

Análise do Teor de Chumbo em Louças Utilitárias Comercializadas no Brasil

**Paulo Roberto Baracho^a, Fernanda Emanuela Claudino^b,
Carla de Souza Silva^c, Graziela Pereira Casali^c, Valdinete Lins e Silva^a,
Elson Longo^c, Ingrid Távora Weber^{b,d,*}**

^aDepartamento de Engenharia Química – DEQ, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Av. Prof. Luiz Freire, s/n, Cidade Universitária, CEP 50740-540, Recife, PE, Brasil

^bPrograma de Pós-graduação em Ciência de Materiais – PGMTR, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Av. Prof. Luiz Freire, s/n, Cidade Universitária, CEP 50740-540, Recife, PE, Brasil

^cLaboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC, Departamento de Química, Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos – CMDMC, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

^dInstituto de Química, Universidade de Brasília – UNB, Campus Universitário Darcy Ribeiro, CP 4478, CEP 70910-000, Brasília, DF, Brasil

*e-mail: ingrid@ufpe.br

Resumo: Porcelanas utilizadas na alimentação podem liberar elevados teores de chumbo que, em longo prazo, podem trazer danos irreversíveis à saúde de crianças e adultos. Por falta de uma legislação específica, o Brasil ainda não regulamentou o uso de esmaltes à base de chumbo e de porcelanas importadas, que podem possuir um alto teor de chumbo em sua composição e pigmentação. Alguma destas peças são importadas a baixo custo e representam, não somente uma parcela significativa do que é comercializado no mercado brasileiro, mas também um grande risco para a saúde pública. Para avaliar o teor de Pb em alguns exemplares de louças utilitárias comercializadas no Brasil, foram realizadas análises por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS). O MEV-EDS representa uma alternativa mais rápida e de menor custo para análises preliminares. Os resultados obtidos por AAS mostraram que a maior parte dos exemplares analisados apresentou teores significativos de chumbo, sendo as porcelanas de origem chinesa as que possuíram os maiores teores. Peças artesanais analisadas também mostraram valores significativos de chumbo. Por sua vez, as análises de MEV-EDS mostraram diferenças na concentração de chumbo em áreas coloridas e em áreas brancas das peças analisadas, sugerindo o uso de pigmentos a base de chumbo.

Palavras-chave: porcelanas, chumbo, AAS, MEV-EDS.

1. Introdução

Esmaltes são muito usados para recobrir superfícies cerâmicas, conferindo-lhes uniformidade e impermeabilidade. Os esmaltes melhoram os aspectos estéticos das cerâmicas e dão a estas importantes características para a otimização do uso, tais como, resistência mecânica, lavabilidade, resistência química, etc. Tradicionalmente, o chumbo é incorporado a estes esmaltes, pois além de ser um excelente agente fundente, aumenta o brilho das peças esmaltadas, o que representa um importante ganho estético. Por outro lado, o chumbo é altamente tóxico, o que representa um sério problema.

O chumbo é um dos principais contaminantes do meio ambiente e nocivo para homens e animais. Geralmente, ele entra em contato com o corpo por via cutânea, inalação ou ingestão¹ e seu processo de absorção segue um metabolismo de circulação entre os ossos, o sangue e os tecidos moles².

Quando o chumbo é utilizado na esmaltação de cerâmicas utilitárias, uma ingestão significativa de chumbo pode ocorrer especialmente em ambientes ácidos³. Trabalhos indicam que substâncias ácidas e básicas presentes em alguns alimentos

(café, chá, leite, extrato de tomate, vinagre, feijão, etc.) contribuem para a extração de chumbo, cádmio e zinco, de porcelanas^{4,5}. Estudos mostraram ainda que o uso de cerâmicas em fornos de microondas pode favorecer ainda mais a liberação do chumbo contido nas mesmas⁵⁻⁷. A legislação americana é ciente que o uso de algumas cerâmicas pode acarretar a liberação de chumbo em níveis inseguros para a saúde⁸.

