

**Painel Setorial - Teor de Cádmio e Chumbo em Bijuterias e Jóias**

# **“DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM BIJUTERIAS”**

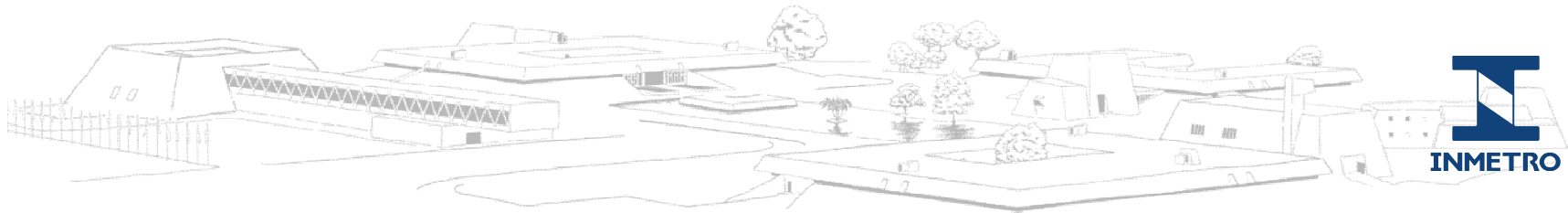


***Valnei Smarçaro da Cunha***

Chefe da Divisão de Metrologia Química

***Marcelo Dominguez de Almeida***

Chefe do Laboratório de Análises Inorgânica

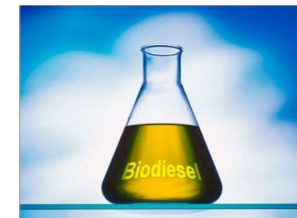
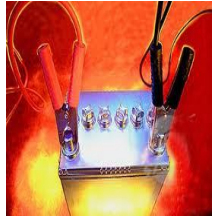
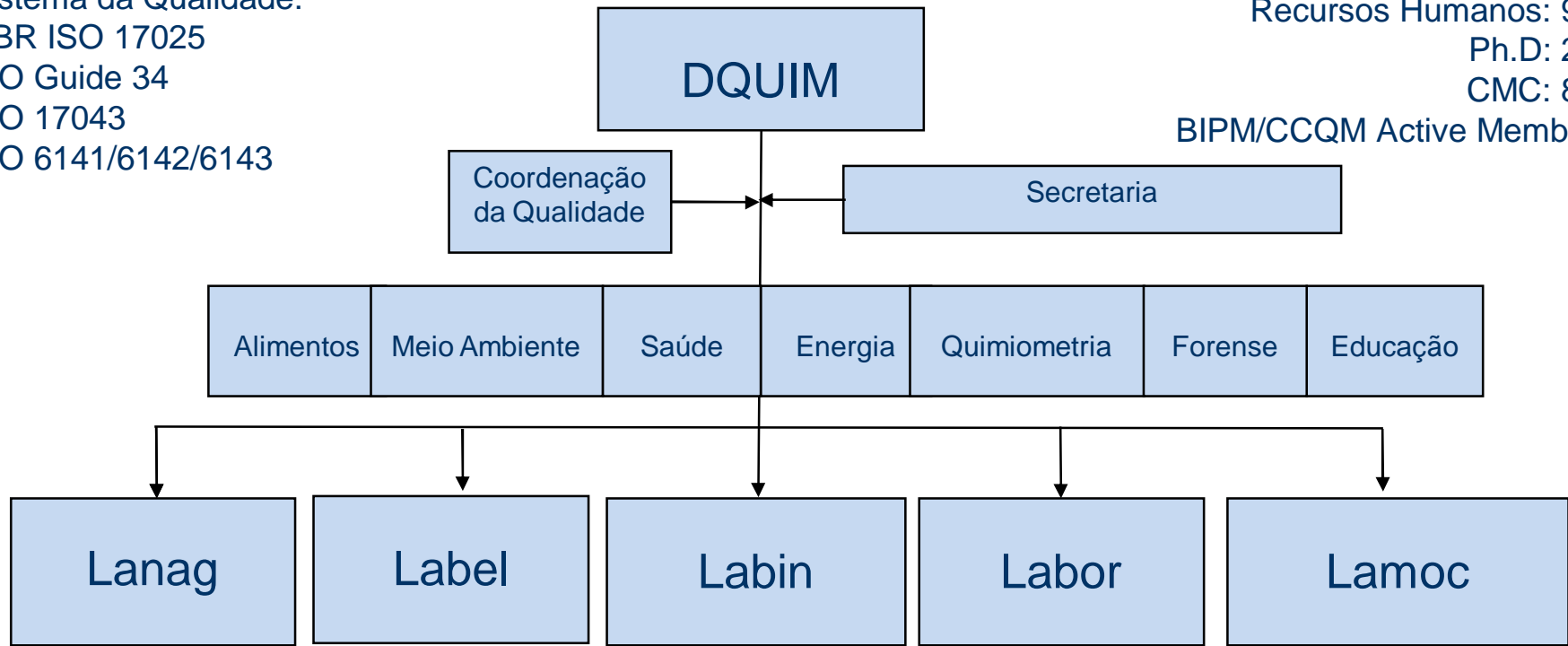


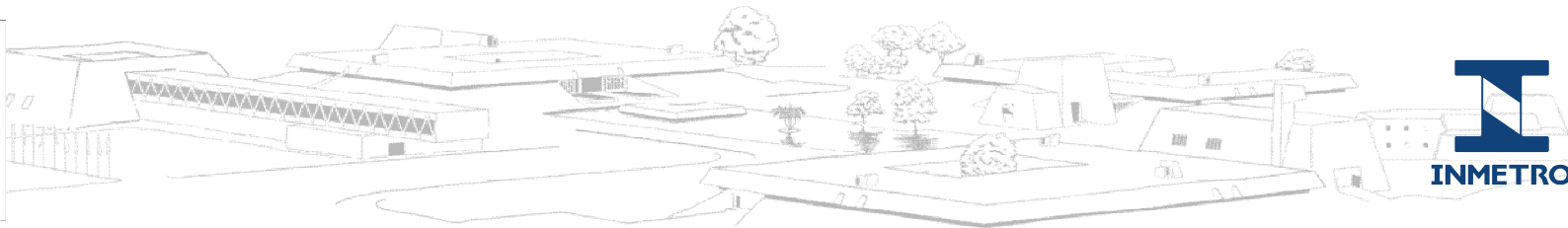
# Divisão de Metrologia Química

## Estrutura

Sistema da Qualidade:  
NBR ISO 17025  
ISO Guide 34  
ISO 17043  
ISO 6141/6142/6143

Principais números:  
Recursos Humanos: 90  
Ph.D: 23  
CMC: 86  
BIPM/CCQM Active Member





## Química precisa de Metrologia??

5% do PIB dos países industrializados pode estar associado à custos de medições  
~ 80% do comércio mundial é afetado por padrões, Normas ou regulamentos

**SIM, as medições são realmente IMPORTANTES!!**

**Medições: 80 bilhões de EUR ou 1% do PIB Europeu**

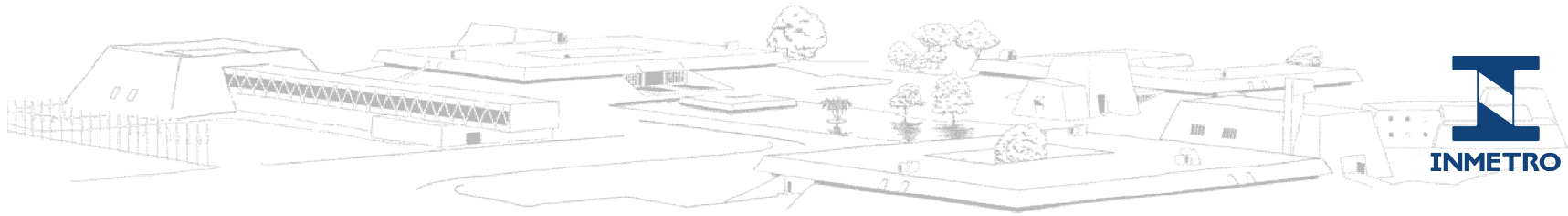
*The Assessment of the Economic Role of Measurements and Testing in Modern Society. Survey directed by Geoffrey Williams, Pembroke College, Oxford, 2002.*

**ANÁLISE QUÍMICA: um grande negócio ...**  
**Os laboratórios estão preparados para esta tarefa?**



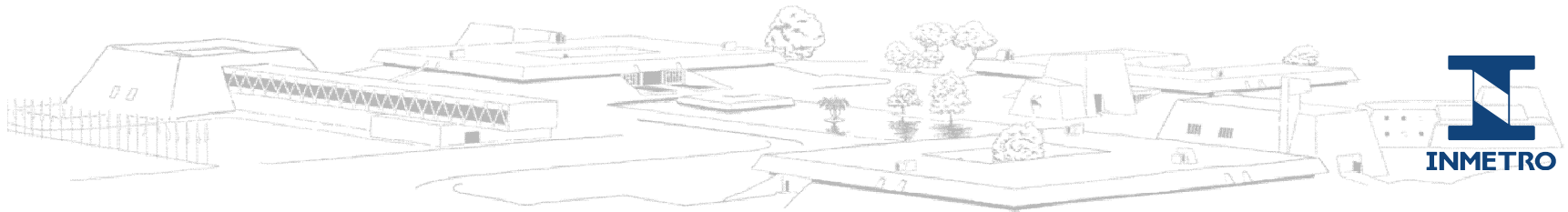
**Entre 5 e 30% dos resultados de medições químicas são insatisfatórios!**

*Metrology in Chemistry. Current Activities and Future Requirements in Europe.*



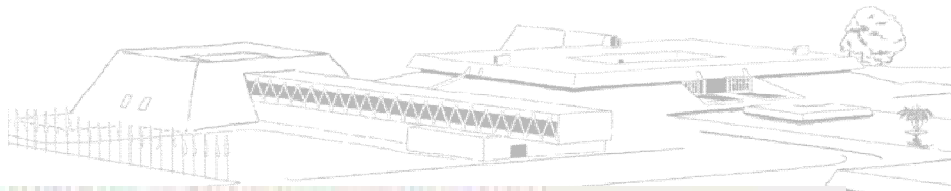
Qualidade → Controle → Medições adequadas → Metrologia

**Assim, mantenha-se calmo. Quem sabe a Metrologia pode nos ajudar!**



---

# Determinação de cádmio e chumbo em Bijuterias



globo.com notícias esportes entretenimento vídeos



11/05/2014 | Atualizado em 11/05/2014

## Laudo alerta para alta concentração de substância tóxica em bijuterias

Recosta Federal será obrigada a permitir a entrada no país de 10 toneladas de bijuterias chinesas, com grande concentração de cádmio.



