

ARTIGOS DE VIDRO E DE CERÂMICA PARA CONTATO COM ALIMENTOS

Sandra Balan Mendoza Jaime

Em 2007, 52% da capacidade de produção de vidro instalada no Brasil, correspondentes a 2.954 mil toneladas, foram destinados à fabricação de embalagens e utensílios de vidro de uso doméstico, tais como copos, xícaras, pratos, travessas etc. Ambos os segmentos apresentaram ainda um significativo aumento no valor das exportações (em milhões de dólares) de 2006 a 2007, correspondente a 115% para o segmento de embalagens de vidro e 27% para o segmento de artigos de vidro de uso doméstico (ABIVIDRO, 2008).

Para o uso doméstico, os artigos de cerâmica ou louça são amplamente utilizados no Brasil, onde o setor industrial de cerâmica se destaca pela abundância de matérias-primas naturais e fontes alternativas de energia, o que favorece a grande diversificação de produtos com aplicações em diversos segmentos de mercado (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA..., 2008).

Em vigência no Brasil desde 1996, a Portaria nº 27, publicada em 13 de março de 1996 pela Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde e, em 20 de março de 1996, pelo Diário Oficial da União, harmoniza as normas Nacionais e do MERCOSUL relacionadas às embalagens e equipamentos de cerâmica, vidro ou metal (esmaltados ou vitrificados) destinados a entrar em contato direto com alimentos durante sua produção, elaboração, fracionamento, armazenamento, distribuição, comercialização e consumo. As embalagens e equipamentos a que se refere este regulamento técnico são destinados a entrar em contato com alimentos por períodos prolongados ou períodos breves e repetidos. Neste regulamento técnico estão incluídas as embalagens, assim como os equipamentos de uso industrial e utensílios empregados para uso doméstico (BRASIL, 1996).

Segundo o prescrito na Portaria nº27/96, vidros são materiais sólidos que possuem uma estrutura atômica molecular não-cristalina, obtido, de modo geral, pelo resfriamento de uma massa fundida em condições controladas que impeçam sua cristalização e podem ser incolores ou coloridos. Dependendo de sua composição, o vidro pode ser classificado como:

- a. vidro sodo-cálcico
- b. vidro borossilicato
- c. cristal

A composição típica dos tipos de vidro citados na Portaria nº27/96 é apresentada na Tabela 1.

TABELA 1. Composição básica dos tipos de vidro citados na Portaria nº27/96 (TOOLEY, 1984).

Óxido	Porcentagem em peso aproximada (%)		
	Sodo-cálcico	Borossilicato	Cristal
SiO ₂	73	76	66
Na ₂ O	13	5	6
CaO	11	1	1
B ₂ O ₃	-	14	-
PbO	-	-	16
K ₂ O	-	-	10
Al ₂ O ₃	2	4	1
MgO	1	-	-

O vidro sodo-cálcico constitui o principal tipo de vidro utilizado na fabricação de embalagens e artigos de vidro de uso doméstico. Os elementos básicos que o constituem são a sílica ou óxido de silício (SiO₂) e os óxidos de sódio (Na₂O) e de cálcio (CaO).

O vidro borossilicato, muitas vezes denominado vidro refratário, é constituído basicamente de sílica (SiO₂) e dos óxidos de boro (B₂O₃) e de sódio (Na₂O). Neste caso, o óxido de boro é utilizado em substituição a uma parte do óxido de sódio e proporciona ao vidro excelente resistência ao choque térmico e alta resistência ao ataque químico, devido à menor quantidade de óxidos modificadores de rede incorporados na composição. Os artigos de uso doméstico, tais como travessas para forno convencional e microondas, são usualmente produzidos com esse tipo de vidro.

O cristal deve conter, no mínimo, 10% de um ou mais dos componentes chumbo, bário, potássio ou zinco, na forma de óxido, e são utilizados na produção de artigos finos de mesa tais como copos e taças. O chumbo confere ao vidro um maior índice de refração, incrementando seu brilho, excelente transparência e um som "metálico" característico quando tocado.