Diversos países têm um arcabouço legal que restringe o uso de chumbo em louças utilitárias e domésticas em geral. Casos confirmados de envenenamento por chumbo, nos anos 60 fizeram com que a U. S. Food and Drug Administration (FDA) investisse em pesquisas nesse setor⁹. Desde 1972, a FDA especificou limites de chumbo para as principais categorias de porcelanas fabricadas ou importadas pelos Estados Unidos (Tabela 1)^{4,10}. Contudo, alguns Estados, como Massachusetts e Califórnia, possuem concentrações limites próprias para pratos de porcelana (0,2 µg/mL e 0,226 µg/mL, respectivamente)¹¹.

A U. S. Food and Drug Administration (FDA) estima ainda os seguintes níveis de ingestão de chumbo, segundo a Tabela 2.

Entretanto, vários países ainda não regulamentaram o seu uso e continuam utilizando esmaltes à base de chumbo e/ou importando porcelanas com alto teor de chumbo. No Brasil, apesar de não haver uma legislação específica, o uso industrial de esmaltes à base de chumbo é incipiente. Entretanto, em objetos artesanais¹² e cerâmicas importadas comercializadas no mercado brasileiro, o uso de esmaltes contendo chumbo ainda é comum. Estas peças de baixo custo representam uma parcela significativa do que é comercializado no mercado brasileiro, contudo representam também um risco à saúde um risco à saúde pública.

Dados de 2007 e 2008 do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC) brasileiro indicaram que o número de importações de porcelanas passou de 4,2 milhões, no primeiro trimestre de 2007, para 7,7 milhões, no primeiro semestre de 2008. Deste último, 3,9 milhões são de louças importadas da China. No Brasil, com o cancelamento da norma ABNT NBR 10258 de 1988 e com a falta de atualização da Portaria SVS 27/1996 da ANVISA, não há um procedimento válido para a determinação do teor de chumbo em peças cerâmicas de uso doméstico.

A Portaria SVS 27/1996 da ANVISA estabelecia os teores máximo permitidos de chumbo segundo a categoria da peça em questão (Tabela 3). Contudo, não existe uma legislação específica que controle a entrada da porcelana e de materiais semelhantes, cujos elevados níveis de chumbo e cádmio estejam fora dos padrões da Organização Mundial de Saúde (OMS).

Os efeitos do envenenamento por chumbo podem gerar desde problemas neurológicos e fisiológicos (danos ao rim, ao coração e ao fígado) ao coma e morte^{4,7,14}. Em crianças, esse efeito é ainda mais perigoso, pois níveis muito pequenos de chumbo no sangue podem produzir sequelas a longo prazo, tais como, encefalopatia, hipertensão, infertilidade, problemas de baixo Q.I., depressão, déficit de atenção, hiperatividade, comportamentos antissociais e/ou agressivos, etc.^{5,13-18}.

Assim sendo, neste trabalho avaliou-se o teor de Pb contido em algumas amostras de louça utilitária comercializadas no Brasil. Paralelamente às análises químicas convencionais feitas por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), foram realizadas algumas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS). Para fins industriais, as análises por MEV-EDS podem ser bastante convenientes, pois apresentam um custo reduzido (comparado ao AAS), são rápidas e não necessitam de preparação da amostra. Dessa forma, podem constituir uma importante ferramenta de apoio para as análises de rotina.

2. Experimental

Um conjunto de nove amostras, sendo quatro peças artesanais e cinco pratos, foi analisado. Sabe-se que nas peças artesanais foram empregados esmaltes à base de chumbo (esmaltes de formulação caseira, contendo diferentes teores de chumbo). Os pratos foram adquiridos no mercado e têm origens distintas: dois pratos fabricados no Brasil, dois pratos fabricados na China e um prato fabricado em Portugal. Todos os pratos são predominantemente brancos e apresentam desenhos decorativos nas bordas. A Figura 1 apresenta as amostras analisadas.