Você compra uma bijuteria sabendo que ela contém um metal extremamente tóxico, que pode causar má audição? Você usaria frequentemente esse produto? Pois chegou ao Rio de Janeiro um carregamento com toneladas dessas bijuterias vindas da China. Produtos que serão produzidos nos Estados Unidos em parceria com a Recosta Federal, no Brasil, não terão lá como o cadmão.

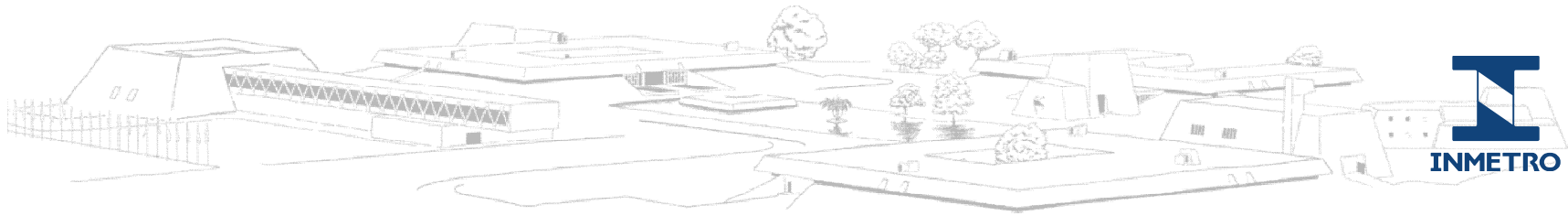
O cadmão já está em circulação. Na portaria da Recosta Federal, em parceria, há um por metro de um lado.

	Número Atômico		
Abundância (mg/kg)	$1.5 \times 10^{-1}$	321	Ponto de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
Estado de oxidação	+2	767	Ponto de Ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ )
Massa Atômica		8.65	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Configuração Eletrônica			Símbolo
	<b>48</b> <b>Cd</b>		
	112.411(8)		
	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>		



**BIJUTERIAS DA CHINA**  
*um mal para sua saúde*



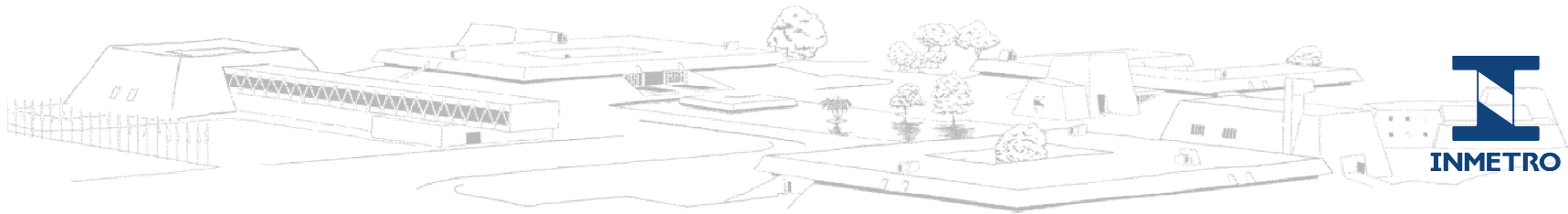


# Laboratório de Análise Inorgânica

## Áreas de atuação

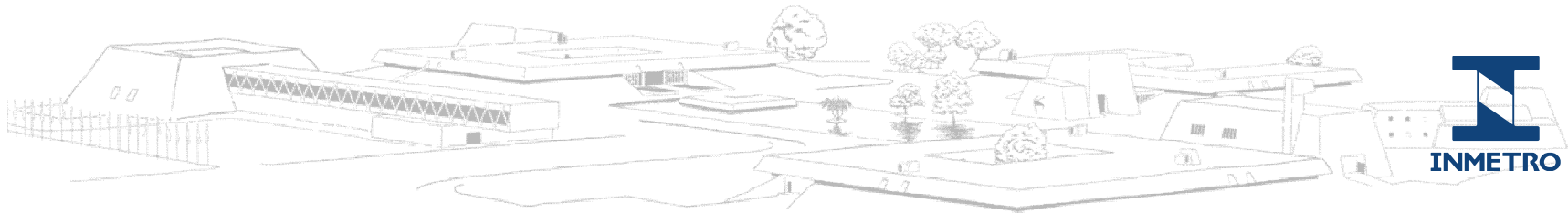
- ✓ Medição primária de elementos por gravimetria e ID-ICP-MS
- ✓ Determinação da pureza de padrões primários
- ✓ Desenvolvimento de material de referência certificado (MRC)
- ✓ Preparo de amostra (micro-ondas e HPA-S)
- ✓ Técnicas espectrométricas (AAS, HR-CS-AAS, ICP OES e ICP-MS)
- ✓ Cromatografia iônica (detectores de condutividade e UV-Vis)
- ✓ Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC-UV-Vis)
- ✓ Especificação: técnicas hífenadas (HPLC-ICP-MS)



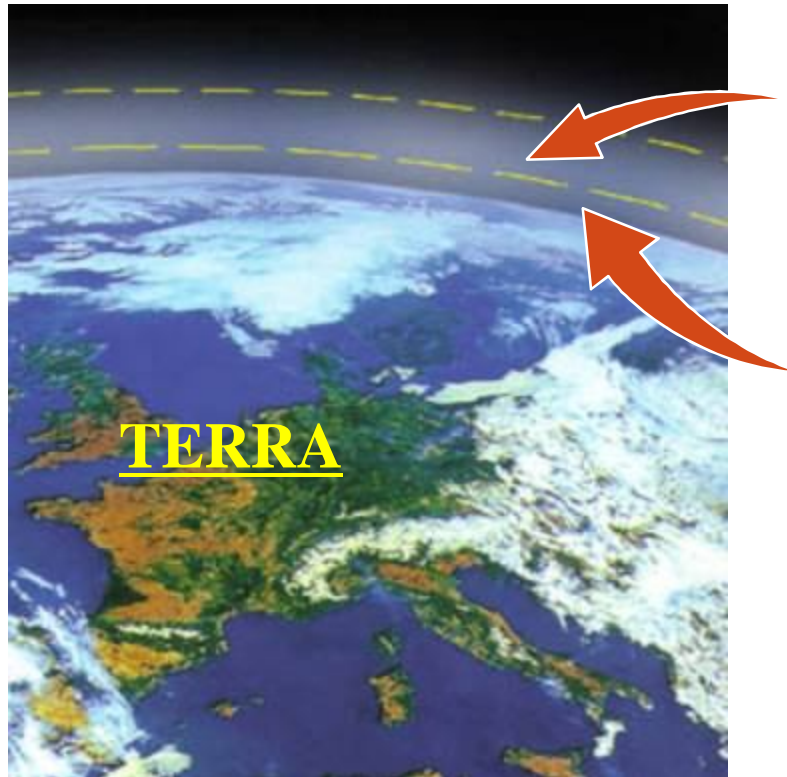


Poluição: nada mais é do que baixa eficiência no aproveitamento dos recursos (naturais ou não)  
(Michael Porter-Harvard)





# Poluente: Substância no lugar errado



Estratosfera: entre 15 km e 50 km de altitude.

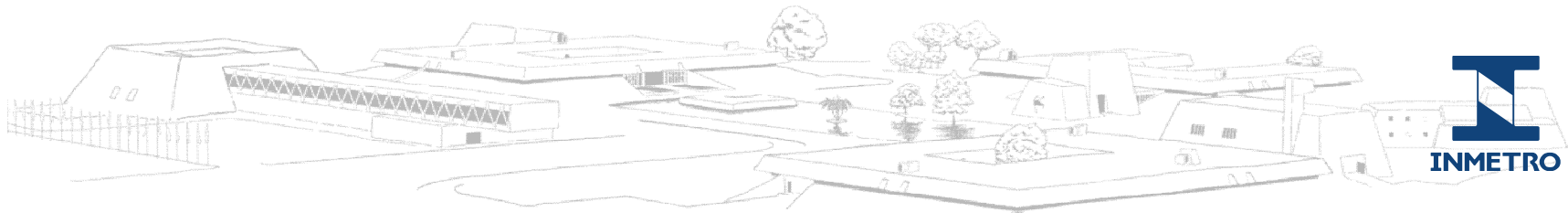
O ozônio não é poluente.

Os CFC's são poluentes.

