

Estudo de teores de metais pesados em materiais escolares e possível contaminação ambiental e humana

Esse trabalho visa identificar a presença de metais pesados em materiais escolares que são destinados a crianças, pois tais elementos acarretam risco para saúde humana, principalmente nos anos iniciais da vida, devido a um processo chamado de bioacumulação, capaz de absorver e reter substâncias nocivas nos seres vivos, levando o organismo a danos no longo da vida, bem como o risco de contaminação ambiental. O presente projeto utilizou a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), o seu fundamento evolui na captação da radiação eletromagnética de átomos gasosos no estado fundamental para identificar quais as quantidades de elementos metálicos presentes de uma variedade de amostras. Os resultados obtidos foram comparados com os valores permitidos pela resolução vigente e, em caso de apresentarem valores superiores de concentração que ultrapassem o permitido pelo INMETRO, é necessária a reavaliação destes produtos, pois novas medidas devem ser feitas caso ocorra a possibilidade de malefício à saúde humana. Os elementos estudados foram alumínio, cádmio, chumbo e cromo, elementos que podem causar problemas principalmente no sistema nervoso, uma parte delicada do corpo que dependendo da alteração pode ser irreversível. Alguns dos materiais estudados apresentaram alto teor de alumínio, com valores de 129,72 mg/kg à 26.390,00 mg/kg, sendo algo que deve se preocupar e dar importância e quais medidas devem ser tomadas. Entretanto o chumbo e cromo apresentaram quantidades mínimas na quantificação da maioria dos materiais estudados e estão bem longe do valor máximo, pelo menos 20 vezes menos do que o permitido pelo INMETRO.

Palavras-chave: Metais; EAA; INMETRO; Bioacumulação.

Study of heavy metal contents in school materials and possible environmental and human contamination

This work aims to identify the presence of heavy metals in school materials that are intended for children, because such elements pose a risk to human health, especially in the early years of life, due to a process called bioaccumulation, able to absorb and retain harmful substances in living beings, leading the body to damage throughout life, as well as the risk of environmental contamination. The present project used the technique of Atomic Absorption Spectrometry (AAS), its foundation evolves in the capitation of electromagnetic radiation of gaseous atoms in the fundamental state to identify the quantities of metallic elements present in a variety of samples. The results obtained were compared with the values allowed by the current resolution and, in case of presenting higher concentration values than those allowed by INMETRO, it is necessary to re-evaluate these products, because new measures must be taken if there is the possibility of harm to human health. The elements studied were aluminum, cadmium, lead and chromium, elements that can cause problems mainly in the nervous system, a delicate part of the body that may be irreversible depending on the alteration. The elements studied were aluminum, cadmium, lead and chromium, elements that can cause problems mainly in the nervous system, a delicate part of the body that depending on the alteration may be irreversible. Some of the materials studied had high aluminum content, with values from 129.72 mg/kg to 26.390,00 mg/kg, something that should be concerned and give importance and what measures should be taken. However, lead and chromium have presented minimal quantities in the quantification of most materials studied and are far from the maximum value, at least 20 times less than allowed by INMETRO.

Keywords: Metals; ASS; INMETRO; Bioaccumulation.

Topic: **Desenvolvimento, Sustentabilidade e Meio Ambiente**

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Received: **18/12/2019**

Approved: **21/03/2020**

Augusto Bergamo Arlanch

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8358441591195940>
arlanchaugusto@yahoo.com.br

David Junior Falkowski

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3639765215055173>
<http://orcid.org/0000-0003-3654-0431>
junior.falkowski@hotmail.com

Rogério Antonio Sartori

Universidade Federal do Acre, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5072256506655516>
rogeriophd@gmail.com

Marcelene Ferrari Barriquello Consolin

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3028205116451785>
<http://orcid.org/0000-0001-5499-2701>
marcilenef@utfpr.edu.br

Flávia Vieira da Silva Medeiros

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8298141172237555>
<http://orcid.org/0000-0001-6490-8876>
flaviav@utfpr.edu.br

Nelson Consolin Filho

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5820606948533146>
<http://orcid.org/0000-0002-4847-0701>
consolin@utfpr.edu.br



DOI: 10.6008/CBPC2674-6492.2020.001.0002

Referencing this:

ARLANCH, A. B.; FALKOWSKI, D. J.; SARTORI, R. A.; CONSOLIN, M. F. B.; MEDEIROS, F. V. S.; CONSOLIN FILHO, N.. Estudo de teores de metais pesados em materiais escolares e possível contaminação ambiental e humana. *Environmental Scientiae*, v.2, n.1, p.16-30, 2020. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2674-6492.2020.001.0002>

INTRODUÇÃO

Os materiais escolares utilizados por crianças na fase inicial escolar podem ser entendidos como ferramentas usadas para facilitar o desenvolvimento da criança, principalmente da coordenação motora. Quando utilizados por profissionais da educação mais criativos, podem exercer um papel fundamental no processo de ensino-aprendizagem, facilitando o direcionamento dos alunos no processo de assimilação e desenvolvimento de ideias. Esses materiais, no entanto, não se limitam ao ambiente escolar e, acabam fazendo parte do cotidiano de crianças até mesmo antes da idade mínima para o período letivo, ou seja, aquelas menores de cinco anos de idade.

Com base na ampla utilização desses materiais pelas crianças, alguns cuidados devem ser levados em consideração para que eles não causem problemas. Para possibilitar maior segurança para os consumidores, órgãos de normatização como INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade) e ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) tem o intuito de gerar informações para proteger o público consumidor. A ANVISA é uma agência que regula os limites permitidos de contaminantes em produtos sujeitos à vigilância sanitária, que tem competência de garantir a segurança dos produtos e, o INMETRO, é o órgão que gerencia o comércio na produção de bens manufaturados e de importados, onde devem apresentar requisitos de qualidade e segurança de forma a ter somente produtos qualitativos (DIAS et al., 2013; INMETRO, 1973).

