



AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM UTENSÍLIOS CERÂMICOS DE USO DOMÉSTICO PARA CONTATO COM ALIMENTOS

Bianca Helena **Oliveira**¹; Paulo Henrique Massaharu **Kiyataka**², Sandra Balan Mendoza **Jaime**³

Nº 14243

RESUMO - Foram analisadas 26 amostras de canecas cerâmicas adquiridas diretamente de estabelecimentos comerciais, com capacidade volumétrica de 100 a 380 mL de procedência nacional (27%) e importada da China (73%), variando nos revestimentos interno e externo de diferentes colorações (branco, preto, vermelho, marrom, amarelo, azul, violeta e alaranjado). As amostras estudadas foram avaliadas com relação ao atendimento à Resolução nº27/96 da Anvisa: migração total e migração específica de chumbo e cádmio. Embora não especificado na legislação vigente, as amostras também foram analisadas com relação à migração específica de cromo, para verificar a pertinência de estabelecer limite para esse elemento. Inicialmente, todas as amostras foram caracterizadas quanto à massa (peso) e capacidade volumétrica total. O resíduo de migração total foi quantificado gravimetricamente após o contato da amostra com água ultrapurificada em autoclave a 121°C por 30 minutos. Na quantificação dos metais utilizou-se o Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) após o contato da amostra com o simulante ácido acético a 4% à temperatura de 80°C por 2 horas. Entre as amostras nacionais e importadas analisadas observou-se que todas as unidades atenderam aos limites de migração total e específica de chumbo e cádmio estabelecidos pela Anvisa e a migração de cromo foi inferior ao limite de quantificação do método empregado, correspondente a 0,01 mg/kg.

Palavras-chaves: artigos cerâmicos, migração total, migração específica de Pb, Cd, Cr, ICP-OES.

1 Autor, Bolsista CNPq (PIBITI): Graduação em Engenharia de Alimentos, Centro Universitário Padre Anchieta, Jundiaí-SP; b.h.oliveira@uol.com.br

2 Colaborador: Pesquisador do CETEA/ITAL, Campinas-SP

3 Orientador: Pesquisador do CETEA/ITAL, Campinas-SP; sandra@ital.sp.gov.br



ABSTRACT - 26 samples of ceramic mugs were purchased from shops and were analyzed. Their volumetric capacity is 100-380 mL, being 27% of national origin and 73% imported from China, ranging in internal and external coatings and colors (white, black, red, brown, yellow, blue, violet and orange). The samples were evaluated according the Resolution No. 27/96 of ANVISA: overall migration and specific migration of lead and cadmium. Although not specified in the legislation, the samples were also analyzed for the specific migration of chromium, to verify the appropriateness of establishing limit for this element. Initially, all samples were characterized for mass (weight) and total volumetric capacity. The overall migration was quantified gravimetrically after contact of the sample with ultrapure water in an autoclave at 121°C for 30 minutes. When quantifying the metal, the Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) was used, after the contact of the sample with acetic acid simulant 4% at a temperature of 80 ° C for 2 hours. Between national and imported samples all units met the limits of total and specific migration of lead and cadmium established by ANVISA and the migration of chromium was below the quantification limit of the method used, corresponding to 0.01 mg / kg.

Key-words: ceramic ware, overall migration, specific migration of Pb, Cd, Cr, ICP-OES.

1 INTRODUÇÃO

Os artigos de cerâmica ou louça são amplamente utilizados no Brasil e a produção brasileira atende a maior parte do mercado doméstico nacional, chegando a atingir 90% de participação. O principal destino da produção nacional é o Estado de São Paulo. Nos últimos anos, entretanto, tem se observado uma crescente disponibilidade de produtos importados da China no Brasil, havendo suspeita sobre sua qualidade, em especial em relação ao teor de chumbo (RUIZ et al, 2011; CARVALHO, 2008).

Os artigos cerâmicos a exemplo de louças e porcelanas, revestidos e/ou decorados na face de contato com os alimentos podem levar à migração de elementos químicos, em especial, do chumbo e cádmio (DEMONT et al., 2012). A migração desses elementos para o alimento é função da qualidade do artigo cerâmico e da temperatura de queima do revestimento utilizado, da condição de uso do artigo cerâmico (tempo e temperatura de contato com o alimento), do tipo e da natureza do ácido presente no alimento e da concentração dos elementos presentes nos artigos (JAIME, 2008).