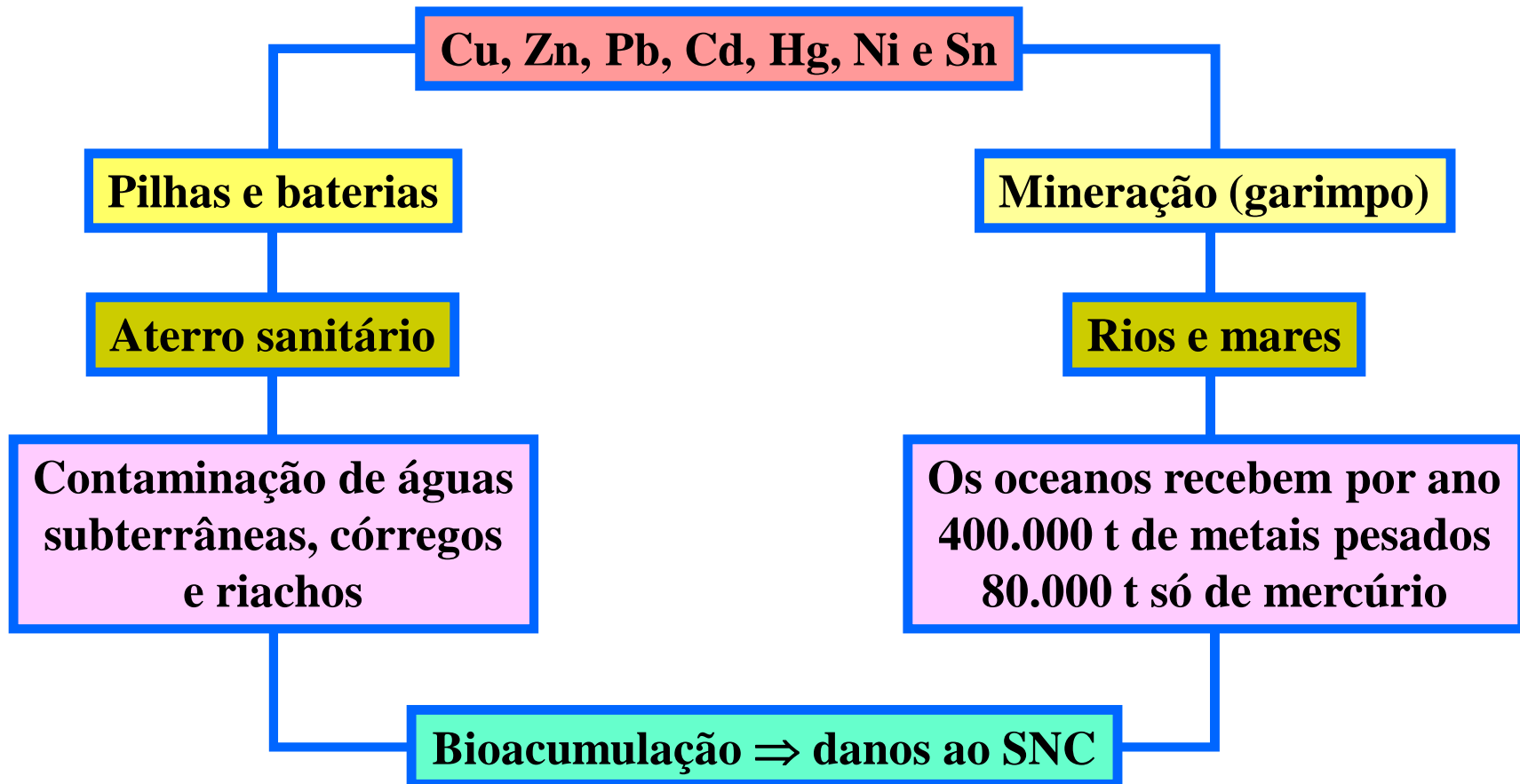
Troposfera: do nível do mar até 15 km de altitude.

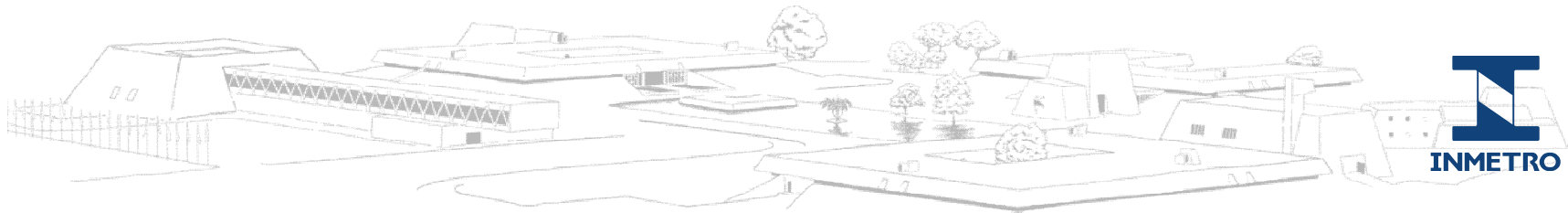
O ozônio é poluente.

Os CFC's não são poluentes.



## Poluição por metais pesados





Designation: F2923 – 11

Standard Specification for  
Consumer Product Safety for Children's Jewelry<sup>1</sup>



Designation: F2999 – 13

Standard Consumer Safety Specification for  
Adult Jewelry<sup>1</sup>



REGULAMENTOS



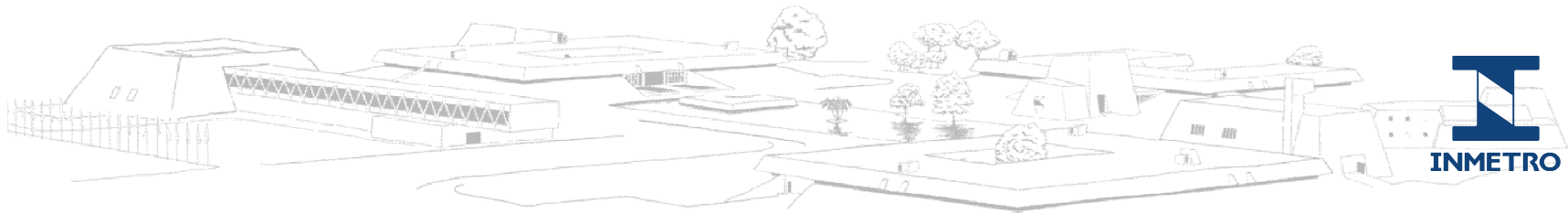
CANADA

SOR/2011-19

Children's Jewellery  
Regulations

REGULAMENTO (UE) N.º 494/2011 DA COMISSÃO  
de 20 de Maio de 2011

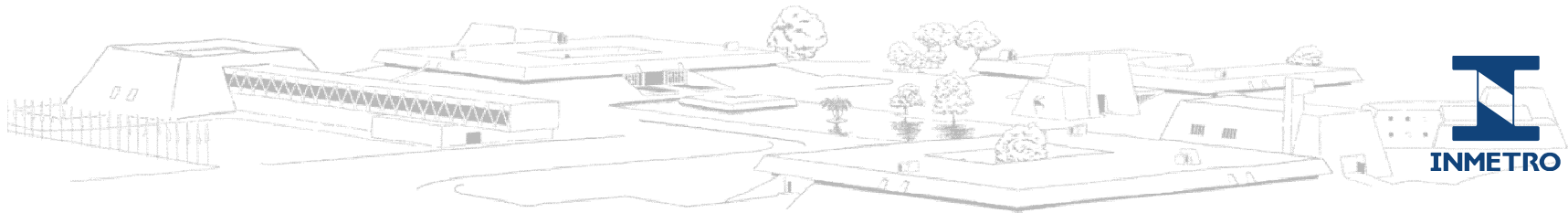
que altera o Regulamento (CE) n.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição de produtos químicos (REACH), no que respeita ao anexo XVII (cádmio)



## Normas e regulamentos – EUA, Canadá e Europa

Norma	Pb	Cd
F2923 – 11	100 mg/kg	300 mg/kg / 200 µg
F2999 – 13	1,5 %	1,5 % / 200 µg
SOR – 2011 – 19	600 mg/kg / 90 mg/kg	130 mg/kg Proposta
EU – N° 836/2012 e 494/2011	0,05 %	0,01 %

**Nossos estudos utilizaram os critérios estabelecidos na  
F2999-13**



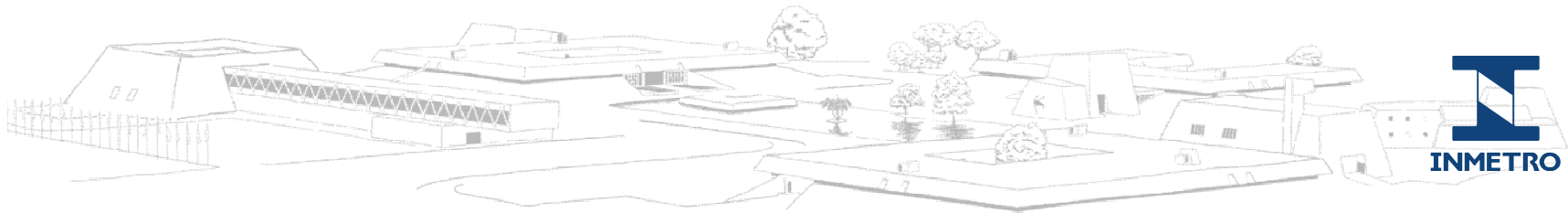
## F2999 – 13

**TABLE 1 Lead Content Limits for Adult Jewelry**

Materials Covered (Except as Excluded per <b>Table 2</b> )	Maximum Total Lead Limits in Adult Jewelry
Electroplated metal with suitable under and finish coats	6.0%
Unplated metal	1.5%
Plastic or rubber, including acrylic, polystyrene, plastic beads and stones, and polyvinyl chloride (PVC)	200 ppm
Materials not otherwise classified	600 ppm
Paint or surface coating	600 ppm

**Exceções: Aço cirúrgico e inoxidável, metais preciosos, pérolas, gemas, madeira, elástico, tecidos, todos os materiais decorativo naturais, adesivos, materiais reciclados.**

**Obs: chumbo nunca pode ser adicionado intencionalmente**



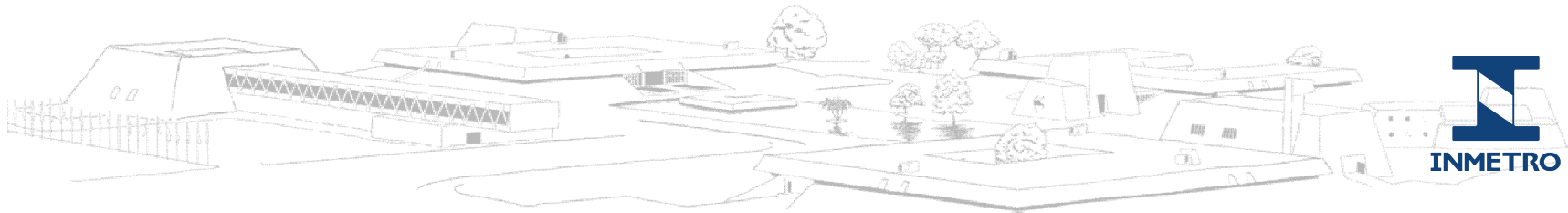
## Expecificações para Sb, As, Ba, Cd, Cr, Hg e Se em revestimentos superficiais de bijuterias