A última realização do teste sobre a toxicidade destes produtos foi em 07 de março de 1996, onde foram concluídas análises nos seguintes produtos: Lápis de Cor, Lápis Preto, Giz de Cera e Massa de Modelar (INMETRO, 1996). Os resultados se apresentaram satisfatórios em que o grupo não demonstrou nenhuma irregularidade. Apesar disso, é importante dar atenção ao tempo em que tais ensaios foram realizados, pois testes antigos não garantem a qualidade dos produtos com o passar do tempo, uma vez que inúmeras variáveis podem mudar e conseqüentemente alterar a composição química desses produtos. É com base nisso, que existe uma janela de possibilidade de estudar a composição desses materiais, reanalisando os materiais escolares mais comuns.

Tabela 1: Concentração máxima permitida pela Portaria INMETRO Nº 563, para elementos químicos potencialmente tóxicos em brinquedos.

Elementos	Valor máximo permitido, exceto para massa modelar e tinta para pintar com os dedos (mg kg ⁻¹)	Valor máximo de massa de modelar e tinta para pintar os dedos (mg Kg ⁻¹)
Cádmio	75	50
Chumbo	90	90
Cromo	60	25

Fonte: Adaptado da Portaria INMETRO Nº 563 (2016).

Apesar dos órgãos reguladores indicarem os parâmetros que devem ser seguidos e, de o selo do INMETRO estampado na embalagem, validar a segurança dos produtos nas prateleiras das lojas, é comum encontrar problemas como a falsificação do selo, tal como mostrado em uma reportagem a respeito do tema. Esse problema pode ser agravado, uma vez que muitas famílias buscam o mercado informal por conta do preço inferior se comparado com produtos já estabelecidos de marcas confiáveis (GRANDA, 2016). Ainda de acordo com o INMETRO, alguns elementos são listados de acordo com suas especificidades, isto é, o maior

valor permitido em cada tipo de material, conforme pode ser visto abaixo na Tabela 1.

REVISÃO TEÓRICA

Metais Tóxicos

Inicialmente, pode-se dizer de modo mais amplo, que os elementos potencialmente tóxicos podem ser denominados de metais pesados, que são elementos que apresentam densidade elevada, normalmente acima de 4 g/cm³, embora essa definição possa variar para mais ou para menos de acordo com a literatura consultada. A princípio, a condição comum desses elementos é a sua reatividade química e a sua capacidade de bioacumulação no organismo humano. O processo de bioacumulação acontece por conta de o organismo ser incapaz de eliminar estes compostos de forma eficiente, devido suas propriedades, como sua afinidade com o oxigênio e enxofre, formando óxidos metálicos e sulfatos ou ainda, substituindo elementos comuns por conta da similaridade. Tomando como por exemplo o enxofre, que faz parte da estrutura tridimensional das proteínas, em contato com uma interação com um metal pesado similar, leva a uma reestruturação e, em casos específicos, poderá resultar uma redução em sua atividade parcial ou total (ROCHA, 2009).

O corpo humano necessita de alguns metais para o correto funcionamento do organismo, porém, em porções ínfimas, necessitando de pouco para o funcionamento das reações, ao que leva a denominação de micronutrientes. Pode-se classificar os metais como elementos essenciais, micros contaminantes (chumbo e cádmio) e simultaneamente essenciais e micros contaminantes (cromo). O chumbo e o cádmio não existem naturalmente em nenhum organismo e não possui nenhuma função, por fim sua presença é prejudicial à saúde em qualquer concentração, por certo, deve-se evitar qualquer tipo de ação que possa absorver estes compostos (ROCHA, 2009).

Os materiais como massa de modelar, lápis de cor e grafite são utilizados em materiais escolares, que pode conter metais, são destinados para atividades de ensino de crianças na educação básica (a partir dos quatro ou cinco anos), porém estes materiais já são utilizados por aqueles não atingiram esta idade, eventualmente pode ocorrer contaminações destes elementos tóxicos, presente nestes objetos, levando futuramente há problemas crônicos (DA-COL et al., 2013).

Como dito anteriormente estes elementos possuem potencial bioacumulativos, que podem estar relacionados com o surgimento de doenças graves, como por exemplo, o câncer. Eles podem alterar ou danificar as atividades biológicas do corpo humano necessárias para a manutenção da vida. O primeiro a ser afetado são os sistemas enzimáticos que são mais suscetíveis aos metais pesados (MOREIRA et al., 2004). Não há dúvidas de que cuidados devem ser tomados, principalmente em relação a exposições por ingestão. Quando em contato com o organismo humano, cada elemento pode agir de maneiras distintas, levando a sintomas e condições diferentes, que são melhores discutidas nos tópicos listados a seguir.

Alumínio

O alumínio é um elemento que está presente no corpo humano em quantidade reduzida, porém é

abundante no meio ambiente por ser amplamente distribuído. De acordo com a definição, o Al não é considerado um metal pesado e, não pode ser encontrado em sua forma livre na natureza, apenas como mineral, a bauxita (Al_2O_3), gibbsita ($Al(OH)_3$) e criolita (Na_3AlF_6) (Figura 1), sendo a bauxita o principal minério para extração devido à alta concentração do metal presente. Para retirar o metal é necessária energia elétrica para realizar a separação. A importância deste metal para sociedade é grande pois ele pode ser utilizado em diversas áreas, como eletrotécnica, transportes, construção civil, equipamento de cozinha, tintas, medicina tratamento de água entre outros (ROSALINO, 2011).



Figura 1: Representações do elemento alumínio. Da esquerda para direita: bauxita, gibbsita e criolita. **Fonte:** Google Imagens (2018).

O alumínio tem exposição direta aos seres humanos, pela respiração e ingestão, porém o corpo possui defesas que obstrui a absorção completa do alumínio. Ele pode ser ingerido na água, alimentos, ar, medicamentos, inalado, por produtos cosméticos, vapor, poeira e flocos, que podem acarretar o aumento da concentração no soro, ossos e urina. Porém ainda não é possível concluir o onde o elemento é absorvido, pois faltam estudos que isolem a via pulmonar como rota de absorção devido à liberação do mucociliar. Contudo, a via pulmonar é mais eficiente que a gastrintestinal para eliminação (SILVA et al., 2012).