A ANVISA, por meio da Resolução nº27/96, regulamenta os artigos cerâmicos produzidos no Brasil ou importados, estabelecendo aos limites de migração total e de migração específica de chumbo e cádmio (BRASIL, 1996).

O presente estudo teve por objetivos avaliar a qualidade de artigos cerâmicos nacionais e impostados comercializados no Estado de São Paulo, em relação ao atendimento à legislação brasileira e determinar a migração de cromo por ser um pigmento com uso em potencial nessa classe de produto e para verificar a pertinência de estabelecer limite para esse elemento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Foram analisadas 26 amostras de canecas de cerâmica esmaltadas/decoradas destinadas ao uso doméstico, com capacidade nominal entre 100 mL a 390 mL. As amostras foram adquiridas diretamente de estabelecimentos comerciais na cidade de São Paulo e Campinas, sendo 27% de procedência nacional (7 amostras) e 73% importadas da China (19 amostras).

A aquisição das amostras foi conduzida de forma se obter uma maior variedade de artigos com revestimento interno colorido disponível no mercado, conforme ilustradas nas Tabelas 1 e 2.

As amostras nacionais avaliadas foram produzidas na cidade de Pedreira/SP e Porto Ferreira/SP. As amostras importadas não apresentavam o nome do fabricante e somente as informações do importador eram apresentadas na descrição do produto.

TABELA 1. Amostras nacionais avaliadas.

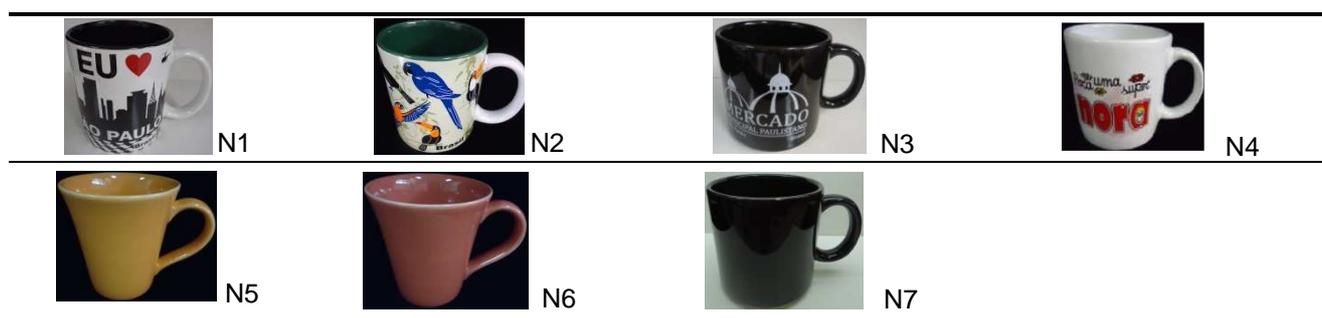


TABELA 2. Amostras importadas avaliadas.



2.2. Métodos

2.2.1. Preparo das amostras

Anteriormente aos ensaios analíticos, as amostras foram lavadas com solução detergente e enxaguadas com água purificada Milli-Q, para eliminação de possível sujidade capaz de interferir nos resultados analíticos.

2.2.2 Instrumentação

Os teores de cádmio, chumbo e cromo foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em equipamento Perkin Elmer, modelo OPTIMA 2000DV, conforme os parâmetros instrumentais descritos na Tabela 3.

TABELA 3. Parâmetros instrumentais do ICP-OES, utilizando o nebulizador Miramist.

Potência do plasma: 1300 W	Fluxo de gás: 15 L/min
Altura de observação: 15 mm	Fluxo de gás auxiliar: 0,2 L/minuto
Vista: axial	Fluxo do nebulizador Cross Flow: 0,55 mL/min
Vazão de introdução da amostra: 1,5 mL/min	Fluxo do nebulizador Miramist: 0,55 mL/min



2.2.3 Determinação da massa e capacidade volumétrica total

A capacidade volumétrica foi determinada por meio do teste gravimétrico, de acordo com a norma ISO 8106 (2004), na qual consiste em obter a capacidade através da massa de água purificada necessária para atingir o nível de enchimento total do recipiente, até a borda, sendo posteriormente corrigida pelos fatores temperatura e densidade da água.