### Migração conforme especificado na F963-11 ou EN 71.3

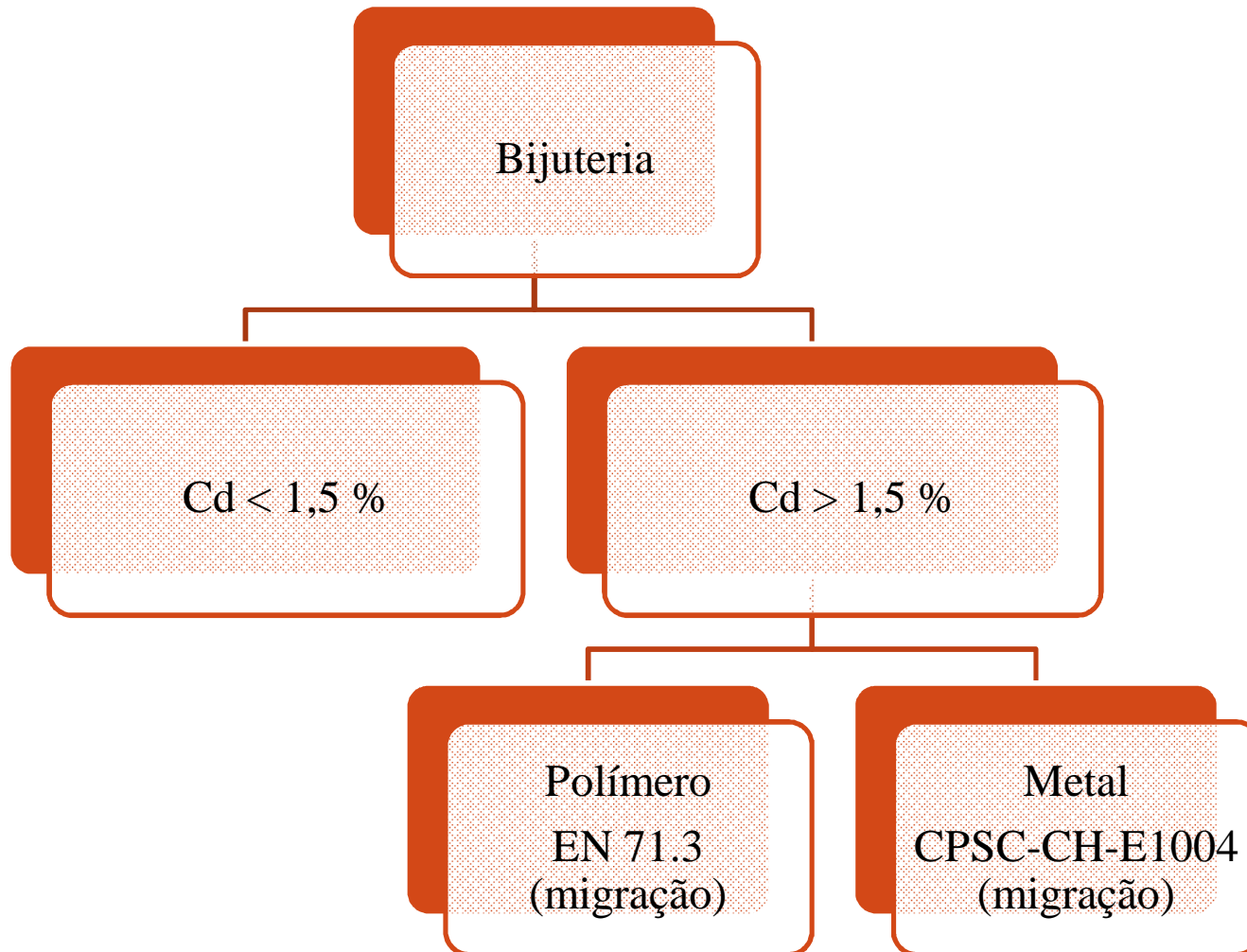
**TABLE 4 Maximum Soluble Migrated Antimony, Arsenic, Barium, Cadmium, Chromium, Mercury and Selenium from Paint and Surface Coating of Adult Jewelry**

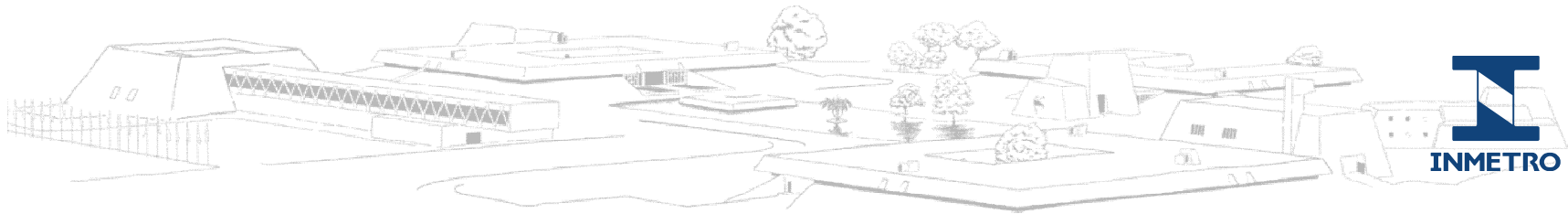
Element	Antimony (Sb)	Arsenic (As)	Barium (Ba)	Cadmium (Cd)	Chromium (Cr)	Mercury (Hg)	Selenium (Se)
Maximum soluble element (in mg/kg or ppm) in paint or surface coatings of adult jewelry <sup>A</sup>	60	25	1000	75	60	60	500

<sup>A</sup> Due to interlaboratory variability, the Specification F2923-11, Consumer Safety Specification F963-11 and EN 71-3 methods establish the following analytical correction factors (in %): Sb, As and Se: 60%; Hg: 50%; Ba, Cd, and Cr: 30%.

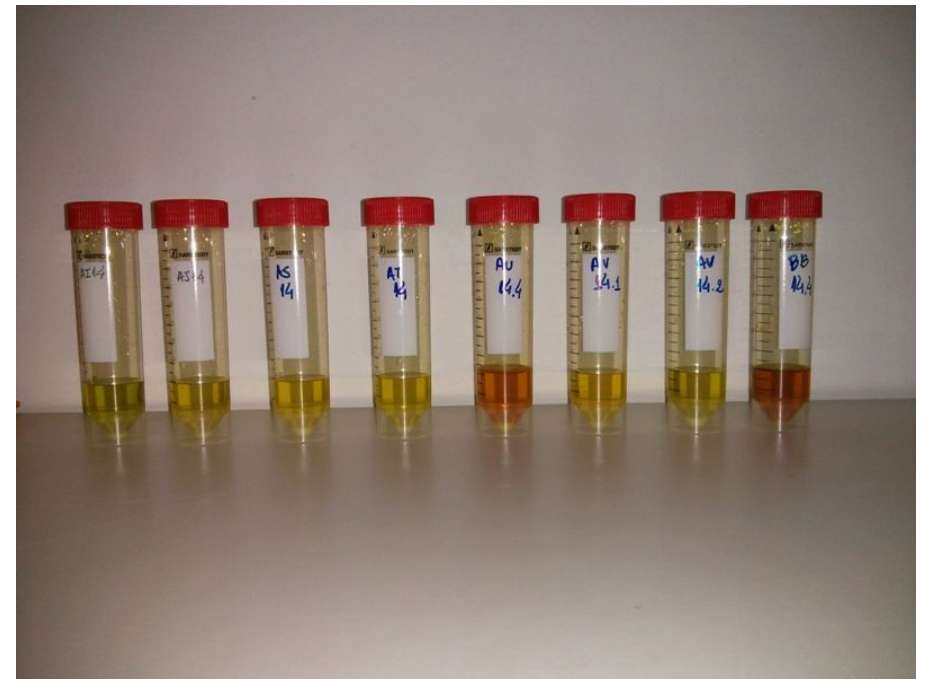


## Especificações para cádmio em bijuterias de adultos



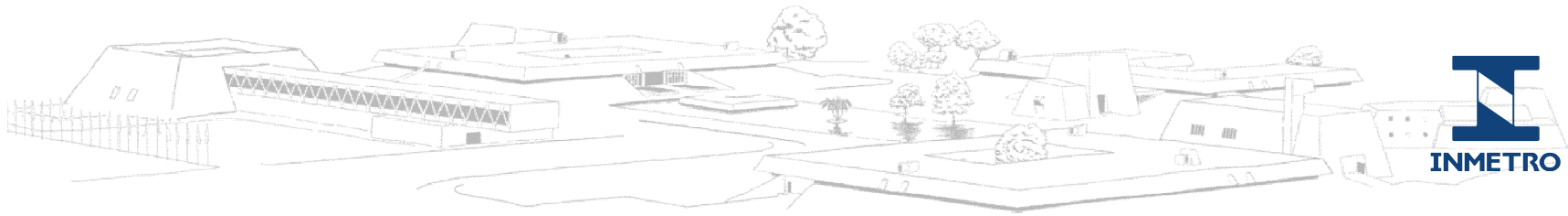


## Preparo das amostras e digestão



**100 mg - de 2 mL de  $\text{HNO}_3$  e 2 mL de água tipo I  
Avolumado para 50 mL com água tipo I  
Diluídas 1/50 com ácido nítrico 2 %**