Não há estudos que compreendam por completo o mecanismo de ação do alumínio no corpo humano, em tese, o que se sabe é sobre seu efeito neurotóxico, onde o cérebro é o órgão alvo suscetível. A encefalopatia é uma das primeiras manifestada em pacientes com insuficiência renal crônica quando se coloca em alta exposição, que também pode ocorrer anemia e osteomalácia. O aumento excessivo do alumínio promove a osteomalácia e a doença óssea dinâmica que afetam a atividade celular da mineralização óssea e a osteomalácia causa dores nos ossos, fraturas patológicas, miopatia proximal e dificultando o tratamento com vitamina D (SILVA et al., 2012).

Cádmio

O cádmio na natureza pode ser encontrado geralmente em atividades vulcânicas e incêndios florestais, estão associados a sulfetos de minério de cobre, chumbo e zinco, onde os principais elementos encontrados são o sulfeto de cádmio (CdS) e óxido de cádmio (CdO). O metal é utilizado como pigmento de plásticos e pilhas recarregáveis de níquel-cádmio. A Figura 2 mostra a representação dos elementos contendo cádmio (MESQUITA, 2014).

Não apresenta função biológica essencial, sendo altamente tóxico para plantas e animais. O efeito

tóxico de uma longa exposição ao cádmio inclui danos no sistema gastrointestinal, respiratório, e também nos rins. Os danos renais mais comuns para a intoxicação por cádmio incluem proteinúria (excreção de proteínas de baixo peso molecular) e um decréscimo na taxa de filtração glomerular (diminuição na reabsorção de enzimas, aminoácidos, glicose, cálcio, cobre e fosfato inorgânico). Mesmo quando a exposição ao cádmio é interrompida, a proteinúria não diminui e a filtração glomerular reduzida piora (MESQUITA, 2014).



Figura 2: Representações do elemento cádmio. Da esquerda para direita: sulfeto de cádmio, óxido de cádmio e cádmio. **Fonte:** Google Imagens (2018).

Chumbo

O chumbo apresenta uma coloração cinza azulado, ele constitui muitos minerais presentes na crosta terrestre. O sulfeto de chumbo, conhecido como galena, é a principal fonte mineral de extração há outro como anglesita ($PbSO_4$) e cerusita ($PbCO_3$) (MESQUITA, 2014). O Chumbo tem suas utilidades na fabricação de soldas e munições, aditivo em combustíveis, antibacteriano, ligas metálicas, baterias entre outros. O uso descontrolado deste material pode ocorrer contaminação no meio ambiente que pode ser voltado para os seres vivos pela ingestão de alimentos (PRADA, 2010). A Figura 3 mostra a representação dos elementos contendo chumbo.



Figura 3: Representações do elemento chumbo. Da esquerda para direita: chumbo, anglesita, cerusita e galena. **Fonte:** Adaptado de Santana (2016).

As principais vias de exposição da população geral ao chumbo são orais e inalatórias, sendo que a principal fonte no organismo é a alimentação. O chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo e a sua toxicidade gera desde efeitos claros, ou clínicos, até efeitos sutis, ou bioquímicos. Os efeitos críticos incluem distúrbios no sistema nervoso, anemia, doença cardiovascular, além de distúrbios no metabolismo ósseo, na função renal e na reprodução (MESQUITA, 2014).

Cromo

O cromo tem coloração acinzentado e é um dos metais mais abundantes da crosta terrestre, em

águas superficiais é encontrado dissolvido. O metal não é encontrado em sua forma livre na natureza, mas como Cromita (FeCr_2O_4) extraído por processos térmicos ou eletrolíticos. Ele é normalmente utilizado na fabricação de ligas metálicas, tintas, preservantes e estruturas da construção civil, pois são muito resistentes a oxidação, desgaste e o atrito. A Figura 4 mostra a representação dos elementos contendo cromo (MESQUITA, 2014).



Figura 4: Representações do elemento cromo. Da esquerda para direita: cromo e cromita.

Fonte: Google imagens (2018).

A exposição ao cromo ocorre por inalação de ar contaminado com partículas de poeira, principalmente em atividades de mineração, soldagem, galvanização e fabricação de cimento. O cromo, especialmente na forma hexavalente, é um importante agente causador de dermatites de contato em trabalhadores, além de ser classificado como carcinógeno. Por ser corrosivo, pode causar ulcerações crônicas na pele e perfurações no septo nasal. A ingestão acidental de altas doses de compostos de cromo hexavalente pode causar falência renal aguda caracterizada por perda de proteínas e sangue na urina. A forma trivalente do metal é um nutriente essencial para o ser humano, atuando na manutenção do metabolismo da glicose, lipídeos e proteínas, e a deficiência do cátion acarreta prejuízo na ação da insulina, no entanto, doses muito altas podem ser prejudiciais (MESQUITA, 2014).

Espectrometria de absorção atômica (AAS)

O fundamento para o método de AAS envolve na captação da radiação eletromagnética, advinda de uma fonte de radiação primária por átomos gasosos no estado fundamental, esse aparelho é utilizado para determinação quantitativa de elementos metálicos em uma variedade de amostras, em soluções líquidas gasosas e sólidas (KRUG et al., 2004).

Cada átomo possui suas particularidades, em uma delas é no seu espectro de absorção que formam uma série de raias estreitas características, que estão envolvidas com as transições eletrônicas que ocorre com os elétrons de valência. Cada átomo tem um conjunto de elétrons específicos que estão organizados em uma estrutura orbital. Quanto o átomo é nomeado como estado fundamental, ele possui um estado de energia mais baixo, sendo a mais estável, mas quando o átomo absorve energia o elétron da cama mais externa salta para um orbital de energia maior, mas esse estado é instável denominado de estado excitado, contudo a instabilidade causa a regressão do átomo voltando ao estado inicial de forma espontânea, quando isso ocorrer será emitido uma radiação com a energia equivalente absorvida no processo de promoção do

elétron (MESQUITA, 2014).