Segundo o prescrito na Portaria nº27/96, o vidro tipo sodo-cálcico pode ser utilizado para qualquer condição de contato com alimentos, inclusive pasteurização e esterilização industrial. O vidro borossilicato também pode ser utilizado para qualquer condição de contato com alimentos, inclusive esterilização e cocção em todos os tipos de fornos industriais e domésticos. Artigos de mesa produzidos com vidro tipo sodo-cálcico também podem ser utilizados na cocção de alimentos, desde que previamente submetidos a um processo especial de tratamento térmico (têmpera térmica)¹, com o objetivo de aumentar as propriedades mecânicas e térmicas do material e favorecer a utilização desse tipo de vidro para essa aplicação específica.

A utilização do vidro tipo "cristal", contudo, é permitida somente para contatos breves e repetidos com produtos alimentícios (BRASIL, 1996).

Em relação às embalagens, a Portaria nº27/96 define que as embalagens de vidro podem ser classificadas como retornáveis ou não-retornáveis. As retornáveis podem ser utilizadas várias vezes, somente para conter alimentos, sofrendo um processo industrial de higienização, antes de cada reutilização. As embalagens de vidro não-retornáveis são de uma única utilização. Segundo essa Portaria, todo caco proveniente das embalagens de vidro para alimentos pode ser reciclado para a fabricação de novas embalagens, sem nenhuma restrição.

¹ O processo de têmpera térmica é usualmente aplicado em artigos de vidro de geometria simples e consiste no aquecimento do recipiente a uma temperatura logo acima da faixa de transformação vítrea sendo, posteriormente, submetido a um resfriamento brusco e uniforme em ambas as superfícies com jatos de ar (têmpera). Este resfriamento brusco provoca a formação de uma camada em estado de compressão controlada e estável em ambas as superfícies externas da peça (balanceadas com tensões em estado de tração no interior da espessura do vidro), o que resulta em um aumento das propriedades mecânicas e térmicas do material.

Portanto, de acordo com a Resolução nº27/96, as embalagens ou artigos produzidos com vidro tipo sodo-cálcico, borossilicato ou cristal, desde que não apresentem nenhum tipo de decoração cerâmica aplicada na superfície que deverá entrar em contato com os produtos alimentícios, podem ser utilizadas para contato com alimentos, independentemente da coloração, formato ou capacidade volumétrica, sem a necessidade de autorização prévia.

Para os artigos de cerâmica, vidro ou metal que contenham algum tipo de revestimento/decoração cerâmica (esmalhada ou vitrificada) na face em contato com alimentos, entretanto, a Portaria nº27/96 estabelece que devam atender aos limites de migração total e de migração específica de chumbo e cádmio.

Ainda com base na legislação vigente, é proibido o uso de artigos de cerâmica porosa para contato com alimentos (BRASIL, 1996).

Um artigo cerâmico é produzido com materiais inorgânicos, a exemplo de argilas. Quimicamente, as argilas são compostas por argilominerais (silicatos de alumínio ou magnésio hidratados) e outros elementos, tais como ferro, potássio etc. que, quando umedecidos, desenvolvem excelentes propriedades plásticas e permitem a sua moldagem em peças e artigos de diversos tamanhos e formatos. Após a secagem e aquecimento a temperaturas que podem variar de 800 a 1700°C (sinterização), as peças cerâmicas adquirem rigidez e resistência mecânica pela fusão de certos componentes da massa. A porcelana pode ser considerada um artigo cerâmico fino, o qual apresenta excelente resistência mecânica, translucidez e alvura. Para a produção da porcelana, utiliza-se uma argila refratária especial, denominada caulim, composta principalmente de um silicato de alumínio hidratado, a caulinita (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA ..., 2008).

