

Contaminação por metais pesados em materiais escolares indicados como brinquedos para crianças

Heavy metal contamination in school materials indicated as toys for children

RESUMO

David Junior Falkowski
junior.falkowski@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Nelson Consolin Filho
consolin@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Marcilene Ferrari Barriquello Consolin
marcilenef@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brasil

Um total de quinze amostras de materiais escolares que podem ser utilizados por crianças a partir de dois anos de idade como brinquedos, seja no ambiente domiciliar e escolar, foram adquiridas na cidade de Campo Mourão – Paraná, de acordo com maior disponibilidade para compra. Materiais como massa de modelar, lápis de cor, giz de cera, tinta guache, marca texto e cola bastão foram preparados por meio de digestão por incineração e em seguida submetidos a análises por meio de espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS) para determinação dos teores dos metais cobre, ferro e zinco, que normalmente não são testados por serem classificados como nutrientes minerais. Os resultados foram confrontados com os valores permitidos pela legislação brasileira em alimentos, uma vez que as normas vigentes para brinquedos e materiais escolares não estipulam valores para esses metais. Os teores mais elevados de metais foram encontrados em amostras de coloração azul, tendo alto teor de cobre, que podem representar riscos em caso de ingestão. Ferro e zinco foram encontrados em menores quantidades, variando entre as amostras em valores que não representam riscos por necessitarem de elevada quantidade de massa para atingir uma quantidade tóxica.

PALAVRAS-CHAVE: Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS). Metais - Análise.

ABSTRACT

A total of fifteen samples of school supplies that can be used by children from two years of age on as toys, either in the home or school environment, were acquired in the city of Campo Mourão - Paraná, according to greater availability for purchase. Materials such as modelling clay, color pencils, wax crayon, gouache paint, text mark and glue stick were prepared by incineration digestion and then submitted to analysis by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) to determine the levels of copper, iron and zinc metals, which are not normally tested because they are classified as mineral nutrients. The results were compared with the values allowed by the brazilian food legislation, since the current standards for toys and school materials do not stipulate values for these metals. The highest levels of metals were found in blue colored samples, having high copper content, which may represent risks in case of ingestion. Iron and zinc were found in smaller quantities, varying between the samples in values that do not represent risks because they require a high amount of mass to reach a toxic amount.

KEYWORDS: Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). Metals - Analysis.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Alguns materiais escolares, podem ser utilizados por crianças tanto em atividades em sala de aula, para auxiliar no desenvolvimento das habilidades cognitivas e motoras, quanto podem ser indicados e utilizados por crianças a partir de dois anos de idade, que ainda não se encontram em fase escolar. Por conta disso, materiais como lápis de cor, giz de cera, massa de modelar, e tinta guache são utilizados como brinquedos no ambiente familiar sem levantar maiores preocupações (Da-Col, 2013). No entanto, como demonstrado por autores como Jordan (2003); Capitani (2009) e Pereira (2013), as crianças são mais suscetíveis a presença de contaminação por metais pesados, que podem gerar efeitos irreversíveis à saúde no longo prazo em casos de ingestão.

O processo de produção desses produtos pode adicionar aos materiais diversos componentes inorgânicos, como os metais pesados, seja pela própria matéria-prima utilizada ou adição de pigmentos e aditivos. Os metais pesados são elementos químicos que podem apresentar diferentes definições de acordo com a referência consultada, mas que, de modo geral, são definidos como aqueles que possuem massa específica superior a 5 g/cm^3 (LIMA, 2011). A Organização Mundial de Saúde (OMS, 2002), classifica os metais pesados em três, sendo: os essenciais (Zn, Cu, Cr, Fe, Co, Se, I e Mo), possivelmente essenciais (Ni, Mn, B, Si e V) e os tóxicos em pequenas quantidades (Pb, Hg, Al, As, Li, Sn e F).

Normalmente, as pesquisas que buscam determinar os metais pesados em amostras que possam representar riscos à saúde humana acabam se concentrando nos metais com maiores efeitos tóxicos, como aqueles que causam problemas em pequenas concentrações, que não possuem funções nos seres vivos e são associados a várias doenças. Do mesmo modo, os metais entendidos como nutrientes minerais também podem vir a se tornar maléficos se suas concentrações forem muito elevadas em uma determinada amostra. Por conta disso, a ANVISA na Resolução RCD nº 269, de 22 de setembro de 2005, estipulou uma Recomendação de Ingestão Diária (IDR) de vários metais classificados como minerais, dentre os quais são descritos cobre, ferro e zinco com variações de quantidades para adultos e crianças em diferentes idades.