MATERIAIS E MÉTODOS

No laboratório, é necessário o tratamento adequado na preparação dos materiais e suas etapas subsequentes. Em operações analíticas, a precisão e a exatidão, são necessárias para o método de análise, pois dentro de todas as preparações do analito pode ocorrer o risco de falhar, sendo a etapa mais crítica, onde podem ocorrer os maiores erros, dificultando o processo e consumindo tempo para adquirir um resultado satisfatório. O ideal para o procedimento é utilizar técnicas simples, rápidas e utilizar a menor quantidade de materiais para um maior número de amostras, que produzam resultados precisos e exatos (MESQUITA, 2014).

Solventes e Reagentes

No desenvolvimento deste experimento foram utilizados os seguintes produtos: Água deionizada; Ácido nítrico (HNO_3); Ácido Clorídrico (HCl); Solução padrão certificada de 1000 mg L^{-1} de chumbo; Solução padrão certificada de 1000 mg L^{-1} de alumínio.

Limpeza de vidrarias

Para preparar as soluções padrões é necessária a limpeza correta das vidrarias e cadinhos utilizados para etapas de diluição e de digestão. O reagente utilizado foi a solução de limpeza, mistura entre água deionizada e ácido nítrico utilizada para retirar qualquer contaminante dos recipientes antes de qualquer utilização no experimento, se ocorrer algum erro o processo deve ser repetido. Para limpeza é necessário lavar com o produto de limpeza 7 vezes e terminar lavando com água deionizada.

Coleta de amostras e preparo das soluções para análise

As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas nas diluições das soluções padrão certificadas com água deionizada. Essas diluições são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Padrão analítico de diluição da solução estoque para construção da curva de calibração para análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Elementos		Diluição para curva de calibração em mg L^{-1}							
		0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
Chumbo	0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0
Cobre	0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0
Alumínio	0,0	n/a	n/a	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0
Cádmio	0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0

A preparação das soluções para a elaboração da curva de calibração seguiu os seguintes procedimentos: As soluções estoques (soluções mãe) de concentração 100 mg L^{-1} de alumínio, cádmio, chumbo e cromo, foram preparadas pela diluição das soluções padrão certificada de 1000 mg L^{-1} . Para montar a solução transferiram 5 mL da solução padrão em balão volumétrico de 50 mL e completou com água deionizada; Solução padrão 0,1 e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, preparadas para construção de curva de calibração alumínio, cádmio, chumbo e cromo a diluição do estoque de 100 mg L^{-1} , foram transferidos respectivamente 0,1 e 0,5

mg L⁻¹ de cada solução de estoque 100 mg L⁻¹ para balões de 100 mL e completou com água deionizada; Solução padrão 1, 2, 3, 5, 7, 9 e 10 mg L⁻¹, preparadas para construção de curvas de calibração de alumínio, cádmio, chumbo e cromo a diluição do estoque de 100 mg L⁻¹, foram transferidos respectivamente 1, 2, 3, 5, 7, 9 e 10 de cada solução de estoque 100 mg L⁻¹ para balões de 100 mL e completou-se com água deionizada.

A coleta das amostras dos materiais escolares foi feita em lojas situadas no município de Campo Mourão/PR. A maioria dos materiais não precisou de qualquer tratamento prévio, apenas o lápis de cor que era necessário a retirada da madeira que envolvia a cera, que era o material desejado para o estudo. Os materiais adquiridos foram: Lápis de cor 14 cores da marca A; Massinha de modelar a base de amido da marca B; Massinha de modelar a base de cera da marca B; Giz de cera triangular da marca B; Tempera guache da marca B; Tinta acrílica brilhante marca B; Slime marca B; Marca-texto Lumis marca C; Marca-texto em gel marca D; Grafite 0.7 Marca E.

Digestão das amostras

Para a digestão das amostras, seguiu-se a metodologia descrita por alguns autores que tiveram estudos em 2000, com algumas modificações. Primeiramente, limpou-se cuidadosamente todos os frascos de vidro e de plástico a serem utilizados nas análises com HNO₃ ou HCl para evitar a contaminação com minerais residuais. Para a solução de limpeza foi preparada uma solução ácida com 500 mL de HNO₃ + 4500 mL de água deionizada, enxaguou-se com ácido, passou-se de 4 a 5 vezes o volume do cadinho em água deionizada e então esses cadinhos foram colocados em forno mufla da marca Jung a 550°C por 24h.

Após secagem dos cadinhos em forno mufla, foram pesados 5 g das amostras em balança analítica de 4 casas decimais e, com auxílio de um pistilo, as amostras foram previamente maceradas. Em seguida, os cadinhos foram colocados novamente no forno mufla a uma temperatura inicial de 50°C acrescentando-se uma taxa de aumento de temperatura de 50°C a cada hora, até que se atingisse a temperatura de incineração de 450°C por 8 horas até que as cinzas ficassem brancas.

Espectrofotometria de absorção atômica

As análises foram efetuadas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica da marca Analytik Jena, Modelo NOVAA300 com lâmpadas de cátodo oco. O interfaciamento foi gerado pelo software versão nº 4.7.8.0 da própria Analytik Jena. As condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica foram pré-definidas no comprimento de onda característico para cada elemento químico com lâmpada específica, largura de fenda, intensidade da lâmpada e correção de ruído. Para as medidas, seguiu-se a combinação apresentada na Tabela 3 com as respectivas diluições necessárias para cada mineral.

Tabela 3: Parâmetros de operação para análise por Espectroscopia de Absorção Atômica.

Minerais	Combustível/Oxidante	Linhas espectrais	Diluições solução digestão
Alumínio	C ₂ H ₂ /Ox. Nitroso	309,3 nm	1:5
Cádmio	C ₂ H ₂ /Ar sintético	228,0 nm	1:5
Chumbo	C ₂ H ₂ /Ar sintético	283,3 nm	1:5
Cromo	C ₂ H ₂ /Ar sintético	357,9 nm	1:5

Fonte: Autoria própria, 2019.