Foram retiradas pequenas amostras das peças cerâmicas, as quais foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) - e por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um Espectrômetro por Dispersão de Energia (MEV-EDS). Para as análises por AAS, foi utilizada a mesma metodologia empregada pela FDA^{4,9,10}, que define a extração dos metais através da imersão em uma solução 4% de ácido acético, à temperatura ambiente, por 24 horas. Esta condição de extração simula as condições de uso doméstico das louças analisadas. Para avaliar a extração de chumbo em condições extremas, foi realizada a extração com uma solução 15% de HNO₃. Além disso, foram feitas análises na água destilada usada para extração, bem como, nos ácidos nítrico e acético para correção de eventuais distorções.

Paralelamente, uma segunda série de amostras foi metalizada e analisada por MEV-EDS. Foram analisadas as regiões branca e colorida de cada peça assim como, as peças artesanais, visando identificar a origem do Pb, quando detectado.

3. Resultados e Discussão

A Tabela 4 mostra os teores de chumbo obtidos por AAS para os pratos analisados. Os dados obtidos para a água destilada, ácido nítrico e ácido acético foram 0,091 mg.L⁻¹, 0,441 mg.L⁻¹ e 0,083 mg.L⁻¹, respectivamente. Os valores apresentados na tabela estão corrigidos, e não levam em consideração o teor de chumbo proveniente da extração.

Como, no Brasil, não há uma regulamentação vigente para os teores de chumbo permitidos em peças cerâmicas, foram adotados os valores de referência recomendados pelo órgão americano *Food and Drug Administration, FDA* (3 mg.L⁻¹)^{4,10}. Das amostras analisadas, nenhuma excedeu este limite. Entretanto, é importante salientar que as análises foram feitas em apenas uma pequena porção da peça e

Tabela 1. Descrição dos níveis de Chumbo permitidos em cerâmicas utilitárias, em conformidade com a *U. S. Food and Drug Administration (FDA)* – Extração com solução de ácido acético a 4% por 24 horas.

Categoria	Pratos	Baixelas	Canecas e xícaras	Jarras
Nível de Chumbo permitido (µg/mL)	3 µg/mL	1-2 µg/mL	0,5 µg/mL	1 µg/mL

Tabela 2. Descrição dos níveis de ingestão de Chumbo permitidos para crianças e adultos, segundo a *U. S. Food and Drug Administration (FDA)*.

Faixa etária	Criança até dois anos de idade	Criança a partir dos dois anos de idade	Adultos
Ingestão máxima de Chumbo permitido por dia	100 µg	150 µg	0,4 mg

Tabela 3. Descrição dos níveis de Chumbo, permitidos pela ANVISA, em cerâmicas utilitárias – Extração com solução de ácido acético a 4%, a 80 °C ± 2 °C, por 2 horas.

Categoria	Utensílios cuja relação entre a profundidade interna e borda seja igual ou inferior a 25 mm	Utensílios de cozinha, embalagens e recipientes de armazenamento que tenham capacidade superior a 3 L	Todos os demais objetos que possam ser preenchidos
Nível de Chumbo permitido (µg/mL)	0,8 mg/dm ²	1,3 mg/kg	4,0 mg/kg

não em todo o prato. Além disso, o tamanho das amostras usadas para extração não foi rigorosamente o mesmo (apesar de semelhante). Bem como, as áreas analisadas (parte branca ou parte com desenho decorativo) também não foram idênticas. De qualquer forma, este resultado indica que há um alto teor de chumbo nas amostras chinesas e reforça a hipótese inicial de que é preciso estabelecer metodologias de análise e teores permitidos de Pb, assim como, fiscalizar a entrada de peças importadas que serão comercializadas no Brasil.

A extração feita com ácido nítrico foi feita para simular uma condição extrema, diferente do uso doméstico. Neste caso todas as amostras mostraram altos teores de chumbo, indicando a existência deste metal na formulação. Esta quantidade de chumbo presente nos esmaltes deve ser considerada quando se definir a destinação de rejeitos de produção ou sobras de estoque de lojas (peças quebradas, com defeitos, etc). É preciso considerar tais valores para decidir estratégias seguras de descarte ou reciclagem destes materiais, considerando os riscos de possíveis contaminações ambientais ou ocupacionais.