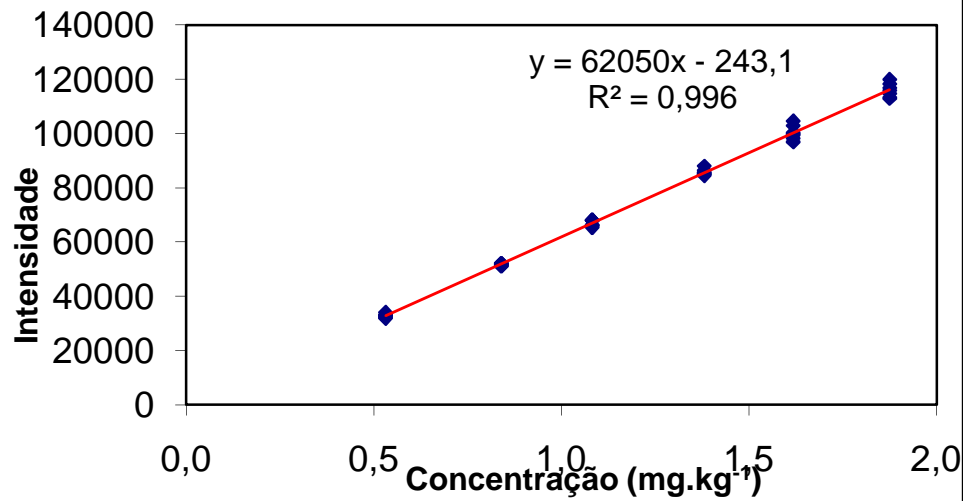




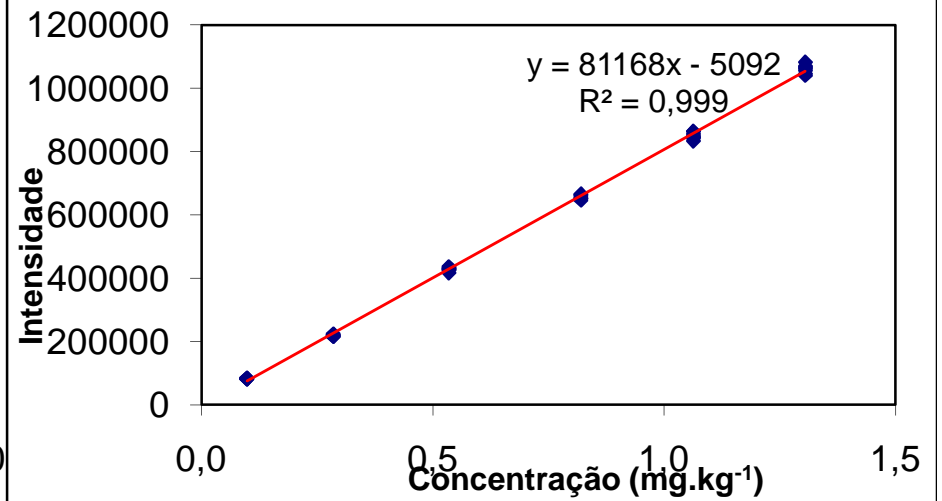
# ICP OES

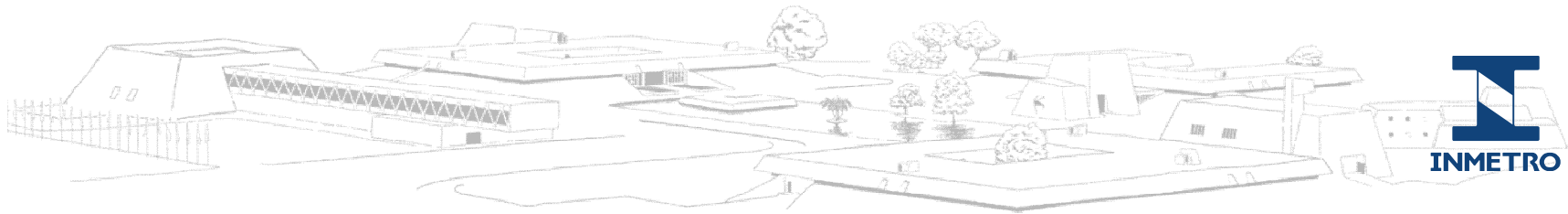


Curva de Calibração - Pb

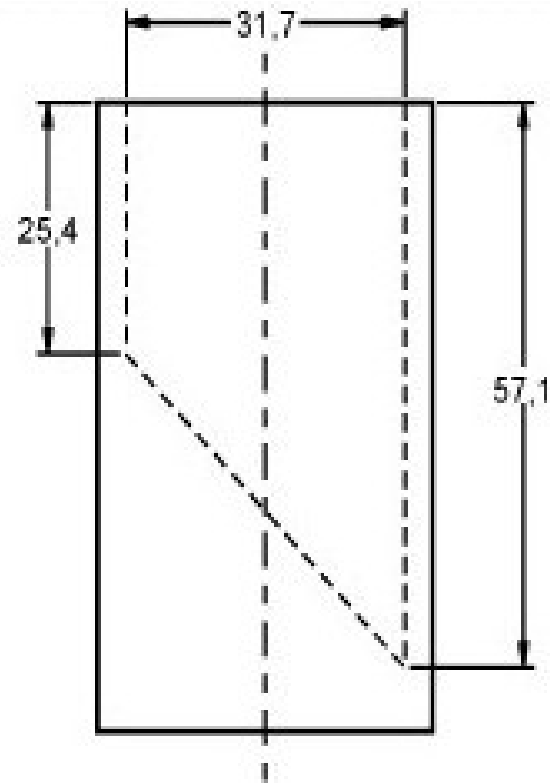


Curva de Calibração - Cd

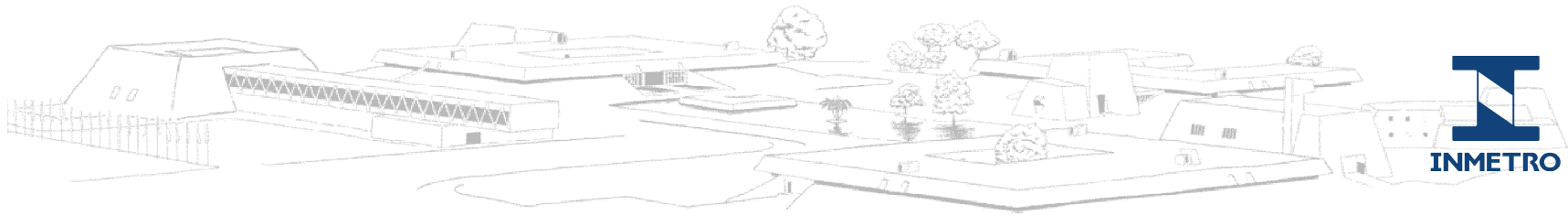




## Teste para identificação componentes pequenos



**Extração ácida ou salina?**



## Ensaio de Migração - CPSC-CH-E1004

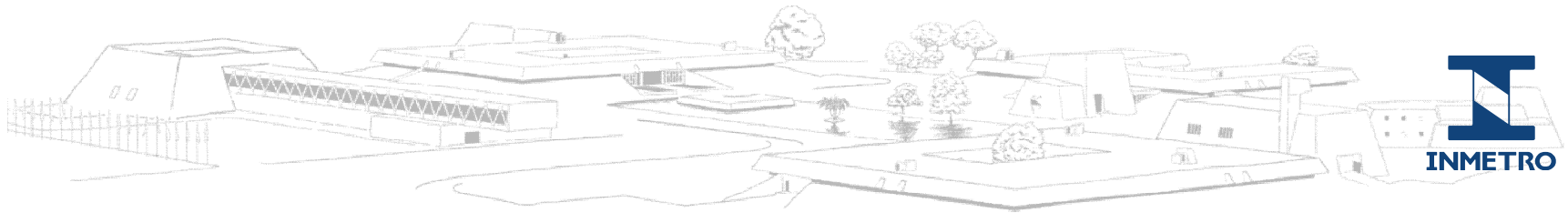


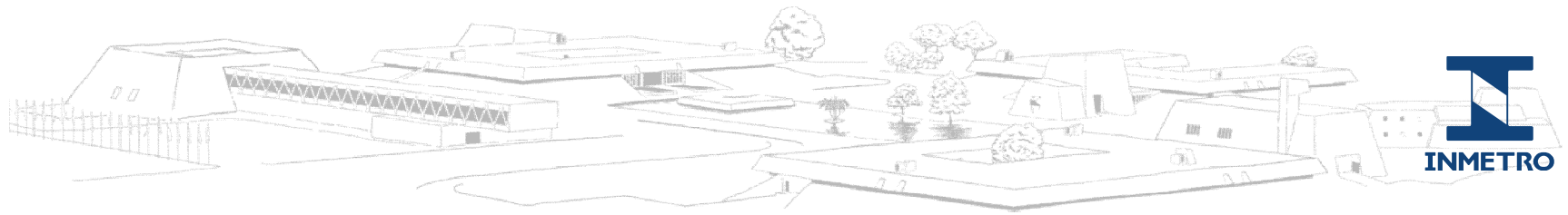
*A bijuteria é suspensa em ácido clorídrico 0,07 N (ácida) ou solução NaCl 0,9 % (salina), cujo volume é igual em mililitros a 50 vezes a massa do item em gramas.*

*O frasco que contém a amostra com a solução extratora é colocado em banho com agitação à 37 °C a 60 RPM durante um período de 24 h (ácida) ou 6 horas (salina).*