Os metais analisados nos materiais escolares foram: Alumínio (Al), Cádmiu (Cd), Chumbo (Pb) e Cromo (Cr). Foram realizadas as curvas de calibração com concentrações pré-determinadas para cada metal, de modo que as medidas (mg L^{-1}) se encaixe no escopo de cada curva de calibração, com faixa linear dinâmica de 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 e 3,0 mg L^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para visualizar mais facilmente os dados encontrados com o experimento, os resultados de teores de metais pesados presentes nas amostras analisadas foram discutidos separadamente, um elemento por vez. De acordo com cada caso, foi possível definir quais apresentaram concentrações que estão acima do valor permitido definido pela Portaria INMETRO Nº 563, e com isso, levantar suposições acerca da possibilidade de risco para os usuários desses materiais.

Concentração de alumínio

Os resultados obtidos pela análise de quantificação a partir do método de EAA são mostrados na Tabela 4, onde são descritos o nome do material, a cor utilizada e o teor do elemento químico encontrado.

Tabela 4: Concentração de alumínio nos materiais escolares mg do metal por kg de material.

Materiais	Cor	Alumínio (mg kg^{-1})
Massa de modelar (base de cera)	Amarelo	129,72
Massa de modelar (base de cera)	Azul	132,87
Massa de modelar (base de amido)	Amarelo	131,95
Massa de modelar (base amido)	Azul	139,42
Giz de cera	Azul	3.499,25
Giz de cera	Amarelo	790,75
Lápis de cor	Azul	26.390,00
Lápis de cor	Amarelo	25.857,00
Tinta guache	Amarelo	414,00
Tinta guache	Azul	401,25
Grafite	-	1.285,50
Slime	Vermelho	216,00
Tinta acrílica	Amarelo	582,75
Tinta acrílica	Azul	508,5
Marca texto em gel	Amarelo	511,00
Marca texto comum	Amarelo	492,40
Cola bastão	Branco	290,75

Fonte: Autoria própria, 2019.

Na portaria Nº 563 do INMETRO, não havia disposição de dados acerca dos limites de alumínio, evidenciando uma lacuna no que diz respeito a quantidade que pode vir a ser prejudicial para a saúde humana. Porém, verificando a literatura, é possível encontrar valores que, embora possam variar quando comparados, acabam estipulando uma quantidade máxima permitida que fosse segura para os seres humanos, como pode ser verificado nas citações a seguir:

Valores máximos em 1989 a FAO/WHO apresentou um relatório, elaborado pelo Comitê de Especialistas em Aditivos de Alimentos, recomendando o estabelecimento de limite máximo provisório para a ingestão semanal de alumínio (PTWI – *Provisional Tolerable Weekly Intake*) para humanos, correspondente a 7 mg de alumínio por kg de massa corporal, limite esse mantido até o momento. (DANTAS et al., 2007).

Em 2011, o relatório conjunto de um comitê de cientistas da Organização Mundial da Saúde

(OMS) e da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO)³ afirmou que a ingestão semanal tolerável provisória (PTWI) do alumínio seria de 2 mg por kg de peso corpóreo por semana. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) utiliza os dados do relatório da FAO/OMS citado anteriormente como base para definir que a dose de 1 a 7 mg kg⁻¹ peso corpóreo por semana é a tolerável para o consumo de alumínio. (VARELLA, 2019).

Sabendo que a absorção do alumínio possui resistência devido à constituição do corpo humano, pode-se dizer que o dia a dia já consumiu certa quantidade com água, alimento e com medicamentos. Essa exposição, apenas nutricional, já pode ser correspondente a 95% do consumo total diário e em conjunto a medicamentos podem ultrapassar essa quantidade (ROSALINO, 2011).

Com isso pode observar qualquer material com alta quantidade, tal como pode ser visto nos materiais como: lápis de cor de cor azul 26.390,00 mg kg⁻¹ e amarelo 25.857,00 mg kg⁻¹, grafite 1.285,50 mg kg⁻¹ e giz de cera azul 3.499,25 mg kg⁻¹ podem ser muito prejudiciais à saúde caso sejam acidentalmente ingeridos. Os valores encontrados são muito superiores comparados com os outros elementos.

Outros valores que estão acima dos 400 mg kg⁻¹, são: giz de cera amarelo 790,75 mg kg⁻¹, tinta guache azul 414,00 mg kg⁻¹ e amarela 401,25 mg kg⁻¹, tinta acrílica azul 508,5 mg kg⁻¹ e amarela 582,75 mg kg⁻¹, marca texto em gel 511,00 mg kg⁻¹ e marca texto comum 492,40 mg kg⁻¹, sendo materiais que podem oferecer um certo risco. Cabe ressaltar que os valores encontrados e discutidos acima foram obtidos somente após o processo de calibração do equipamento, onde foi feito uma curva de calibração, representada pela Figura 5.

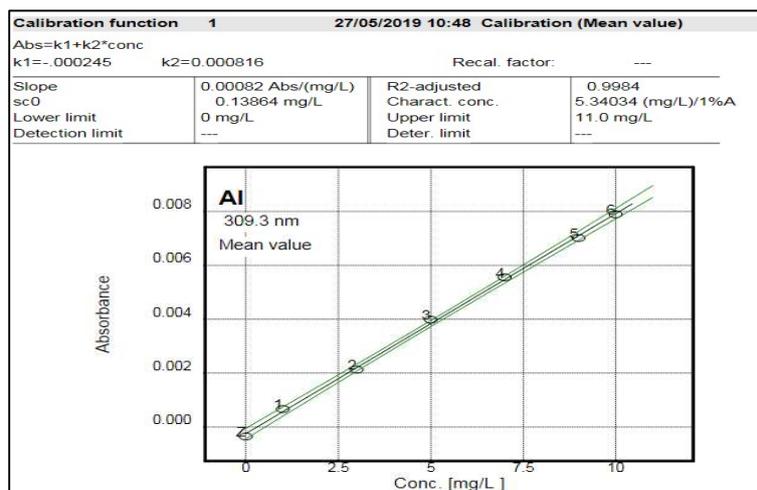


Figura 5: Curva de calibração para o metal alumínio.