A Tabela 5 mostra os teores de chumbo obtidos por AAS para as amostras artesanais analisadas. Os dados apresentados estão corrigidos considerando-se os valores obtidos para água destilada, ácido acético e ácido nítrico.

Assim como na análise dos pratos, todas as amostras mostraram resultados abaixo do limite permitido pelo FDA. Entretanto, as amostras #7 e #8 apresentaram valores relativamente altos de chumbo. Este resultado mostra que é necessário fiscalizar também as peças produzidas artesanalmente, procurando evitar a contaminação de artesãos e consumidores.

Em 2001, uma pesquisa buscou analisar a liberação de chumbo em peças artesanais, produzidas em Caruaru - PE e destinadas ao uso como cerâmica de mesa (pratos, travessas, etc.)¹⁹. Os resultados mostraram que, nestas peças, houve a liberação de altos teores de chumbo e que também existe uma importante contaminação ambiental e ocupacional, em virtude do manuseio do esmalte e descarte dos resíduos da produção²⁰. Como a produção artesanal é doméstica, muitas vezes o descarte dos resíduos é feito no quintal das próprias casas, em áreas próximas a plantações de subsistência, poços artesanais ou cursos d'água. A queima das peças também tende a liberar fumaça contaminada com chumbo, aumentando o risco de contaminação para os artesãos e população adjacente.

Finalmente, algumas peças foram também analisadas por MEV-EDS. Esta análise teve como objetivo verificar a possibilidade de utilizar o MEV-EDS para um estudo exploratório do teor de chumbo nas peças cerâmicas. O uso do MEV-EDS em análises de rotina pode representar uma vantagem, pois as análises têm custo menor, quando comparado ao AAS, são mais rápidas e fáceis e praticamente dispensam a preparação das amostras. A Figura 2 mostra a correlação entre os teores de chumbo obtidos via AAS e por EDS. As análises foram feitas nas peças artesanais.

Analisando a Figura 2, é possível observar que há uma correlação entre o teor de chumbo quantificado via AAS e o estimado por MEV-EDS, apesar de, aparentemente, haver uma saturação que leva altos teores de chumbo a serem subestimados por MEV-EDS. Desta forma, conclui-se que é possível utilizar o MEV-EDS apenas como ferramenta para uma análise exploratória inicial, na qual, será identificada a presença de chumbo e estimado seu valor. No caso de uma quantificação precisa, a análise por AAS é a mais recomendada²¹.

Análises por MEV-EDS também foram feitas em amostras selecionadas dos pratos (prato de origem chinesa com decoração azul e amarela). Esta análise foi feita visando identificar a localização do chumbo na amostra (Figura 3). Foram analisadas áreas brancas (centro do prato), azuis e amarelas (localizadas nas bordas das peças). Os resultados mostraram que o teor de chumbo é maior nas



Figura 1. Fotografia dos pratos analisados: (1) pratos brasileiros, (2) pratos chineses e (3) prato português.

Tabela 4. Descrição dos níveis de Chumbo encontrados em pratos comercializados em lojas de departamento do Brasil.

Amostra	Origem	CH ₃ COOH (4%) mg.L ⁻¹	HNO ₃ (15%) mg.L ⁻¹
#1	Portugal	0,00	18,47
#2	Brasil	0,06	18,47
#3	Brasil	0,29	22,77
#4	China	0,50	35,97

Tabela 5. Descrição dos níveis de Chumbo encontrados em louças artesanais.