2.2.4 Migração específica de cádmio, chumbo e cromo

O procedimento de ensaio utilizado para extração dos metais foi conduzido de acordo com a Resolução nº 27/96 da ANVISA (BRASIL, 1996). As amostras foram preenchidas em 90% da sua capacidade volumétrica com a solução de extração de ácido acético 4% (preparado com Ácido Acético Glacial 100% da marca Merck Millipore e água Milli-Q) previamente aquecida a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e mantidas em estufa à temperatura de $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 120 ± 2 minutos. Após esse período, as amostras foram retiradas da estufa e resfriadas à temperatura ambiente, em ausência de luz. A determinação dos elementos em análise foi efetuada por ICP-OES em triplicata.

2.2.5 Migração total

A migração total das amostras foi conduzida conforme o procedimento estabelecido na Resolução nº 27/96 da ANVISA (BRASIL, 1996), através do contato da amostra com água ultrapurificada em autoclave a 121°C por 30 minutos. Após a secagem da água de contato com o artigo de cerâmica, o resíduo foi quantificado por meio de uma balança Mettler Toledo, modelo AT201 com resolução de 0,00001g.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Massa e capacidade volumétrica total das amostras

Os resultados de massa e de capacidade volumétrica total das amostras analisadas são apresentados na Tabela 4.

Pode-se observar que todas as amostras nacionais avaliadas apresentaram capacidade volumétrica total acima de 300 mL (variação de 336,3 a 350,1 mL) e foram produzidas com uma massa média (peso) que variou de 303,4 a 357,5 g.

Do total de 14 amostras chinesas com capacidade volumétrica acima de 300 mL (variação de 311,9 a 380,9 mL), observou-se que 7 delas (50%) foram produzidas com uma massa média cerca de 20% (cerca de 65g) abaixo da massa média utilizada na produção das canecas nacionais de volume acima de 300 mL. Outras 7 amostras importadas da China (50%) com capacidade volumétrica acima de 300 mL apresentaram massa (peso) variando de 317,3 a 362,3 g, similares



às canecas nacionais de mesmo volume.

As demais canecas da China apresentavam capacidade volumétrica entre 100 e 200 mL.

TABELA 4. Massa e capacidade volumétrica total das amostras.

Amostra	Massa ¹ (g)	Capacidade volumétrica total ¹ (mL)	Amostra	Massa ¹ (g)	Capacidade volumétrica total ¹ (mL)
N1	334,8 ± 9,5	339,1 ± 7,9	C7	135,4 ± 3,7	103,5 ± 1,6
N2	352,8 ± 14,1	336,3 ± 6,4	C8	130,9 ± 1,8	107,2 ± 1,3
N3	344,4 ± 7,9	350,1 ± 3,2	C9	136,7 ± 1,5	108,3 ± 1,3
N4	303,4 ± 11,5	345,3 ± 8,1	C10	332,7 ± 12,2	378,2 ± 8,9
N5	314,0 ± 5,5	343,5 ± 1,6	C11	332,1 ± 19,5	313,7 ± 5,0
N6	308,1 ± 19,8	342,5 ± 10,5	C12	270,8 ± 8,5	314,3 ± 3,7
N7	357,5 ± 11,4	345,6 ± 4,5	C13	275,7 ± 5,1	311,9 ± 4,4
C1	262,1 ± 1,1	380,9 ± 2,4	C14	272,8 ± 9,9	315,4 ± 4,0
C2	258,0 ± 13,3	345,6 ± 8,5	C15	280,6 ± 10,6	319,1 ± 4,7
C3	362,3 ± 12,1	365,9 ± 4,2	C16	318,0 ± 16,0	387,4 ± 2,9
C4	220,2 ± 5,5	208,9 ± 3,3	C17	317,3 ± 16,9	368,6 ± 8,0
C5	237,7 ± 9,7	319,1 ± 1,7	C18	322,3 ± 8,9	376,2 ± 9,3
C6	219,1 ± 1,3	224,7 ± 0,9	C19	323,0 ± 7,3	369,9 ± 2,3

1 - Resultado médios / desvio-padrão de seis determinações

N1 a N7 – Amostras nacionais

C1 a C19 – Amostras importadas

3.2 Migração específica de chumbo, cromo e cádmio

Para um artigo cerâmico classificado como categoria 2 (artigos que podem ser preenchidos, com capacidade inferior ou igual a 3 litros), a Resolução nº27/96 da Anvisa estabelece os seguintes limites máximos de migração específica:

- Chumbo: 4 mg/kg
- Cádmio: 0,3 mg/kg

Todas as amostras analisadas evidenciaram resultados de chumbo abaixo do limite de quantificação do método nas condições analíticas empregadas, correspondente a 0,05 mg/kg.