Concentração cádmio

Os resultados obtidos pela análise de quantificação pelo método de EAA são mostrados na Tabela 5, descrita pelo nome do material, a cor utilizada e o valor obtido pelo processo correspondendo em miligramas por cada Kg de material.

Tabela 5: Concentração de cádmio nos materiais escolares mg do metal por kg de material.

Materiais	Cor	Cádmio (mg kg ⁻¹)
Massa de modelar (base de cera)	Amarelo	0,00
Massa de modelar (base de cera)	Azul	0,00
Massa de modelar (base de amido)	Amarelo	3,27
Massa de modelar (base amido)	Azul	3,37
Giz de cera	Azul	0,00

Giz de cera	Amarelo	0,00
Lápis de cor	Azul	0,00
Lápis de cor	Amarelo	0,00
Tinta guache	Amarelo	1,68
Tinta guache	Azul	3,61
Grafite	-	0,00
Slime	Vermelho	0,00
Tinta acrílica	Amarelo	0,00
Tinta acrílica	Azul	0,00
Marca texto em gel	Amarelo	0,03
Marca texto comum	Amarelo	0,02
Cola bastão	Branco	0,12

De modo geral, o valor permitido pela portaria INMETRO Nº 563 para o cádmio é de 75 mg kg⁻¹, mas também fala especificamente para a massa de modelar e tinta para pintar os dedos, no qual o valor estabelecido é de 50 mg kg⁻¹. Os valores presentes nas amostras analisadas se situaram muito abaixo do permitido, uma média aproximadamente vinte e nove vezes menor se considerados somente os maiores valores encontrados, não ultrapassando o mínimo previsto, de modo que os materiais estão isentos de uma reavaliação.

Os valores de cádmio encontrados nos materiais testados correspondem ao segundo menor dentre todos os elementos analisados, situando-se logo em seguida do chumbo que não foi detectado e que será discutido no tópico a seguir. Sendo assim, pode ser correto dizer que os materiais estão quase livres da presença de cádmio como potencial elemento químico contaminante. Entre as 17 amostras, 10 apresentaram nenhuma fração de cádmio, uma quantidade que representa uma porcentagem de 58,82% dos materiais.

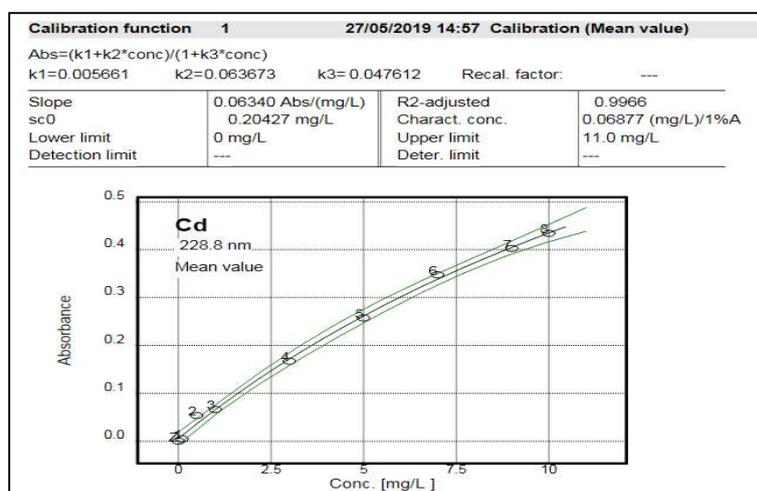


Figura 6: Curva de calibração para o metal cádmio.

Os maiores valores obtidos ficaram entre 1,68 a 3,61 mg kg⁻¹, que são representados em apenas 4 materiais, enquanto os outros 3 somados não descrevem um valor significativo em comparação ao estipulado e que, de certo modo, podem ser considerados como parte dos materiais que não apresentam valor, que se velados em consideração condizem com um total de 76,47% dos que não apresentam risco de absorção pelos seres humanos. Tal como anteriormente, a curva de calibração obtida para o elemento cromo na etapa de calibração do equipamento, é representada na Figura 6, apresentando o coeficiente de correlação acima de

0,99.

Concentração chumbo

Para o metal chumbo, o valor permitido pela portaria INMETRO Nº 563 é de 90 mg kg⁻¹ para todos os materiais, sem variações específicas. No entanto, não foram detectados teores de chumbo nas análises realizadas, pois o próprio software do aparelho de espectrometria não foi capaz de indicar valores diferentes de zero. A princípio, se supõe que não sejam utilizados na matéria prima destes materiais escolares sais ou minerais que contenham chumbo, mas tal suposição deviria ser comprovada com um equipamento de Espectrometria de Absorção atômica com Forno de Grafite, que possui menores limites de detecção e é capaz de detectar valores inferiores aos detectados por Absorção Atômica com Chama. Ainda assim, a construção da curva de calibração para este metal mostra que caso houvesse contaminações por chumbo próximas a 0,1 mg kg⁻¹, tais valores seriam encontrados. A Figura 7 mostra a curva de calibração do elemento chumbo, bem como seus parâmetros.