Amostra	CH ₃ COOH (4%) mg.L ⁻¹	HNO ₃ (15%) mg.L ⁻¹
#5	0,05	1,15
#6	0,15	1,63
#7	0,56	4,24
#8	1,94	44,67

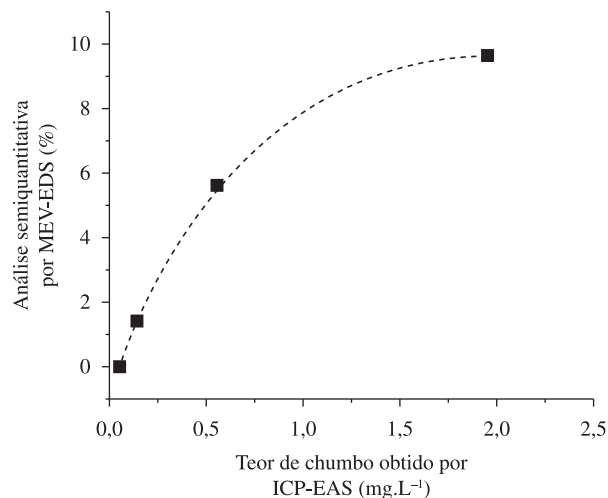


Figura 2. Correlação entre os teores de chumbo obtido por AAS e por EDS para as peças artesanais.

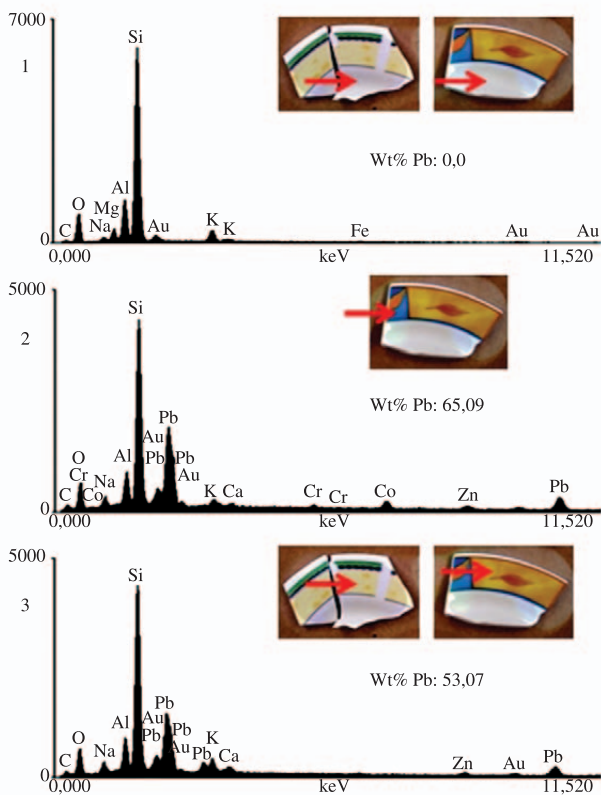


Figura 3. Análise por EDS indicando as áreas analisadas (1 – Branca, 2 – Azul e 3 – Amarela) e a presença de chumbo proveniente das regiões coloridas (azul e amarela) das peças.

áreas coloridas, em especial na área azul. Este resultado sugere que há a presença de chumbo no pigmento utilizado na decoração das peças. A presença de Pb no pigmento parece ser mais importante que no esmalte.

4. Conclusões

Foram analisadas amostras de cerâmica utilitária, de diferentes origens e produzidas industrial ou artesanalmente. Foi observado que, aproximadamente, 60% das amostras apresentaram teores significativos de chumbo, apesar de nenhuma das amostras analisadas exceder o limite estipulado pelo FDA. Foi identificado, também, que as amostras chinesas apresentaram os maiores teores de chumbo dentre as amostras analisadas, o que reforça a hipótese inicial de que é necessário fiscalizar a qualidade da cerâmica importada e comercializada no Brasil. Algumas amostras artesanais também apresentaram teores bastante elevados de Pb, indicando a necessidade de fiscalização.

Em paralelo às análises por AAS, foram feitas análises por MEV-EDS, visando avaliar a possibilidade do uso desta técnica como ferramenta exploratória. Foi observada uma boa correlação entre os dados obtidos por AAS e por MEV-EDS para baixos teores de chumbo. Por ser uma técnica rápida e de menor custo, as análises por MEV-EDS constituem uma boa alternativa para análises exploratórias. Se detectada a presença de chumbo, análises quantitativas por AAS devem ser realizadas.

