

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E CÁDMIO EM ARTIGOS ESCOLARES*

Neusa Santesso GARRIDO**
Neus Pascuet PREGNOLATTO **
Lúcia Tieco Fukushima MURATA **
Maria Rosa da SILVA**
Maria Cecília Depieri NUNES**
Virgínia Mendes ENGLER **
Alice Momoyo SAKUMA **

RIALA6/694

GARRIDO, N.S.; PREGNOLATTO, N.P. ; MURATA, L.T.F.; SILVA, M.R.; NUNES, M.C.D.; ENGLER, V.M. & SAKUMA, A.M. — Determinação de chumbo e cádmio em artigos escolares. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 50(1/2): 291-296, 1990.

RESUMO: Foram analisadas, por espectrofotometria de absorção atômica com chama e eventualmente por polarografia, 205 amostras de artigos escolares compreendendo: borrachas para apagar, lápis pretos, canetas hidrográficas, tintas para colorir, massas para modelar, gizes de cera, "crayons" e colas coloridas, quanto à contaminação por chumbo e cádmio. Constatou-se que o metal presente em maior número de amostras é o chumbo. Sugere-se neste trabalho que seja elaborada, pelos órgãos competentes do Ministério da Saúde, uma norma específica para estes artigos.

DESCRITORES: chumbo e cádmio, material escolar, determinação; espectrofotometria de absorção atômica; polarografia.

INTRODUÇÃO

Chumbo e cádmio são metais pesados que constituem um sério risco à saúde, mesmo em pequenas quantidades, devido a seu acúmulo progressivo no organismo¹⁵.

O chumbo, uma vez absorvido pelo organismo, é distribuído entre o sangue, os tecidos moles e o sistema esquelético, que constitui o compartimento de alta retenção, sendo a meia-vida biológica no osso humano ao redor de dez anos¹⁷. O cádmio, entretanto, concentra-se preferencialmente nos rins e no fígado, sendo que estes órgãos desempenham uma função importante no acúmulo do metal por períodos prolongados. A meia-vida biológica deste elemento em rins de humanos é acima de dez anos^{7,9}.

Uma atenção especial tem sido dada recente-

mente às crianças, em face do grande risco que provém da maior suscetibilidade destas aos metais pesados, devido à imaturidade de seu sistema nervoso central.⁸ Estudos comprovam que elas excretam, pela via renal, proporcionalmente quantidades menores de chumbo e cádmio que os adultos^{11,18}.

Por esta razão, é essencial que as crianças não sejam expostas a materiais contendo quantidades significativas destes metais.

Em muitos casos, como no do ambiente e no dos alimentos, é praticamente impossível evitar a contaminação por metais pesados, sendo, portanto, importante procurar eliminar outras fontes de contaminação de mais fácil controle, como nas embalagens para alimentos, nos objetos de uso infantil e nos artigos escolares.

Em 1983, GARRIDO e col.¹⁰ analisaram a

* Realizado na Seção de Plásticos, Vernizes e Outros Materiais de Embalagem e na Seção de Equipamentos Especializados do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

qualidade de chupetas, mordedores e outros artigos de uso infantil e verificaram que, pela ausência de uma norma para seu controle, uma grande porcentagem apresentava metais pesados em quantidades elevadas. Como consequência deste trabalho, foi instituída uma Comissão da Associação Brasileira de Normas Técnicas para a discussão deste assunto, que resultou, em 1988, na publicação de uma norma definitiva sob a denominação NBR 10.334 — Chupetas¹.

A comercialização de artigos escolares, principalmente borrachas fabricadas com policloreto de vinila, com aromas e formatos de alimentos, incentivando a criança a colocá-los na boca, fez com que surgisse o interesse em analisar esses artigos, dando prosseguimento ao trabalho já desenvolvido¹⁰. A verificação dos níveis de chumbo e cádmio nesses produtos se justifica, uma vez que os corantes e pigmentos à base de sais de chumbo e cádmio são muito usados devido a seu alto grau de recobrimento, estabilidade à luz e a altas temperaturas e a seu baixo custo¹².

Neste caso, não existe também uma legislação que regulamente o uso desses produtos, nem do ponto de vista analítico nem tampouco quanto aos limites máximos permitidos desses metais pesados.