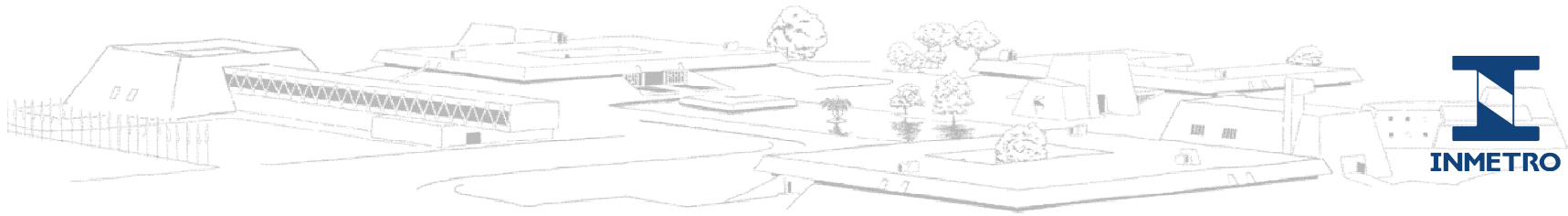


*O cádmio extraído não deve ultrapassar 200 µg (ácida) ou 18 µg (salina)*

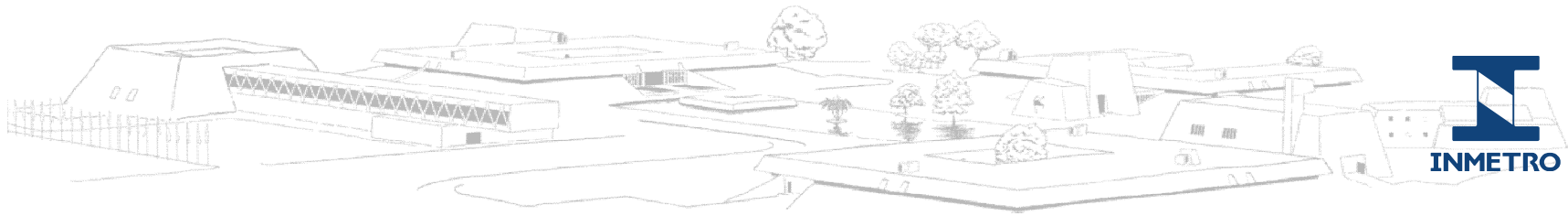




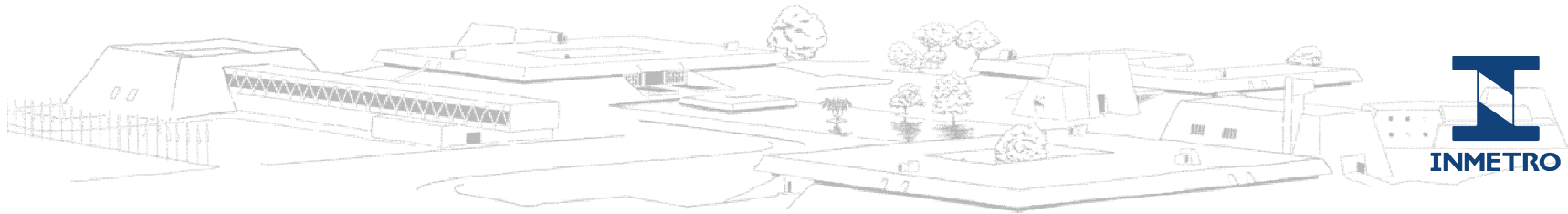
## **Resultados – Amostras adquiridas no comércio popular do RJ**




N°	Foto	Cd (%)	Pb (%)
1		< 0,3	< 1
2		<0,3	< 1
3		<b>33 ± 2</b>	< 1
4		< 0,3	< 1
5		< 0,3	< 1



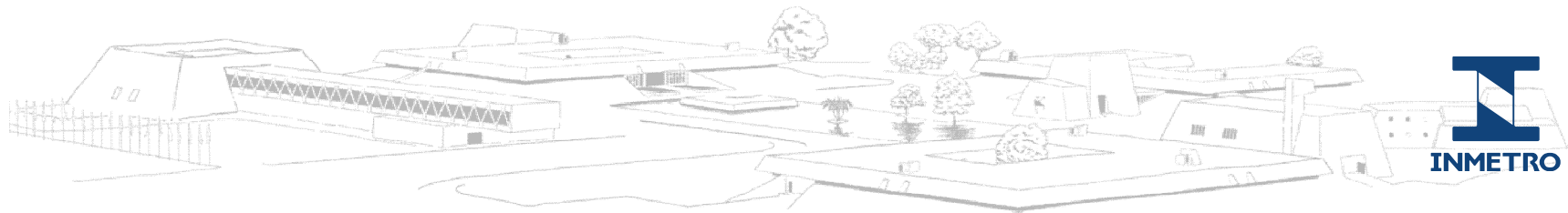
N°	Foto	Cd (%)	Pb (%)
6		$< 0,3$	$< 1$
7		$25 \pm 2$	$< 1$
8		$< 0,3$	$< 1$
9		$35 \pm 2$	$< 1$
10		$< 0,3$	$< 1$



## Migração (ácido) - CPSC-CH-E1004

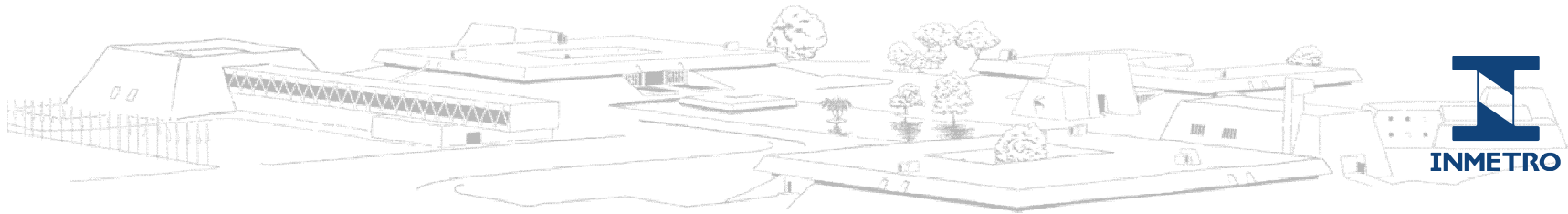
Amostra	Extrato ( $\mu\text{g/g}$ )	Volume (mL)	Cd extraído ( $\mu\text{g}$ )	Corrigido ( $\mu\text{g}$ ) (limite $200\mu\text{g}$ )
3 	$3,28 \pm 0,16$	358,0	1175	<b>823</b>
7 	$0,46 \pm 0,12$	112,5	52	36
9 	$4,13 \pm 0,28$	712,5	2946	<b>2062</b>

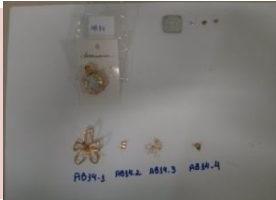






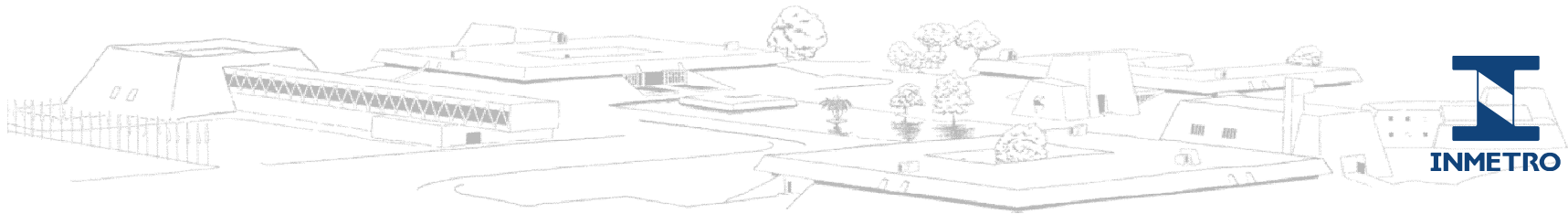







---

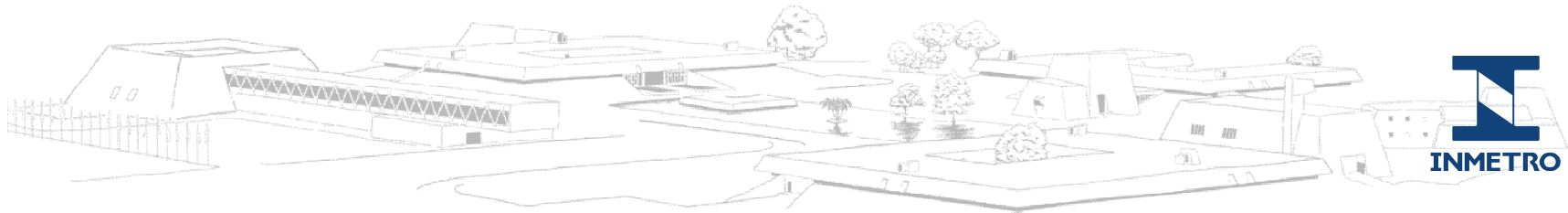
## **Resultados – Amostras apreendidas pela Receita Federal (31 exemplares diferentes)**



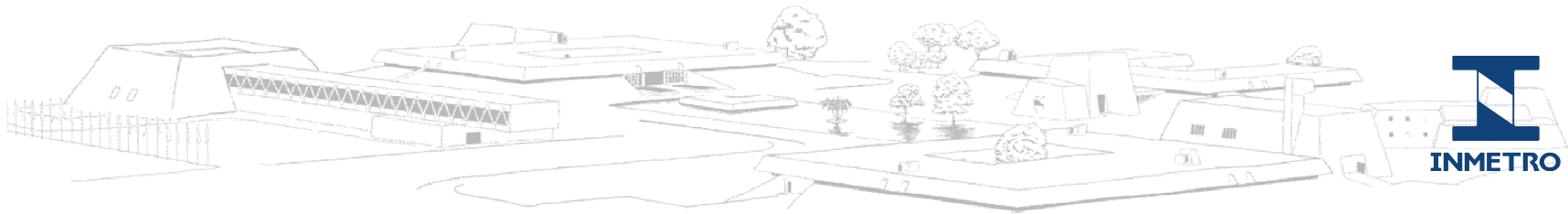
N°	Foto	Cd (%)	Pb (%)
AB14.1		<b>37 ± 2</b>	< 0,6
AC14.1		<b>38 ± 2</b>	< 0,7
AC14.2		<b>36 ± 2</b>	< 0,5
AD14.1		<b>24 ± 1</b>	< 0,5
AE14.3		<b>40 ± 2</b>	< 0,5