As análises de MEV-EDS também permitiram identificar que há uma maior concentração de chumbo nas áreas coloridas das peças analisadas sugerindo, assim, a presença de chumbo também nos pigmentos utilizados na decoração da porcelana.

Referências

- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Lead kinetics in human body and its significance to health. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 9, n. 1, p. 167-181, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-81232004000100017>
- RABINOWITZ, M. B.; WETHERILL, G. W.; KOPPLE, J. D. Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans. *Journal of Clinical Investigation*, v. 58, n. 2, p. 260-70, 1976. PMID:333178. <http://dx.doi.org/10.1172/JCI108467>
- DE CAPITANI, E. M.; PAOLIELLO, M. M. B.; DE ALMEIDA, G. R. C. Fontes de exposição humana a chumbo no Brasil. *Revista da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto*, v. 42, n. 3, p. 311-8, 2009.
- SHEETS, R. W. Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances. *Science of the Total Environment*, v. 197, n. 1-3, p. 167-75, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)05431-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(97)05431-4)
- ABOU-ARAB, A. A. K. Release of lead from glaze-ceramicware into foods cooked by open flame and microwave. *Food Chemistry*, v. 73, n. 2, p. 163-8, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00256-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00256-9)
- SHEETS, R. W.; TURPEN, S. L. Lead hazards from old ceramic. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY, 3., 1996, Boston. *Proceedings...* Boston, 1996.
- RAGHUNATH, R.; NAMBI, K. S. V. Lead leaching from pressure cookers. *Science of the Total Environment*, v. 224, n. 1-3, p. 143-8, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00344-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00344-1)
- SHEETS, R. W.; TURPEN, S. L.; HILL, P. Effect of microwave heating on leaching of lead from old ceramic dinnerware. *Science of the Total Environment*, v. 182, n. 1-3, p. 187-91, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)05053-1](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)05053-1)
- COLE, J. F. Health aspects of ILZRO's lead in glazes research. *Ceramics Bulletin*, v. 50, p. 917-9, 1971.
- SHEETS, R. W. Use of home test kits for detection of lead and cadmium in ceramic dinnerware. *Science of the Total Environment*, v. 219, n. 1, p. 13-9, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00233-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00233-2)
- SHEETS, R. W. Release of heavy metals from European and Asian porcelain dinnerware. *Science of the Total Environment*, v. 212, n. 2-3, p. 107-13, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00315-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00315-X)
- LONGO, E. et al. *Relatório de Consultoria para o Programa Artesanato Solidário*. Comitê da Comunidade Solidária; UFSCar, 2003.
- FERGUSON, J. E. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Oxford: Pergamon Press, 1990.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - UNEP. *Analysis of trade flows and review of environmentally sound management practices related to products containing cadmium, lead and mercury in Latin America and the Caribbean*. UNEP, 2010. p. 38.
- NRIAGU, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environmental Pollution*, v. 50, n.1-2, p. 139-61, 1988. [http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491\(88\)90189-3](http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491(88)90189-3)
- CAMBRIDGE HEALTH ALLIANCE. *Training Course for Workers*. Cambridge: Cambridge Health Alliance, 2003. v. 6.
- GRINGOLETTO, T. L. B. *Chumbo na água de consumo de Ribeirão Preto (SP): fatores químicos, físicos e possíveis correlações com a contaminação de crianças*. 2011. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.
- LEHMAN, R. L. *Lead Glazes for Ceramic Foodware*. International Lead Management Center, 2002. v. 1.
- LIMA, M. V. D. O. et al. Liberação de chumbo por cerâmicas artesanais utilitárias vitrificadas. *Revista Brasileira de Toxicologia*, v. 15, p. 19-23, 2002.
- LIMA, M. V. D. O. *Processo de Liberação de Chumbo em Cerâmicas Vitrificadas*. 2001. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **C 738-94 (Reapproved 2006)**: Standard Test Method for Lead and Cadmium Extracted from Glazed Ceramic Surfaces. Philadelphia, 1978. Reapproved 2006. part 17, p. 755-757.