials.pdf>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

Padula, M. Migração De Substâncias Químicas Da Embalagem Para Alimentos. In: Simpósio Internacional Da Abrapa, 5.; Seminário Ital De Segurança Alimentar, 3.; Simpósio Brasileiro De Microbiologia De Alimentos Da SBM, 9., 2006, São Paulo. **Palestra** [...]. São Paulo: Abrapa, 2006. 15 P.

Padula, M; Ito, D Embalagem e segurança dos alimentos. **Informativo CETEA**. Campinas, 18, 2, 2-4, 2006.

Pinto, B; Reali, D Screening of estrogen-like activity of mineral water stored in PET bottles. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 212(2), 228–232, 2009.

Piringer, OG; Baner, AL **Plastic packaging**: interactions with food and pharmaceuticals. 2nd ed. rev. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008. xviii, 614 p.

Pohl, P; Jamroz, P. Recent achievements in chemical hydride generation inductively coupled and microwave induced plasmas with optical emission spectrometry detection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 26, 1317-1337, 2011

Rath, S; Trivelin, LA; Imbrunito, T Antimoniais empregados no tratamento da leishmaniose: estado da arte. **Química Nova**, 26, 4, 2003.

Reimann, C; Birke, M; Filzmoser, P Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification. **Applied Geochemistry** 25:1030–1046, 2010.

Reimann, C; Birke, M; Filzmoser, P Temperature-dependent leaching of chemical elements from mineral water bottle materials. **Applied Geochemistry**, 27, 1492–1498, 2012.

Romão, W; Franco, MF; Corilo, YE; Eberlin, MN; Spinacé, MAS; De Paoli, M Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**, 94:1849–1859, 2009.

Romão, W; Spinacé, MAS; De Paoli, MA Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, 19, 2, 121-132, 2009.

Rungchang S; Numthuam S; Qiu X; Li Y; Satake T Diffusion coefficient of antimony leaching from polyethylene terephthalate bottles into beverages. **Journal of Food Engineering** 115:322 – 329, 2013.

Sánchez-Martínez, M; Pérez-Corona, T; Cámara, C; Madrid, Y Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants. **Food Chemistry**, 141(2), 816–822, 2013

Sarantopoulos, CIGL; Teixeira, FG **Embalagens Plásticas Flexíveis**. 2. ed. Campinas: ITAL/CETEA, 432, 2017.

Sax, L Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors. **Environmental Health Perspectives**, 118(4), 445–448, 2010

Schiavo, D; Trevizan, LC; Pereira-Filho, ER et al. Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing. **Spectrochimica Acta Part B**, 64, 6, 544-548, 2009.

Shimamoto, GG; Kazitoris, B; Lima, L; Abreu, N; Salvador, V; Bueno, MI; Castro, EV; Filho, EAS; Romão, W Quantificação de antimônio em garrafas de politereftalato de etileno (PET) Brasileiras por fluorescência de raios-X e avaliação quimiométrica para verificar a presença de pet reciclado através do teor de ferro. **Química Nova** 34 (8): 1389-1393, 2011.

Shotyk W; Krachler M Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage. **Environmental Science & Technology** 41:1560–1563, 2007.

Shotyk, W; Krachler, M; Chen, B Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony from PET containers. **Royal Society of Chemistry**, 8, 288-292, 2006.

Skoog, DA; Holler, FJ; Crouch, SR **Princípios de análise instrumental**. Tradução de Celio Pasquini. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

Smedley, P L A survey of the inorganic chemistry of bottled mineral waters from the British Isles. **Applied Geochemistry**, 25, 12, 1872-1888, 2010.

Sneddon, J; Hardaway, C; Bobbadi, KK; Reddy, AK Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy: an overview and selected recent applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, 41, 1, 1-14, 2006.