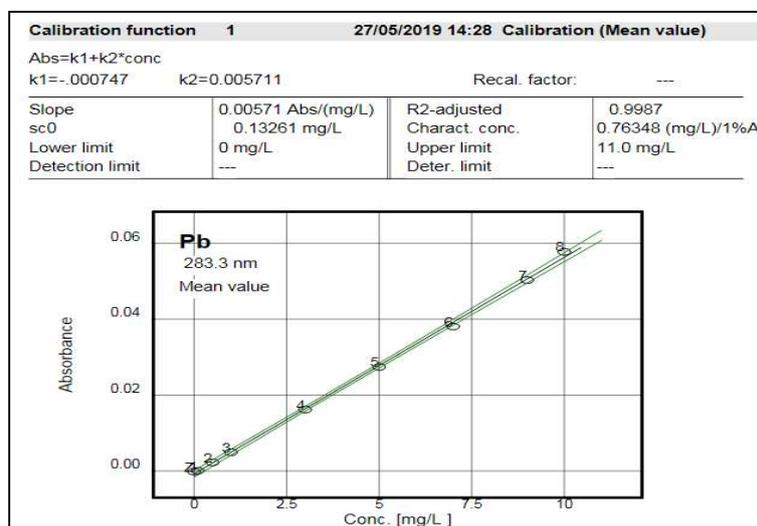


Figura 7: Curva de calibração para o chumbo.

O chumbo tem uma história antiga com a humanidade, primeiros setores que começaram a extraí-lo era com a intenção de fabricação de armas e utensílios, mas estes trabalhos envolviam contato com o mineral, o que ocasionava um aprisionamento de partículas nos adultos expostos, que por sua vez ao chegar em casa acabava promovendo a contaminação nas crianças que residiam no mesmo ambiente. Porém, com o passar do tempo, o chumbo ganhou mais utilidade na sociedade, pois ele estava incluso em alimento, bebidas alcoólicas, cosméticos e brinquedos. Antes uso atual das ligas metálicas o chumbo era utilizado sozinho ou fundido com outros metais para produção de utensílios domésticos, como também reservatórios para fermentação e acomodação de bebidas alcoólicas que, felizmente, foram sendo substituídos com o passar do tempo por ligas metálicas inertes (CAPITANI et al., 2009).

Outras funções do chumbo é sua proteção contra corrosão atmosférica, devido a sua rápida oxidação superficial, sendo excelente na utilização de tintas e pigmentos para área de construção, cerâmica e porcelana. Alguns corantes de coloração amarela eram utilizados para enfeitar alimentos, causando

consequência para saúde de quem as consumissem (CAPITANI et al., 2009).

Denota-se que os materiais estudados são fiscalizados pelos órgãos de ação no Brasil, porém o cuidado deve ser tomado com produtos que são vendidos por preços inferiores e de origem desconhecida, que podem não conter as mesmas leis protecionistas ao consumidor, resultando em um problema pior devido à falta de preocupação com processos de segurança. Como visto o chumbo não é um elemento naturalmente presente no meio em que o ser humano está inserido, mas devido as suas utilidades no passado que causaram consequências, foram feitas adotadas contramedidas para diminuir ou até mesmo erradicar este elemento de nosso dia-dia.

Concluindo, com os valores obtidos sobre os materiais não há presença de chumbo, mas ainda tem estudo sobre este contaminante, envolvendo maquiagens, produtos cosméticos e produtos para cabelo dito, como foi mostrado pelos autores Guekezian et al. (2018) e Soares (2012). Esses trabalhos, também atrelados ao estudo sobre metais potencialmente tóxicos utilizando a mesma técnica para identificar os metais em questão, discorrem sobre o tema histórico, com sua presença desde o início da sociedade e a importância dos metais para a sociedade.

Concentração cromo

Os resultados obtidos pela análise de quantificação pelo método de EAA, são mostrados na Tabela 6 descrita pelo nome do material, a cor utilizada e o valor em mg kg^{-1} obtido pelo processo.

Tabela 6: Concentração de cromo nos materiais escolares mg do metal por kg de material.

Materiais	Cor	Cromo (mg kg^{-1})
Massa de modelar (base de cera)	Amarelo	2,00
Massa de modelar (base de cera)	Azul	1,25
Massa de modelar (base de amido)	Amarelo	1,46
Massa de modelar (base amido)	Azul	1,54
Giz de cera	Azul	1,30
Giz de cera	Amarelo	1,50
Lápis de cor	Azul	7,73
Lápis de cor	Amarelo	7,74
Tinta guache	Amarelo	2,10
Tinta guache	Azul	2,35
Grafite	-	8,57
Slime	Vermelho	2,14
Tinta acrílica	Amarelo	2,26
Tinta acrílica	Azul	2,53
Marca texto em gel	Amarelo	4,91
Marca texto comum	Amarelo	7,15
Cola bastão	Branco	3,00

Fonte: Autoria própria, 2019.

O valor permitido pela portaria INMETRO Nº 563 para o Cromo, é de 60 mg kg^{-1} , no entanto, para os materiais como massa de modelar e tinta para pintar os dedos esse valor é diminuído para 25 mg kg^{-1} , especialmente por conta desse tipo de material estar em contato direto com a pele. Os valores encontrados não ultrapassam o mínimo previsto, de modo que os materiais estão isentos de uma reavaliação. Apesar disso, cabe ressaltar que os valores encontrados foram superiores em comparação ao chumbo e o cádmio.

As concentrações obtidas pelo método foram todas acima de 1 mg kg^{-1} , sendo diferente do resultado

do cádmio, porém alguns se sobressaíram atingindo valores acima de 7 mg kg^{-1} , apenas 4 apresentaram uma pequena parcela do total. Pode-se considerar que todos os materiais possuem uma pequena quantidade, que pode vir a ser contaminante ao corpo, mesmo que sejam quantidades consideradas insignificantes perto do que é o determinado pelo INMETRO. Dessa forma, de acordo com a norma, é assegurando que não existe risco de danos à saúde, pois mesmo que exista uma pequena contaminação com o elemento, que, está presente, ela não leva a nenhuma consequência. A curva de calibração utilizada está representada na Figura 8, representando o resultado obtido pela técnica, onde novamente é possível observar o coeficiente de correlação acima de 0,99.