Da-col et al. (2012) já havia destacado em seu trabalho que as duas normas que regem as definições entre brinquedos e materiais escolares são determinadas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) e que carregam ambiguidade, resultando no descarte de testes de segurança em materiais escolares, que seriam necessários caso fossem classificados como brinquedos. Além disso, a ABNT NBR NM 300-3 (2005) que estipula os limites máximos de elementos químicos na composição de brinquedos não pronuncia cobre, ferro, zinco e outros considerados minerais. Isso chama a atenção para a segurança desses materiais, já que não houve outras contribuições nessa área, mostrando que esse tipo de análise pode ser feito com maior regularidade.

Neste trabalho, foi adotada a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) para analisar os teores de metais pesados cobre, ferro e zinco em amostras de materiais escolares das marcas de maior acessibilidade, disponíveis em livrarias da cidade de Campo Mourão – Paraná.

MATERIAIS E METODOS

SOLVENTES E REAGENTES

Utilizou-se soluções-padrão de grau analítico para os elementos de interesse cobre, ferro e zinco, além de ácido clorídrico, ácido nítrico e água deionizada.

EQUIPAMENTOS

Espectrômetro de Absorção Atômica Analytik Jena (Modelo NOVAA300), forno mufla, balança analítica de precisão 0,0001 g, deionizador de água e micropipetas de volume variável.

COLETA DE AMOSTRAS

Foram coletados diferentes materiais escolares disponíveis em papelarias da cidade de Campo Mourão no estado do Paraná. Os materiais escolhidos foram: massa de modelar produzidas a partir de amido e cera, giz de cera, lápis de cor, tinta guache, tinta acrílica, marca texto comum, marca texto em gel e cola branca em bastão.

LIMPEZA DE VIDRARIAS, PREPARO E DIGESTÃO DE AMOSTRAS

Os materiais de vidro e plástico utilizados para preparo e armazenamento de amostras foram submetidos ao processo de limpeza em meio ácido. Para tal, utilizou-se uma solução de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ onde os materiais foram mantidos cerca de 24 horas e em seguida enxaguados com água deionizada.

A incineração dos materiais foi preparada de acordo com a metodologia proposta por Cumunt et al. (2000), com algumas alterações metodológicas. Primeiramente aferiu-se diretamente em cadinhos previamente limpos a massa de 2,5 g de cada material, e, em seguida, foram acondicionados em forno mufla em temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, aumentando a temperatura em uma taxa de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por hora até que se atingisse a temperatura de incineração de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, que se manteve constante por 8 horas. As cinzas resultantes foram diluídas em ácido clorídrico 6 mol L^{-1} e evaporadas em chapa de aquecimento, ao resíduo resultante foi acrescentado 12,5 mL de água deionizada e 12,5 mL de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

PREPARO DE SOLUÇÕES PADRÃO

As soluções para curva de calibração do equipamento de Absorção Atômica foram preparadas com seus respectivos íons com diluição em água deionizada. Primeiramente foi feita uma solução estoque de 10 mg L^{-1} a qual foi utilizada para demais diluições. As diluições utilizadas para construção da curva de calibração foram: 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de calibração construídas para o aparelho de espectrometria de absorção atômica, bem como os resultados das medições realizadas, são mostradas em mg por litro (mg L^{-1}), já que se trata de uma solução. Por conta disso, foi necessário converter os valores levando em consideração a razão massa/volume para obtenção do resultado em mg por quilo (mg kg^{-1}), já que os materiais foram preparados com a massa em gramas. Desse modo, utilizou-se a densidade da água, de $1,0 \text{ g mL}^{-1}$ e o valor de 2,5 g de massa de material utilizado para conversão dos valores em mg kg^{-1} .

A composição química, definida pela norma ABNT NBR NM 300, descreve os limites máximos para os contaminantes, arsênio, antimônio, bário, chumbo, cádmio, selênio, cromo e mercúrio, sem, no entanto, pronunciar outros metais que embora possam ser considerados nutrientes minerais, também possuem efeitos tóxicos quando ingeridos em excesso. Por conta disso, foram escolhidos os metais cobre, ferro e zinco, dos quais os resultados dos seus respectivos teores encontrados nas diferentes amostras de materiais analisados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teor de metais cobre, ferro e zinco em mg kg^{-1} nos materiais analisados.

Material	Cor	Cu	Fe	Zn
Massa de modelar (cera)	Amarelo	0,00	47,77	8,25
Massa de modelar (cera)	Azul	1254,25	45,30	7,19
Massa de modelar (amido)	Amarelo	0,00	34,90	5,01
Massa de modelar (amido)	Azul	0,00	54,32	5,70
Giz de cera	Amarelo	0,00	60,65	0,00
Giz de cera	Azul	874,00	107,15	0,47
Lápis de cor	Amarelo	0,00	382,95	614,50
Lápis de cor	Azul	1926,00	958,00	606,05
Tinta guache	Amarelo	0,00	98,15	5,77
Tinta guache	Azul	859,25	98,77	4,20
Tinta acrílica	Amarelo	0,00	38,02	2,40
Tinta acrílica	Azul	1136,75	40,25	0,76
Marca texto em gel	Amarelo	2,52	79,85	3,37
Marca texto comum	Amarelo	0,00	79,95	13,13
Cola bastão	Branca	0,00	40,72	0,00

Fonte: Autoria própria (2019).