Standardization Administration Of China. **GB 5749**: standards for drinking water quality. China: SAC, 2006. 17 p. Disponível em: <http://www.iwa-network.org/filemanager-uploads/WQ_Compndium/Database/Selected_guidelines/016.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Swift D, (2014) 2015: a time for change. In: **LAPET** Conference, 12., 2014, Mexico City. Proceedings. Singapore: Centre for Management Technology.

Takase, I; Pereira, HB; Luna, AS; Grinmerg, P; Campos, RC A Geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, 25, 6B, 1132-1144, 2002.

Thiele, UK The current status of catalysis and catalyst development for the industrial process of poly(ethylene terephthalate) polycondensation. **Int J Polymeric Mat** , 50, 387–394, 2001.

Tukur, A; Sharp L; Stern, B; Tizaoui, C; Benkreira, H PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: The case of British and Nigerian bottles. **Journal of Environmental Monitoring**, 14, 1237–1247, 2012.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **2018 edition of the drinking water standards and health advisories tables**. Washington, DC: EPA, 2018. 12 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-3/documents/dwtable2018.pdf>>. Acesso em: 19 jan. 2019.

Welle, F; Franz, R Migration of antimony from PET bottles into beverages: Determination of the activation energy of diffusion and migration modeling compared with literature data. **Food Additives and Contaminants** 28, 115–126, 2011.

Westerhoff, P; Prapaipong, P; Shock, E.; Hillaireau, A Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. **Water Research**. 42, 148-156, 2008.

White Jr., RT; Kettisch, P; Kainrath, P The high pressure asher: a high-performance sample decomposition system as an alternative to microwave-assisted digestion. **Atomic Spectroscopy**, 19, 6, 187-192, 1998.

WHO (World Health Organization). **Antimony in drinking-water**. 3rd. ed. Geneva: WHO, 2003.14p. Disponível em: <https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2019.

ANEXOS

Rightslink® by Copyright Clearance Center

https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet



RightsLink®

Home

Account
Info

Help

SPRINGER NATURE

Title: Antimony Assessment in PET Bottles for Soft Drink

Author: Paulo Henrique M. Kiyataka, Sílvia T. Dantas, Aline Cristina Albino et al

Publication: Food Analytical Methods

Publisher: Springer Nature

Date: Jan 1, 2017

Copyright © 2017, Springer Science Business Media New York

Logged in as:
Paulo Henrique Kiyataka
Instituto de Tecnologia de Alimentos

LOGOUT

Order Completed

Thank you for your order.

This Agreement between Instituto de Tecnologia de Alimentos -- Paulo Henrique Kiyataka ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

Your confirmation email will contain your order number for future reference.

[printable details](#)

License Number	4478161024017
License date	Nov 29, 2018
Licensed Content Publisher	Springer Nature
Licensed Content Publication	Food Analytical Methods
Licensed Content Title	Antimony Assessment in PET Bottles for Soft Drink
Licensed Content Author	Paulo Henrique M. Kiyataka, Sílvia T. Dantas, Aline Cristina Albino et al
Licensed Content Date	Jan 1, 2017
Licensed Content Volume	11
Licensed Content Issue	1
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	academic/university or research institute
Format	print and electronic
Portion	full article/chapter
Will you be translating?	no
Circulation/distribution	2,001 to 5,000
Author of this Springer Nature content	yes
Title	Estudo de antimônio em garrafas PET
Institution name	Unicamp
Expected presentation date	Feb 2019
Requestor Location	Instituto de Tecnologia de Alimentos Avenida Brasil 2880 Campinas, São Paulo 13070-178 Brazil Attn: Instituto de Tecnologia de Alimentos
Billing Type	Invoice

Rightslink® by Copyright Clearance Center

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

Billing address	Instituto de Tecnologia de Alimentos Avenida Brasil 2880
	Campinas, Brazil 13070-178 Attn: Instituto de Tecnologia de Alimentos
Total	0.00 USD

ORDER MORE **CLOSE WINDOW**

Copyright © 2018 [Copyright Clearance Center, Inc.](#) All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customercare@copyright.com