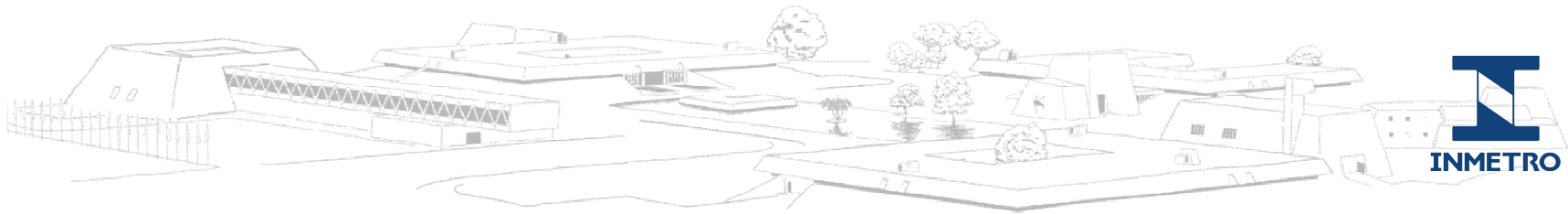
N°	Foto	Cd (%)	Pb (%)
AF14		<b>38 ± 2</b>	< 0,4
AG14		<b>36 ± 1</b>	< 0,5
AH14		<b>36 ± 1</b>	< 0,4
AI14		< 0,2	<b>43 ± 3</b>
AJ14		< 0,2	<b>47 ± 3</b>







N°	Foto	Cd (%)	Pb (%)
AK14.1		<b>81 ± 4</b>	< 0,7
AK14.2		<b>36 ± 1</b>	< 0,6
AK14.3		<b>76 ± 4</b>	< 0,5
AM14.1		<b>30 ± 1</b>	< 0,3
AN14.1		<b>34 ± 1</b>	< 0,6
AN14.2		<b>37 ± 1</b>	< 0,6
AP14.1		< 0,1	<b>24 ± 1</b>

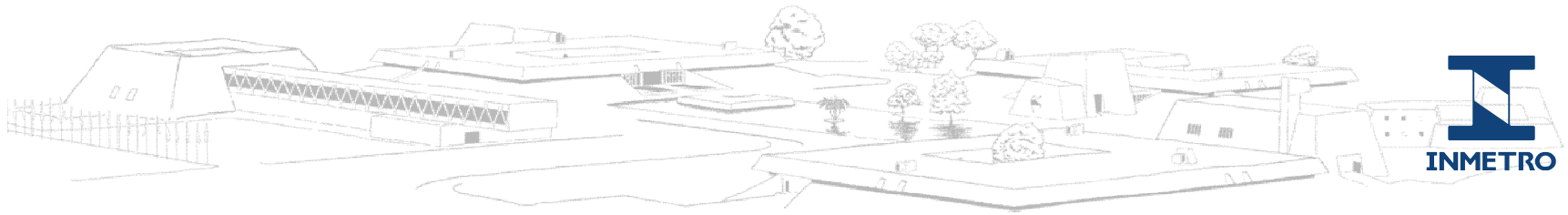


N°	Foto	Cd (%)	Pb (%)
AS14		< 0,2	<b>40 ± 2</b>
AT14		< 0,2	<b>45 ± 3</b>
AU14.4		< 0,1	<b>30 ± 2</b>
AV14.1		< 0,2	<b>45 ± 3</b>
AV14.2		< 0,1	<b>31 ± 2</b>

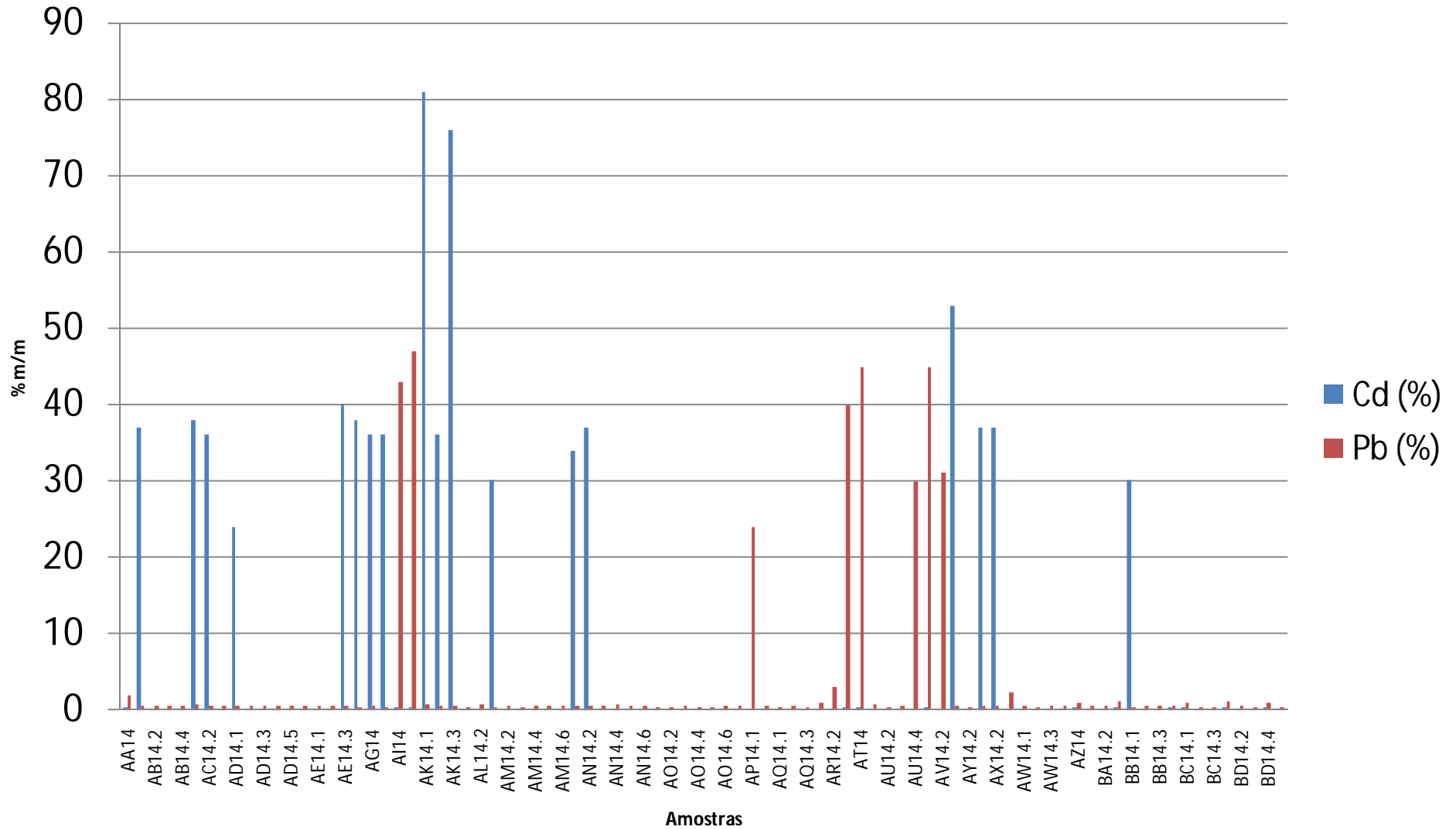


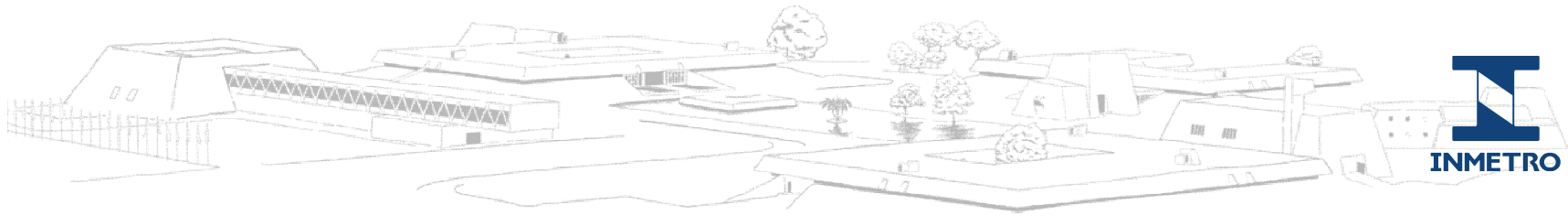
Nº	Foto	Cd (%)	Pb (%)
AY14.1		$53 \pm 2$	< 0,5
AX14.1		$37 \pm 2$	< 0,5
AX14.2		$37 \pm 2$	< 0,6
BB14.1		$30 \pm 2$	< 0,3

**Concentração de Cd superior a 1,5 % - 42 %**  
**Concentração de Pb superior a 1,5 % - 23 %**



### Cd e Pb em bijuterias

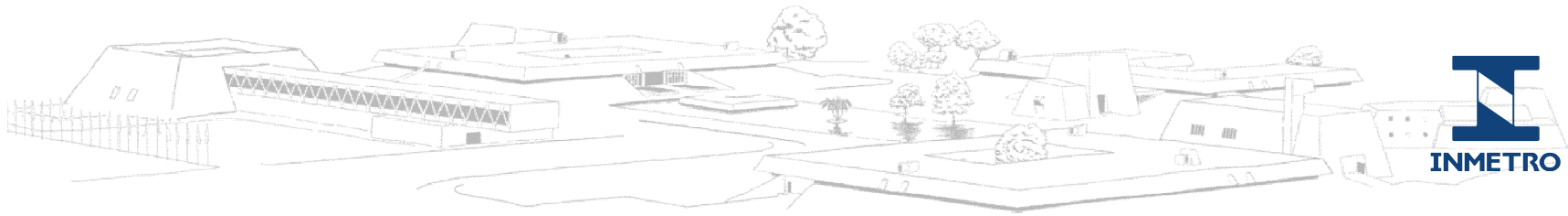




## Migração ácida - CPSC-CH-E1004 (para Cd)

Amostra	Extrato ( $\mu\text{g/g}$ )	Volume (mL)	Cd extraído ( $\mu\text{g}$ )	Corrigido ( $\mu\text{g}$ )
AB14.1	0,24	215,2	51	36
AC14.1	31,13	67,2	2093	<b>1465</b>
AC14.2	5,53	106,2	643	<b>450</b>
AD14.1	0,03	63,7	2	1
AE14.3	12,22	85,1	1039	<b>727</b>
AM14.1	4,14	129,3	535	<b>375</b>
AN14.2	9,81	163,7	1605	<b>1124</b>
AY14.1	1,00	316,1	316	<b>221</b>
AX14.1	53,53	77,8	4162	<b>2914</b>
AX14.2	24,59	27,1	739	<b>517</b>