Em 1987 foi aprovada pela Associação Brasileira dos Fabricantes de Brinquedos — ABRINQ uma Norma Brasileira Voluntária de Segurança para Fabricação de Brinquedos²; entretanto, esta norma não tem valor legal e os limites permitidos por ela para metais pesados, do ponto de vista toxicológico, são muito elevados, uma vez que nem sempre a criança utiliza um artigo escolar de maneira correta. Ela pode pintar sua pele com a tinta das canetas, ingerir partes de lápis, massa de modelar e giz de cera. Isto é uma fonte potencial de contaminação que pode ser evitada pelo controle destes materiais, não somente quanto aos metais pesados presentes, mas também quanto à migração de componentes orgânicos destes artigos.

O objetivo deste trabalho é fazer um levantamento dos níveis de chumbo e cádmio em artigos escolares utilizados normalmente por crianças e sugerir que sejam normatizados tanto os produtos quanto as matérias-primas utilizadas para sua elaboração.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras analisadas foram as adquiridas no comércio da cidade de São Paulo e as enviadas ao Instituto Adolfo Lutz para análise, perfazendo um total de 205 amostras, das 29 marcas distintas

disponíveis no mercado, assim discriminadas:

borrachas para apagar.....	37
lápís pretos.....	04
canetas hidrográficas.....	39
tintas para colorir.....	17
massas para modelar.....	38
gizes de cera.....	36
"crayons".....	23
colas coloridas.....	11

Para efeito de análise, foram consideradas separadamente as diversas cores de um mesmo produto como amostras diferentes. No caso das borrachas para apagar, massas para modelar, gizes de cera e "crayons", as amostras foram previamente reduzidas a fragmentos pequenos e homogeneizadas; para os lápis, foi considerado apenas o verniz externo e para as canetas hidrográficas, somente a carga.

Aparelhagem

Espectrofotômetro de absorção atômica (Perkin-Elmer, mod. 460); lâmpadas EDL de chumbo e de cádmio e corretor de deutério.

Polarógrafo (Metrohm, mod. Polarecord 626) acoplado ao Stand mod. VA 663, com eletrodo de gota pendente de mercúrio, eletrodo de prata/cloro de prata e eletrodo de platina.

As condições polarográficas foram:

Potencial inicial	: -0,80 V
Potencial final	: -0,20 V
Sensibilidade	: 1 ou 2 nA/mm
Amplitude de pulso	: 50 mV
Tempo de pré-eletrólise	: 2 minutos
Tempo de espera	: 30 segundos
Velocidade de varredura	: 5 mV/s
Velocidade do papel	: 100 mV/cm
Potencial de pico para o cádmio	: -0,60 V
Potencial de pico para o chumbo	: -0,40 V

Reagentes

Cádmio metálico (99,9% de pureza)
Nitrato de chumbo p.a.
Solução de pirrolidinaditiocarbamato de amônio a 2 %
Metil isobutil cetona
Ácido clorídrico (com baixo teor de metais pesados)
Solução de ácido clorídrico 0,1 M
Solução de ácido clorídrico 2,5 M
Solução de ácido nítrico a 1%
Solução de ácido cítrico a 10%
Solução alcoólica de verde de bromocresol a 0,1 %
Solução de amônia a 50 %

Solução-padrão de cádmio

Solução estoque, 1.000 mg/l — Dissolver 1,000 g de cádmio metálico em volume mínimo de ácido clorídrico concentrado em balão volumétrico de 1 litro. Diluir até esse volume com solução de ácido clorídrico a 1 %.

Solução-padrão de chumbo

Solução estoque, 1.000 mg /l — Dissolver 1,598 g de nitrato de chumbo em solução de ácido nítrico a 1 % em balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com a mesma solução.

Procedimento

Foram pesados, com exatidão, cerca de 10 g de amostra e submetidos inicialmente à destruição da matéria orgânica por via seca, como descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz¹⁴. O resíduo foi dissolvido com solução de ácido clorídrico 0,1 M e transferido para um balão volumétrico de 25 ml, sendo o volume completado com a mesma solução.

Foi transferida uma alíquota de 10 ml para um balão volumétrico de 50 ml e adicionados 5 ml de ácido cítrico a 10%, duas gotas de solução alcoólica de verde de bromocresol a 0,1 % e solução de amônia a 50 % até viragem do indicador, de amarelo para azul e obtenção de um pH final 5,4.

Os metais foram complexados com 2 ml de pirrolidinaditiocarbamato de amônio a 2 %, com posterior agitação durante um minuto e extraídos com 2 ml de metil isobutil cetona, com agitação por um minuto.

Foi adicionada água destilada até que a fase orgânica ficasse na parte estreita do balão.

As determinações de chumbo e cádmio foram efetuadas por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Os padrões de trabalho e os brancos foram preparados de modo semelhante. As leituras foram efetuadas na fase orgânica e o aparelho zerado com solução de metil isobutil cetona saturada com água.