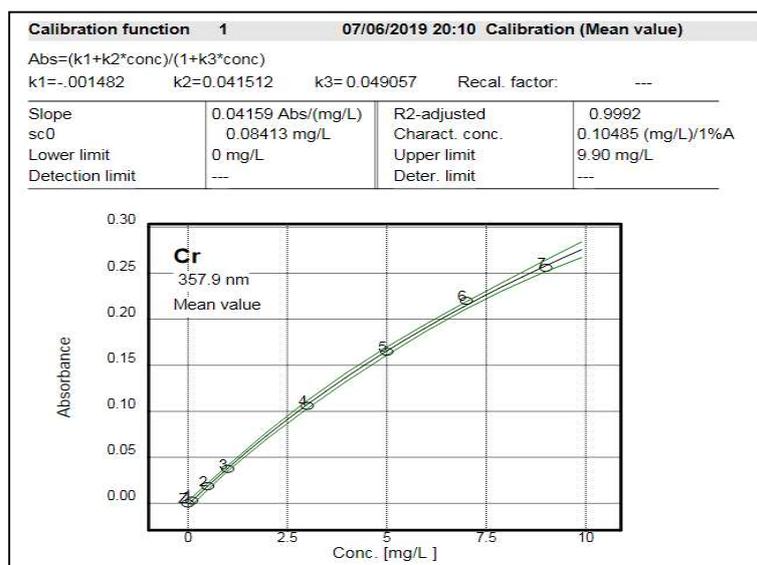


Figura 8: Curva de calibração para o metal cromo.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que as análises obtidas através do estudo foram suficientes em parte, pois há materiais que necessitam de ajustes ou mudanças em sua composição e seleção de matéria-prima, outros elementos se apresentavam presentes em quantidades baixas ou nulas, não havendo risco relacionado a problemas que poderiam causar malefícios à saúde e ao meio ambiente.

No desenrolar do experimento, os procedimentos necessários para reproduzir a técnica EAA são simples, devendo haver cuidado no processo para que não ocorram erros, garantindo que o resultado seja sempre o mais seguro possível, diminuindo a possibilidade de erro analítico. Os materiais escolhidos para os testes foram os que normalmente são destinados para crianças e, ao avaliá-los, geram-se dados a respeito da segurança desses produtos, diminuindo consideravelmente os riscos que envolvem exposição.

Na quantificação dos metais, o alumínio foi o único que apresentou teores muito acima quando comparado com os demais metais, sendo algo que deve ser dada a devida atenção. Logo, não se pode esperar que esse tipo de contaminação causasse efeitos adversos em quem possuir contato com o material em períodos prolongados, pois como visto, também podem ocorrer problemas no consumo indireto, podendo ser um dos fatores geradores de enfermidades em crianças e contaminação ao meio ambiente.

Por fim, com base nos resultados obtidos, entendem-se somente as análises realizadas não são

suficientes para elucidar todas as dúvidas a respeito dos materiais e, que, tal discussão, abre espaço para a ideia de possibilidade de reformulação das leis regentes, atrelada a maior fiscalização junto à avaliação de outros metais tóxicos que possam estar presentes, gerando novos estudos e novas normas que auxiliam a sociedade na escolha de melhores produtos ou ambientalmente inofensivos.

REFERÊNCIAS

CAPITANI, E. M.; PAILIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G. R. C.. **Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil**. 2009.

DA-COL, J. A.; SANCHEZ, R. O.; TERRA, J. B.; SILVEIRA, M. I. M.. Análise exploratória rápida e não destrutiva (screening) da presença de elementos químicos tóxicos em material escolar por fluorescência de raios X. **Química Nova**, v.36, n.6, p.874-879, 2011.

DANTAS, S. T.; SARON, E. S.; DANTAS, F. B. H.; YAMASHITA, D. M.; KIYATAKA, P. H. M.. Determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio. **Ciência Tecnologia e Ambiente**, Campinas, v.27, n.2, p.291-297, 2007.

DIAS, A. C. E.; RAU, C.. **Contaminantes em Batom**: riscos e aspectos regulatórios. 2013.

GRANDA, A.. **Pais devem ficar atentos a selo do Inmetro em materiais escolares**. Rio de Janeiro: Agência Brasil, 2016.

GUEKEZIAN, M.; LIMA JÚNIOR, J. M.. Determinação de metais potencialmente tóxicos: cádmio, chumbo, cromo e níquel em cosméticos por espectrometria atômica. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, São Paulo, v.18, n.1, p.83-106, 2018.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Portaria n. 563/2016**: Regulamento técnico da qualidade para brinquedos. Brasília: INMETRO, 2016.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Informação ao consumidor**: material escolar. Brasília: INMETRO, 1996.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Exposição de motivos que encaminhou o**

projeto de Lei para criação do Inmetro. Brasília: INMETRO, 1973.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V.. **Espectrometria de absorção**. 2004.

MESQUITA, G.. **Metodologia de preparo de amostras e quantificação de metais pesado em sedimentos do ribeirão Samambaia, Catalão/GO, empregando espectrometria de absorção atômica**. 2014.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Panamericana Salud Publica**, v.15, n.2, p.119-129, 2004.

PRADA, S. M.. **A importância do chumbo na história**. 2010.

ROCHA, A. F.. **Cádmio, Chumbo, Mercúrio**: A problemática destes metais pesados na Saúde Pública. 2009.

ROSALINO, M. R. R.. **Potenciais efeito da presença de alumínio na água de consumo humano**. 2011.

SANTANA, G. P.. **Um pouco de história do chumbo**. 2016.

SILVA, F. N.; TEIXEIRA, D. S.; PAIVA, O.; ZIOTO, P.; MARCHIORO, S.; SAICK, K. W.; PEREIRA, J. M.; LAIGNIER, E. P.; LOSS, R.. Riscos relacionados à intoxicação por alumínio. **Infarma**, v.24, n.1-3, 2012.

SOARES, A. R.. **Desenvolvimento de métodos para determinação de Chumbo e níquel em produtos cosméticos e cabelo por GF ASS**. 2012.

VARELLA, A. D.. **Cozinhar em panelas de alumínio não é perigoso para saúde**: checagem. 2019.

A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detém os direitos materiais desta publicação. Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas sob coordenação da **Cognitionis Publishing**, da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.