No caso dos materiais escolares, não existe uma norma específica que descreve as quantidades aceitáveis de contaminações presentes na composição, como no caso dos metais pesados analisados, e por isso utilizou-se como referência a tabela da ANVISA (2005).

COBRE

As amostras de cor azul apresentaram maiores quantidades de cobre na maioria dos materiais testados, indicando que a coloração é responsável pelo acréscimo desse tipo de metal. Isso pode estar relacionado com a adição de pigmentos utilizados para conferir cor aos materiais, já que a coloração azul e verde vem sendo obtida pela indústria a partir das ftalocianinas de cobre, o que explica a diferença observada entre amostras iguais de cores diferentes (Da-Col, 2013). No entanto, não foi detectada a presença de cobre na massa de modelar produzida com a matéria-prima de amido, mostrando que o pigmento utilizado em sua coloração deve ser diferente dos demais materiais. De acordo com a ANVISA (2005), a IDR de cobre está situada em 340 microgramas (0,00034 g) para crianças de 1 a 3 anos de idade e entre 440 (0,00044 g) até os 10 anos. Os resultados mostram que o valor de IDR pode ser ultrapassado com a ingestão de qualquer material de cor azul (exceto massa de modelar a base de amido) em quantidades que variam entre 0,36 g e 0,51 g.

FERRO

Todas as amostras de materiais analisados possuem a presença de ferro em sua composição, porém, a ANVISA (2005) na tabela de IDR estipula 6 mg de ferro para crianças de 1 a 6 anos e 9 mg até 10 anos de idade. Sendo assim, seria necessário consumir quantidades elevadas dos materiais para que fossem considerados um fator de risco.

ZINCO

A maioria dos materiais apresentaram baixos teores de zinco na composição, exceto pelos lápis de cores. No entanto, nenhum material é capaz de representar risco por conta da quantidade que seria necessário ingerir para ultrapassar a IDR pela ANVISA (2005), já que crianças de 1 a 3 anos podem consumir 4,1 mg, de 1 a 6 anos 5,1 mg e de 7 a 10 anos 5,6 mg. Para atingir tais valores seriam necessários mais de dois lápis inteiros.

CONCLUSÃO

Os pigmentos utilizados para conferir cor podem influenciar nos teores de metais presentes nas amostras de massa de modelar, giz de cera e tinta guache, fazendo com que o metal cobre esteja em grandes quantidades nas amostras de cor azul analisadas. Ferro e zinco não representam potencial de toxicidade por ser necessário muito massa em peso para atingir elevados valores.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais à UTFPR/CM pela infraestrutura e a Fundação Araucária pela bolsa de fomento.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução RDC n. 269, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 23 de setembro de 2005. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3. Acesso em: 10 de jun. de 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 300-3. **Segurança de brinquedos**. Ed. 2, 29p, Rio de Janeiro, 2005.

CAPITANI, E. M. Metabolismo do chumbo em crianças e adultos. *Medicina (Ribeirão Preto. Online)*, Ribeirão Preto, v. 42, n. 3, p. 1-9, 2009.

CUMONT, G.; Dypdahl, H. P.; Gadd, K.; Havre, G. N.; Julshamn, K.; Lind, B.; Loimaranta, J.; Merseburg, M.; Olsson, A.; Piepponen, S.; Uppstad, B. J.; Waaler, T. **Journal of AOAC International**, v. 83, n. 5, p. 1204-1211(8), Sep. 2000.

DA-COL, J. A.; SANCHEZ, R. O.; TERRA, J.; BUENO, M. I. M. S. Análise exploratória rápida e não destrutiva (screening) da presença de elementos químicos tóxicos em material escolar por fluorescência de raios x. *Quim. Nova*, v. 36, n. 6, p. 874-879, 2013.

JORDAN, C. M; Yust, B. L; Robison, L. L; Hannan, P; Deinard, A. S. A randomized trial of education to prevent lead burden in children at high risk for lead exposure: efficacy as measured by blood lead monitoring. *Environ Health Perspect*, Minneapolis, v. 111, n. 16, p. 1947-1951, dez 2003.

LIMA, V. F; MERCON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. *Revista Química Nova na Escola (Impresso)*, v. 33, p. 199-205, 2011.

PEREIRA, V. A; Rodrigues, O. M. P. R. Intoxicação Crônica por Chumbo e Implicações no Desempenho Escolar. *Revista Psico*, Porto Alegre, v. 44, n. 4, p. 571-580, dez 2013.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (OMS/WHO). Principles and methods for the assessment of risk from essential trace elements. International programme on chemical safety environmental health criteria 228. Geneva, 60p, 2002.