Considerando-se que o limite de detecção para chumbo e cádmio do método utilizado é, respectivamente, de 0,1 e 0,01 mg/kg, quando a concentração destes elementos na amostra estava abaixo destes limites, as determinações foram efetuadas por polarografia inversa ("stripping"), cujo limite de detecção para ambos os metais é de 0,01 mg/kg.

Foram então repesados, com exatidão, cerca

de 10 g da amostra. Após a destruição por via seca, o resíduo foi dissolvido em 5 ml de solução de ácido clorídrico 2,5 M e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 25 ml, sendo o volume completado com água destilada e desmineralizada. Uma alíquota de 10 ml foi transferida para a cela polarográfica. A solução foi desaerizada borbulhando nitrogênio durante dois minutos.

A determinação das concentrações dos metais foi calculada pelo método de adição de padrão.

RESULTADOS

Os valores mínimo e máximo de chumbo e cádmio encontrados nas amostras analisadas estão expressos na tabela.

As figuras 1 e 2 mostram a relação da porcentagem de amostras distribuídas em 4 faixas de concentração estipuladas: de 0 a 5; de 5 a 10; de 10 a 20; e acima de 20 mg/kg, respectivamente para chumbo e cádmio.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos, pode-se verificar que níveis significativos de chumbo e cádmio foram evidenciados em algumas amostras, sendo que o chumbo é o contaminante presente em maior concentração, quando comparado com o cádmio.

Uma amostra de giz de cera apresentou nível de chumbo muito elevado (5.000 mg/kg), o que sugere que o pigmento utilizado era à base de sais de chumbo.

Com relação aos níveis de cádmio, apenas as borrachas para apagar apresentaram contaminação por este elemento.

Considerando que os artigos analisados são usados principalmente por crianças de dois a dez anos, faixa etária em que possuem o hábito de colocar na boca objetos não comestíveis¹⁵, foi tomada por base a legislação brasileira onde o limite de chumbo⁶ em alimentos varia de 0,05 a 2,00 mg/kg e o de cádmio⁴ de 0,20 a 1,00 mg/kg.

Adotando o limite superior de cada faixa, verificou-se que 45% das amostras analisadas apresentaram teor de chumbo e 9% teor de cádmio acima destes limites.

No caso específico de massas para modelar, a legislação australiana¹⁶ estabelece um limite de 1,5 mg de chumbo e 0,005 mg de cádmio por quilograma do material. Tomando por base esses

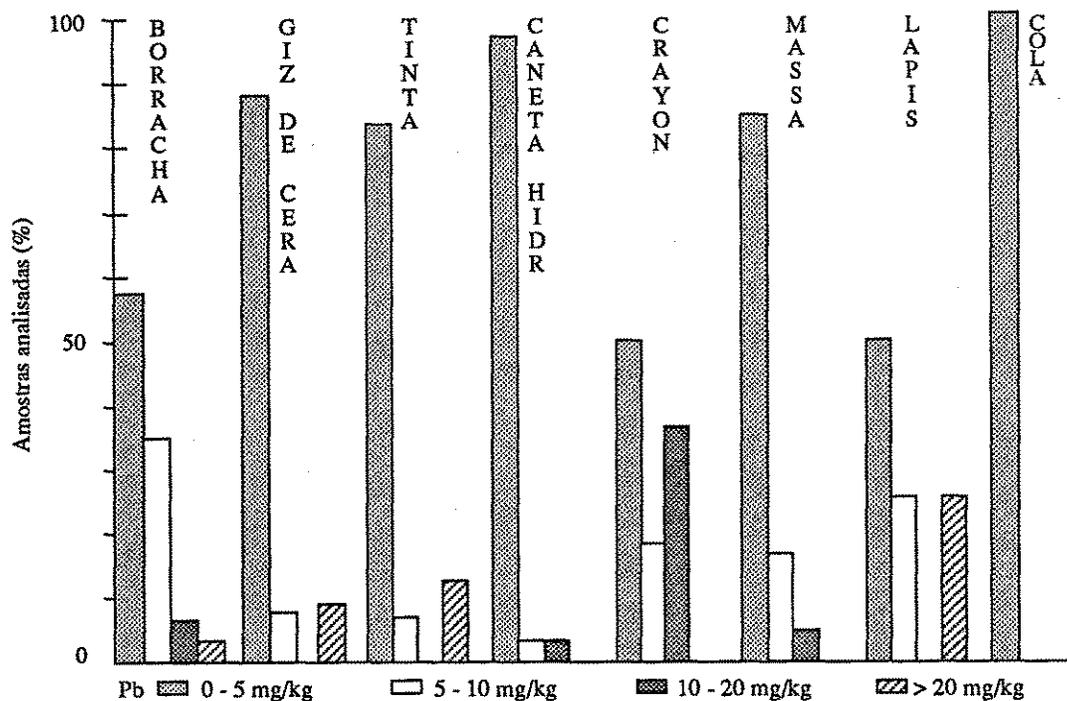


Figura 1 - Distribuição dos níveis de chumbo nas amostras analisadas.