Com relação ao teor de cádmio e cromo, todas as amostras evidenciaram resultados abaixo do limite de quantificação do método empregado, correspondente a 0,01 mg/kg para ambos os metais, independentemente da procedência do artigo cerâmico.

3.3 Migração Total

A Tabela 5 apresenta os resultados de migração total das amostras analisadas.

O limite máximo de migração total estabelecido pela Resolução nº27/96 é de 50 mg de resíduo/kg de água de extração.



TABELA 5. Resultados de migração total.

Amostra	Migração Total ¹ (mg/kg)		Amostra	Migração Total ¹ (mg/kg)	
	Média	Desvio-padrão		Média	Desvio-padrão
N1	5,6	1,1	C7	10,7	0,1
N2	8,3	1,1	C8	11,4	1,8
N3	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾	C9	17,3	12,1
N4	5,5	0,6	C10	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾
N5	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾	C11		<i>n.d.</i>
N6	5,8	1,4	C12	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾
N7	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾	C13	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾
C1	7,7	0,8	C14	6,3	1,8
C2	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾	C15	6,1	1,9
C3	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾	C16	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾
C4	8,8	3,2	C17	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾
C5	7,3	0,5	C18	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾
C6	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾	C19	≤ 5,0 ⁽²⁾	⁽³⁾

n.d. – não determinado por quantidade insuficiente do artigo cerâmico

1 - Resultado de três determinações

2 - Corresponde ao limite de quantificação do método nas condições analíticas utilizadas

3 - Não aplicável

De acordo com os resultados obtidos, as amostras analisadas apresentaram valores migração total que variaram de ≤ 5,0 a 17,3 mg/kg, sendo inferiores ao limite máximo estabelecido na legislação vigente, correspondente a 50 mg/kg, com exceção da amostra C11 que não foi possível analisar.

4. CONCLUSÃO

No mercado nacional existe uma grande variedade de artigos cerâmicos importados da China. Do total das 26 amostras adquiridas, 27% é de procedência nacional e 73% é importada.

Pode-se verificar que 50% das canecas chinesas com capacidade volumétrica acima de 300 mL foram produzidas com uma massa média (peso) 20% abaixo da massa média utilizada na produção das canecas nacionais de volume acima de 300 mL e, portanto, são mais leves que as nacionais.

Todas as amostras analisadas, independentemente do volume do recipiente, da coloração do revestimento interno ou da sua procedência (nacional ou importado), atenderam aos limites estabelecidos pela Resolução nº27/96 da ANVISA para a migração específica de chumbo e cádmio, e apresentaram migração de cromo inferior ao limite de quantificação do método empregado, correspondente a 0,01 mg/kg.



8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica – CIIC 2014 12 a 14 de agosto de 2014 – Campinas, São Paulo

Com relação à migração total as amostras analisadas, com exceção da amostra C11, apresentaram valores que variaram de $\leq 5,0$ a 17,3 mg/kg, porém abaixo do limite estabelecido na legislação vigente.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida e à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro concedido ao desenvolvimento do projeto de pesquisa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 27, de 13 de março de 1996. Aprovação do regulamento técnico sobre embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica para contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 55, 20 mar. 1996. Seção 1, p.4691-4692.

CARVALHO, F. Importação de louças chinesas preocupam. **PorcelanaBrasil.com.br**, Rio de Janeiro, 18 abr. 2008. Disponível em: <<http://porcelanabrasil.blogspot.com.br/2010/01/importacao-de-loucas-chinesas-preocupa.html>>. Acesso em: 05 abr. 2013.

DEMONT, M.; BOUTAKHRIT, K.; FEKETE, V.; BOLLE, F.; VAN LOCO J. Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. **Food Chem.Toxicol.**, v. 50, n. 3-4, p. 734-743, mar. 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATION OF STANDARDIZATION.**ISO 8106**: glass containers - determination of capacity by gravimetric method - test method. Switzerland, 2004. 5 p.

JAIME, S. B. M. Artigos de vidro e de cerâmica para contato com alimentos. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 20, n. 2, abr./jun. 2008. 5 p.

RUIZ, M. S.; TANNO, L. C.; CABRAL JR., M.; COELHO, J. M.; NIEDZIELSKI, J. C. A indústria de louças e porcelana de mesa no Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 16, n. 2, p. 29-34, mar./abr. 2011.