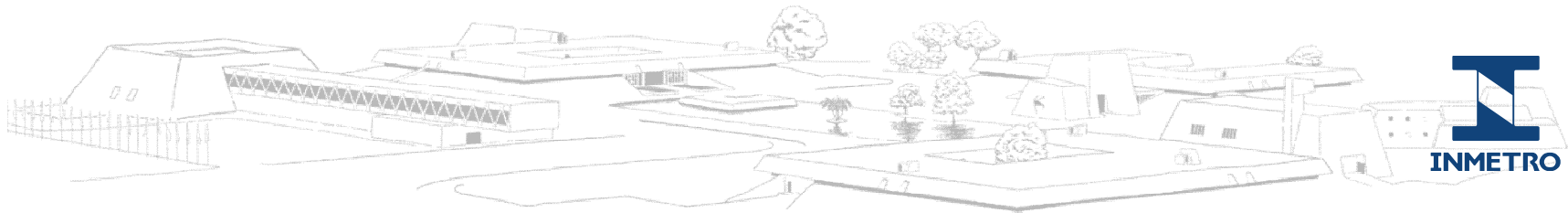




## Migração ácida - CPSC-CH-E1004

Amostra	Extrato ( $\mu\text{g/g}$ )	Volume (mL)	Cd extraído ( $\mu\text{g}$ )	Corrigido ( $\mu\text{g}$ )
BB14.1	3,14	132,3	415	<b>291</b>
AK14.1*	834,41	37,7	31561	<b>22093</b>
AK14.2*	168,56	28,7	4843	<b>3390</b>
AK14.3*	599,75	58,2	34916	<b>24441</b>

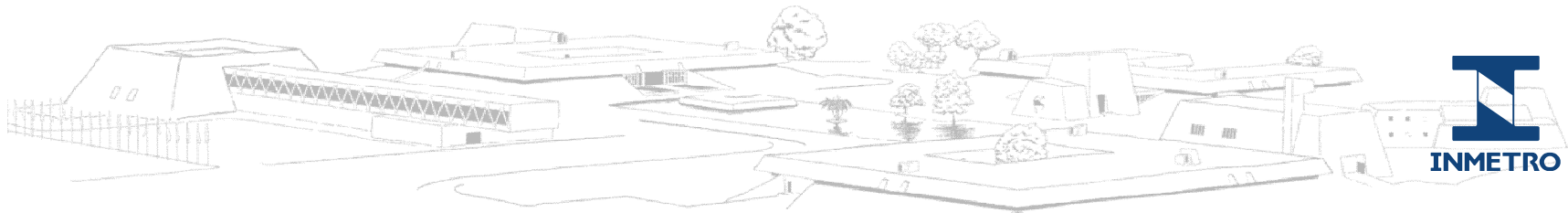
**12 amostras em 14 apresentaram migração superior a 200  $\mu\text{g}$  de Cd**



## Migração salina - CPSC-CH-E1004

Amostra	Extrato ( $\mu\text{g/g}$ )	Volume (mL)	Cd extraído ( $\mu\text{g}$ )
AF14	0,65	127	82
AG14	0,55	60	33
AH14	0,54	195	106

As 3 amostras que não podem ser engolidas apresentaram migração superior a **18  $\mu\text{g}$  de Cd**

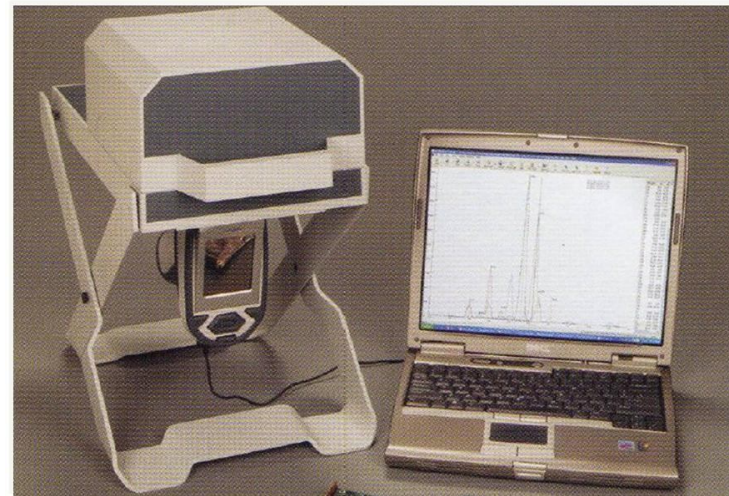


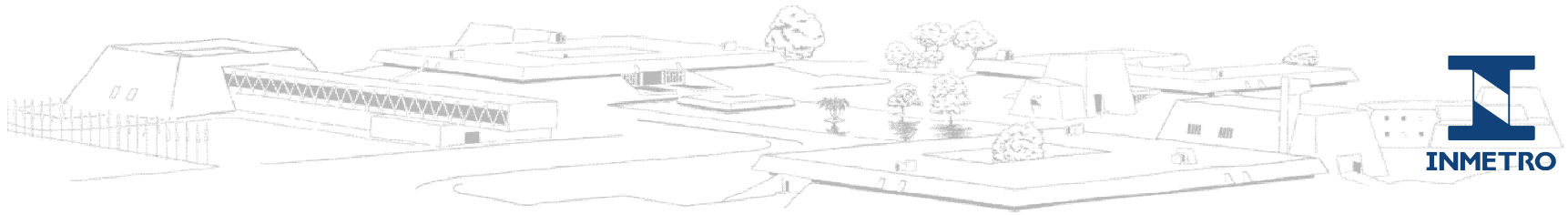
## Resultados – Comparação:

“Método Clássico – Digestão – ICP OES

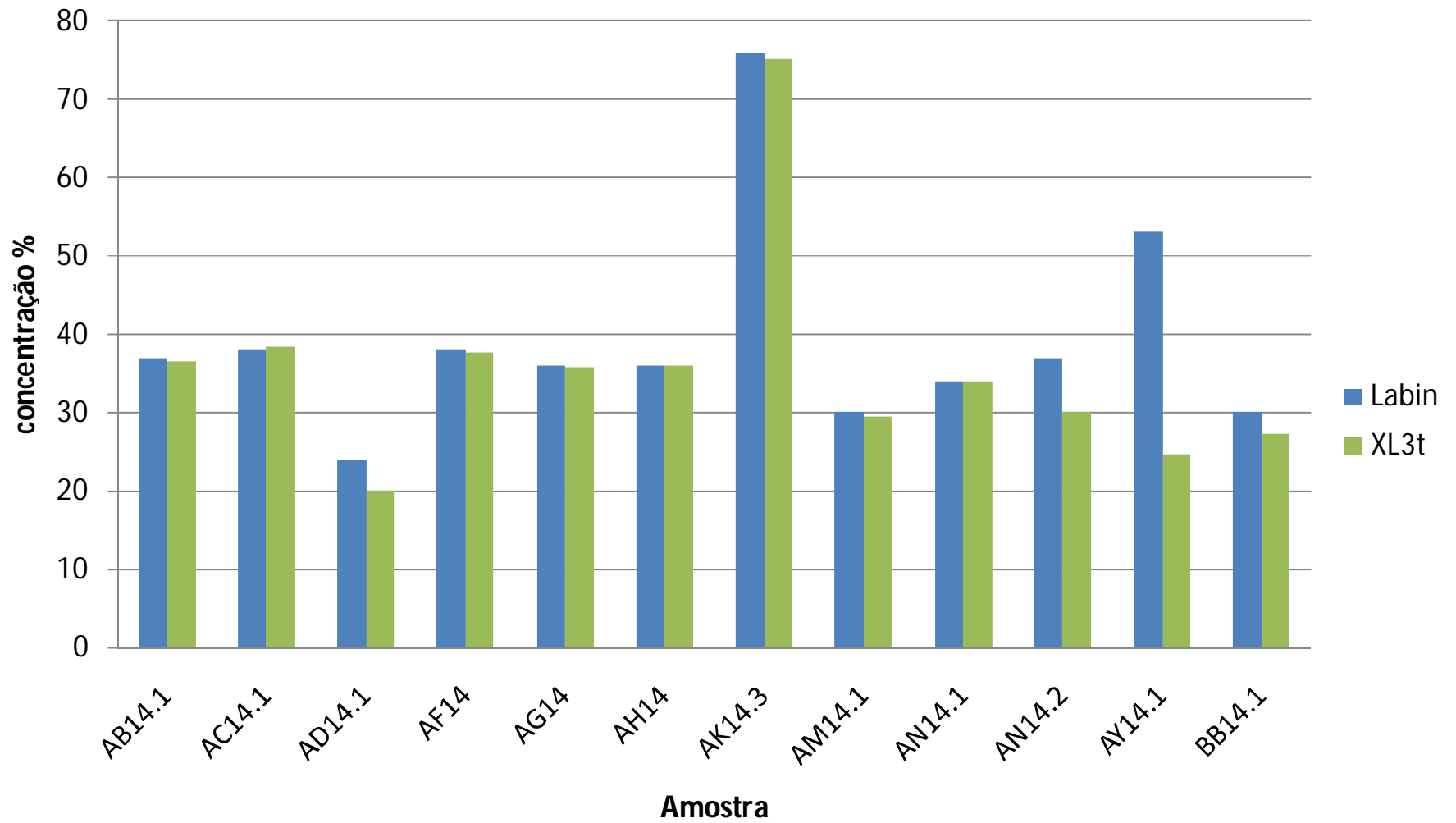
x

Equipamento portátil de Fluorescência de raios X”





### Cd - Bijuterias



# Obrigado pela atenção!



Valnei Smarçaro da Cunha  
Dquim/Dimci/Inmetro

E-mail: [vscunha@inmetro.gov.br](mailto:vscunha@inmetro.gov.br)

Tel: (21) 2679-9069