Os revestimentos denominados vidrados, esmaltes cerâmicos ou frita são materiais especiais produzidos a partir do vidro moído e utilizados como revestimento de embalagens e equipamentos de cerâmica porosa, vermelha ou branca, vidro ou metal que, após a secagem e queima, adquirem aspecto vítreo, com a finalidade de impermeabilizar, proteger ou decorar. Os vidrados podem ou não conter corantes, obtidos a partir de óxidos puros ou pigmentos inorgânicos sintéticos específicos para conferir colorações de diversas tonalidades ou efeitos especiais (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA ..., 2008).

A principal diferença entre os tipos de vidro citados na Portaria nº27/96 e os vidrados (esmaltes) utilizados como revestimentos se concentra na presença de elementos químicos adicionados em pequena proporção nos vidrados para a obtenção de diferentes colorações e brilho. Os principais elementos químicos adicionados aos vidrados de importância toxicológica em relação à saúde humana são o chumbo, o cádmio e, em alguns casos, o cromo hexavalente (Cr-VI). O chumbo tem a função de diminuir a temperatura de fusão do vidro e aumentar o índice de refração, visando à obtenção de cores mais brilhantes e estáveis. O cádmio é empregado geralmente como pigmento na forma de sais, a exemplo do sulfato de cádmio empregado como pigmento amarelo. Os cromatos, compostos de cromo hexavalente, também podem ser utilizados como pigmentos em diversos segmentos de mercado (MARI..., 2002). A quantidade de chumbo e cádmio que pode migrar de um artigo cerâmico para o alimento, entretanto, irá depender não somente da qualidade do revestimento ou vidrado utilizado, mas também da temperatura de queima do artigo cerâmico, do tipo de alimento e do tempo de contato.

Portanto, as normas e legislações vigentes em relação aos artigos de vidro, cerâmica ou metal revestidos ou esmalhados, utilizados para contato direto com produtos alimentícios, estabelecem os limites de migração específica de chumbo e cádmio que podem ser extraídos do recipiente, quando submetido a condições específicas de contato e temperatura. Como mencionado anteriormente, no Brasil, o regulamento técnico sobre tais produtos está contemplado na Portaria nº27/96 da ANVISA (BRASIL, 1996) e devem atender aos limites de migração total e de migração específica de chumbo e cádmio.

Na Europa, a regulamentação sobre artigos cerâmicos é feita pela Diretiva 84/500/CEE da Comunidade Européia (1984). Esta diretiva passou por uma revisão e atualização do método de

ensaio por meio da Diretiva 2005/31/CE de 29 de abril de 2005. Os limites de migração específica, entretanto, não foram alterados e constam ainda da Diretiva 84/500/CEE.

Nos Estados Unidos existem duas normas técnicas relacionadas a esse assunto. A norma ASTM C 738 (2006) apresenta o método analítico para a determinação de chumbo e cádmio extraídos de superfícies cerâmicas esmaltadas. Para os copos de vidro que contenham algum tipo de decoração cerâmica aplicada na superfície externa, dentro de uma distância de 20 mm a partir da borda do copo (região que poderá entrar em contato com os lábios durante o consumo do produto), a norma ASTM C 927 (2004) também apresenta um método analítico para determinação de chumbo e cádmio.

Em relação à migração total, somente a Portaria nº27/96 da ANVISA apresenta o método de análise e o limite estabelecido para essa classe de produto. Neste caso, é utilizada água destilada como solução de contato com o artigo a ser analisado e este deverá ser submetido a um processo de aquecimento em autoclave por 121°C por 30 minutos. Em seguida, o resíduo é quantificado e o limite estabelecido é de 50 mg de resíduo/kg de água ou 8 mg/dm², com tolerâncias analíticas de 5 mg de resíduo/kg de água ou 0,8 mg/dm² (BRASIL, 1996).