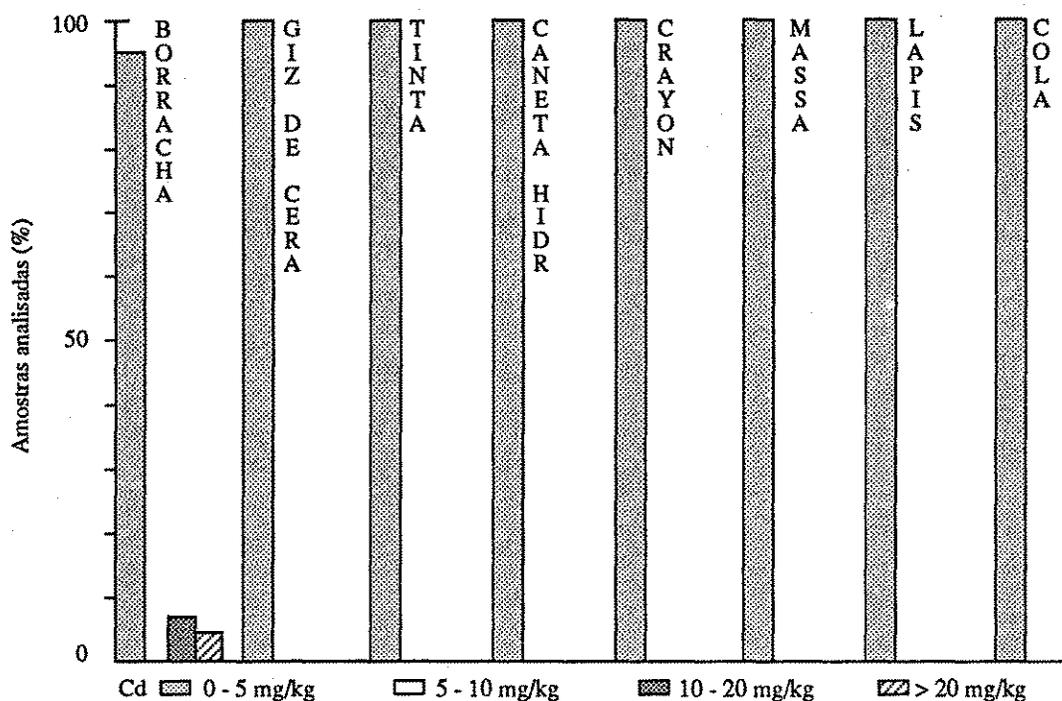


Figura 2 - Distribuição dos níveis de cádmio nas amostras analisadas.

TABELA
Níveis de chumbo e cádmio em artigos escolares

Tipo de material	Nº amostras analisadas	Chumbo (mg/kg)		Cádmio (mg/Kg)	
		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Mínimo	Valor Máximo
Borracha	37	0.06	249	0.01	43
Giz de cera	36	0.10	5000	0.02	0.99
Tinta	17	0.07	46	0.01	0.33
Caneta Hidrográfica	39	0.08	13	0.06	1.60
"Crayon"	23	1.88	14	0.09	1.25
Massa de Modelar	38	0.50	12	0.02	0.83
Lápis	4	0.08	25	0.10	3.04
Cola Colorida	11	0.09	1.40	0.02	0.11

limites, verificou-se que 79% das amostras analisadas continham chumbo e 82% continham cádmio acima destes valores.

Enfatiza-se que neste trabalho foram considerados apenas os teores de chumbo e cádmio na verificação da qualidade destes materiais, sendo que estão presentes em suas formulações outros componentes que também podem ocasionar riscos às crianças, como os plastificantes e aceleradores de vulcanização utilizados como componentes de plásticos e borrachas, respectivamente, e os solventes das tintas, colas e canetas hidrográficas e que devem, portanto, ser controlados.

Pelo exposto, torna-se necessária a elaboração de dispositivos legais que regulamentem e

controlem estes artigos.