Quanto à migração específica de chumbo e cádmio, todas as referências citadas apresentam o ácido acético (a 4% em volume) como a solução que deverá permanecer em contato com o artigo analisado. A temperatura e o tempo de contato, entretanto, apresentam variações de acordo com as referências técnicas. Na Portaria nº27/96 da ANVISA, por exemplo, para a determinação da migração específica de chumbo e cádmio, a amostra deve ser mantida à temperatura de 80°C±2°C durante 120±2 minutos. Já as referências da Comunidade Européia e Americana apresentam como condição de contato a temperatura de 20 a 24°C (22±2°C) por 24 horas.

Durante o tempo de contato da amostra com a solução de ácido acético, entretanto, todas as referências especificam que o ensaio deve ser conduzido em ausência ou protegido da luz, uma vez que a migração de cádmio pode ser afetada pela radiação luminosa (SÁNCHEZ..., 2002)

Os limites de migração específica de chumbo e cádmio estabelecidos na Portaria nº27/96 são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2. Limites máximos de migração específica de chumbo e cádmio permitidos na Portaria nº27/96.

	Chumbo (Pb)	Cádmio (Cd)
Categoria 1		
Objetos que não possam ser preenchidos ou que apresentem profundidade inferior ou igual a 25 mm	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²
Categoria 2		
Demais objetos que possam ser preenchidos	4,0 mg/kg	0,3 mg/kg
Categoria 3		
Utensílios de cozinha e recipientes com capacidade superior a 3 litros	1,3 mg/kg	0,1 mg/kg

A Diretiva 84/500/CEE da Comunidade Européia apresenta os mesmos limites da Portaria nº27/96, com exceção do limite de chumbo para a categoria 3, cujo valor estabelecido é de 1,5 mg/kg.

Portanto, os artigos de cerâmica, vidro ou metal, que contenham algum tipo de revestimento/decoração cerâmica (esmaltada ou vitrificada) na face em contato com alimentos, devem atender aos limites estabelecidos na legislação nacional.

O CETEA está trabalhando para a obtenção da acreditação dos ensaios estabelecidos na Portaria nº27/96 da ANVISA e na norma ASTM C738 (2006) pela Rede Brasileira de Laboratórios Analíticos em Saúde – REBLAS e, a partir deste momento, se coloca à disposição do setor

produtivo para a avaliação da adequação de seus produtos com base nos limites estabelecidos na legislação brasileira vigente, assim como em relação aos produtos para exportação.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C 738 – 94 (Reapproved 2006)**. Standard test method for lead and cadmium extracted from glazed ceramic surfaces. Philadelphia, 2006. 3p.
- _____. **ASTM C 927 – 80 (Reapproved 2004)**. Standard test method for lead and cadmium extracted from the lip and rim area of glass tumblers externally decorated with ceramic glass enamels. Philadelphia, 2004. 4p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Cerâmica no Brasil. Disponível em: <<http://www.abceram.org.br/>>. Acesso em: 16 jun. 2008.
- ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS AUTOMÁTICAS DE VIDRO. Desempenho global do setor vidreiro e perfil do segmento de embalagem. Disponível em: <<http://www.abividro.org.br/>>. Acesso em: 10 jun. 2008.
- 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, p.4691-4692, 20 março 1996. Seção 1.
- MARI, E. A. Migración en envases de vidrio y de cerámica esmaltada. In: CATALÁ MORAGREGA, Ramón; GAVARA, Rafael. (Ed.) **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos**. Valencia: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 2002. cap. 19, p. 329-346.
- SÁNCHEZ, J. Legislación de materiales en contacto con alimentos en Europa. In: CATALÁ MORAGREGA, Ramón; GAVARA, Rafael. (Ed.) **Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos**. Valencia: Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, 2002. cap. 2, p. 19- 43.
- TOOLEY, F.V. **The handbook of glass manufacture**. 3rd. ed., New York: Ashlee Publishing Co. Inc., 1984. 1243 p.