Recomenda-se que esta norma forneça uma lista positiva de matérias-primas para o fabrico destes artigos, limites de migração de componentes que apresentem toxicidade, métodos gerais e específicos para seu controle, como previsto na legislação de embalagens para alimentos⁵ e também inclua dispositivos restritivos quanto à utilização de aromas de alimentos em suas formulações, como consta na Lei Belga³ e na Australiana¹⁶.

Baseado neste estudo preliminar, sugere-se que seja feito um controle, através da fiscalização, verificando-se inclusive a qualidade de outros tipos de materiais escolares que não foram examinados.

GARRIDO, N.S.; PREGNOLATTO, N.P.; MURATA, L.T.F.; SILVA, M.R.; NUNES, M.C.D.; ENGLER, V.M. & SAKUMA, A.M. — School materials: determination of lead and cadmium. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 50(1/2): 291-296, 1990.

ABSTRACT: 205 samples of school materials including: erasers, black pencils, hydrographic pens, printing-inks, modeling materials, wax crayons, crayons and coloured glues, were analyzed in order to determine their lead and cadmium contents by flame atomic absorption spectrophotometry and polarography. It is also suggested that the qualified official agency issue a norm related to this matter.

DESCRIPTORS: lead and cadmium, school materials, determination; flame atomic absorption spectrophotometry; polarography.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Chupetas* - Rio de Janeiro, ABNT, 1988. (Especificação; NBR-10.334.)
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE BRINQUEDOS. *Norma brasileira voluntária de segurança para fabricação de brinquedos*. São Paulo, ABRINQ, 1987.
3. BÉLGICA. Leis, decretos etc. — *Arrêté royal relatif à la mise dans le commerce de jouets et d'objets usuels pour enfants*, 7 Aout. 1984. Bélgica, Moniteur Belge, 8.11.1984. p. 14611.
4. BRASIL. Leis, decretos etc. — Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. *Diário Oficial*, Brasília, 9 abr. 1965. Seção I, pt I, p. 3610-22. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962.
5. BRASIL. Leis, decretos etc. — Resolução 45/77, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde. *Diário Oficial*, Brasília, 1 fev. 1978. Seção I, pt I, p. 1781-95. Aprova as listas de polímeros, resinas e respectivos aditivos e regulamentação seu emprego na elaboração ou revestimento de embalagens.
6. BRASIL. Leis, decretos etc. — Portaria nº 16 de 13 de março de 1990, do Ministério da Saúde. *Diário Oficial*, Brasília, 15 mar. 1990. Seção I, pt. I, p. 5436. Estabelece os limites máximos de tolerância de chumbo (Pb) em alimentos.
7. COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. *Criteria (dose/effect relationships) for cadmium*. Report of a Working Group of Experts. Oxford, Pergamon Press, 1978. p. 15-120.
8. EATON, D.F. et alii. — Chromium and lead in colored printing inks used for children's magazines. *Environ. Sci. Technol.*, 9: 768-70, 1975.
9. FRIBERG, L. et alii — *Handbook on the toxicology of metals*. Amsterdam, Elsevier, 1979.
10. GARRIDO, N.S.; PREGNOLATTO, N.P. & MURATA, L.T.F. — Análise de qualidade e sugestão de norma para análise de chupetas, mordedores e outros artigos de uso infantil. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 43: 41-6, 1983.
11. KOSTIAL, K. et alii — The influence of age on metabolism and toxicity. *Environ. Health Perspect.*, 25: 81-6, 1978.
12. MILES, D.C. & BRISTON, J.H. — *Tecnologia dos polímeros*. São Paulo, EDUSP/Polígono, 1975. p. 365.
13. PIOTROWSKI, I.K. & COLEMAN, J.K. — *Environmental hazards of heavy metals: summary evaluation of lead, cadmium and mercury*. London, MARC/GEMS, 1980. p. 1-18. (MARC report n.20).
14. SÃO PAULO. Instituto Adolfo Lutz — *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 3ª ed., São Paulo, 1985. v. 1, p. 430-435.
15. SAX, N.I. — *Handbook of dangerous materials*. New York, Reinhold, 1951. p. 70, 217-220.
16. STANDARDS ASSOCIATION OF AUSTRALIA. *Children's toys (safety requirements) part 3. Toxicological requirements*: AS 1647. North Sydney, N.S.W., 1982.
17. ZENEON, O. — *Migração de chumbo e cádmio de recipientes cerâmicos. Estudo visando a sua regulamentação bromatológica*. São Paulo, 1986. [Dissertação (mestrado) — Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP].
18. ZIEGLER, E.E. et alii — Absorption and retention of lead by infants. *Pediatr. Res.*, 12: 29-34, 1978.

Recebido para publicação em 19 de março de 1990.