

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ROSIANE ARIANE DA SILVA FLORA

**DETERMINAÇÃO DOS METAIS CHUMBO, CÁDMIO, NÍQUEL E CROMO EM
MASSA DE MODELAR (SLIME)**

CAMPO MOURÃO

2021

ROSIANE ARIANE DA SILVA FLORA

**DETERMINAÇÃO DOS METAIS CHUMBO, CÁDMIO, NÍQUEL E CROMO EM
MASSA DE MODELAR (SLIME)**

**Determination of metals lead, cadmium, nickel and chrome in style mass
(slime)**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Profa Dra. Marcilene Ferrari Barriquello Consolin

Co-Orientador: Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

CAMPO MOURÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ROSIANE ARIANE DA SILVA FLORA

**DETERMINAÇÃO DOS METAIS CHUMBO, CÁDMIO, NÍQUEL E CROMO EM
MASSA DE MODELAR (SLIME)**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Licenciado em Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 02/Dezembro/2021

Estela dos Reis Crespan
Doutora
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Marcilene Ferrari BarriquelloConsolin
Doutora
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Letícia Ledo Marciniuk
Doutora
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Nelson Consolin Filho
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**CAMPO MOURÃO
2021**

À Deus.
À minha amada família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por cada vitória ao longo desse percurso e todo aprendizado. Obrigado por todo amor, conforto e por me sustentar nos tempos de angústia;

Aos meus pais, irmã, avó, por acreditarem em mim, por todo incentivo, amor e recursos. Obrigado por todas as orações e não me deixar desistir. Essa conquista é nossa;

Ao meu avô que hoje está no céu e continua sendo minha maior força e inspiração. Meu maior apoiador;

A Professora Dra. Marcilene Ferrari Barriquello Consolin e ao Professor Dr. Nelson Consolin Filho, pela orientação, por todo conhecimento transmitido, pela confiança, paciência, incentivo e amizade durante esses anos;

Ao Moacir por toda ajuda e parceria no laboratório de química;

Aos meus verdadeiros amigos que sempre estiveram presentes me apoiando e ouvindo tantas vezes. Obrigado por todos os momentos compartilhados;

A todos que foram meus professores que contribuíram para minha formação, ao Departamento Acadêmico de Química e a Coordenação do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela infra-estrutura;

Por fim, sou grata a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente participaram na realização deste projeto.

RESUMO

A massa de modelar (SLIME) ficou tão popular entre as crianças que virou sensação. Por semanas os vídeos explicativos de receitas foram os mais acessados no *Youtube*. Também conhecido como amoeba, geleca, o slime traz uma diversão que pode oferecer grandes riscos para as crianças. Em sua composição a receita apresenta componentes como o ácido bórico (ou água boricada), substância a qual possui alta toxicidade. Sua utilização não é regulamentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária e pode ser prejudicial à saúde, especialmente de crianças. Em 2002, a ANVISA proibiu um brinquedo chamado 'Meleca Louca' por causa da presença do bórax. Por se tratar de um produto químico, mesmo que em doses recomendadas pelas autoridades competentes, não deve ser manipulado por crianças por oferecer um alto risco. Além do ácido bórico o slime pode apresentar metais em sua composição. Diante desse contexto realizou-se um estudo para identificar a presença dos metais pesados chumbo, cádmio, níquel e cromo, a partir de 12 amostras adquiridas no comércio de Campo Mourão/ Paraná e submetidas a análise por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA). O órgão de fiscalização INMETRO, estipula limites de migração máxima de elemento em mg kg^{-1} a partir do material do brinquedo massa de modelar e tinta para pintar com os dedos. De acordo com esse limite foi possível identificar a presença dos metais chumbo e níquel em todas as amostras analisadas. As análises mostraram que os metais apresentaram concentrações variando de 0,55 a 1,73 mg Kg^{-1} para o chumbo e 2,62 a 17,51 mg Kg^{-1} para o níquel. Os metais cádmio e cromo não foram detectados nas amostras.

Palavras-chave: slime; metais pesados; espectrometria de absorção atômica.

ABSTRACT

Plasticine (SLIME) became so popular among children that it became a sensation. For weeks, the videos explaining recipes were the most accessed on *Youtube*. Also known as amoeba, jelly, slime brings a fun that can pose great risks for children. In its composition, the recipe has components such as boric acid (or boricada water), a substance which has high toxicity. Its use is not regulated by the National Health Surveillance Agency and can be harmful to health, especially for children. In 2002, ANVISA banned a toy called Mad Goo because of the presence of borax. As it is a chemical product, even in doses recommended by the competent authorities, it should not be handled by children as it poses a high risk. In addition to boric acid, slime may have metals in its composition. In this context, a study was carried out to identify the presence of heavy metals lead, cadmium, nickel and chromium, from 12 samples acquired in the Campo Mourão/PR business and submitted to analysis by Atomic Absorption Spectroscopy (EAA). The inspection agency, INMETRO, stipulates maximum element migration limits in mg kg⁻¹ from the toy material modeling clay and paint to with your fingers. According to this limit, it was possible to identify the presence of lead and nickel in all analyzes samples. The analyzes showed that the metals presented concentrations ranging from 0.55 to 1.73 mg Kg⁻¹ for lead and 2.62 to 17.51 mg Kg⁻¹ for nickel. Cadmium and chromium metals were not detected in the samples.

Keywords: slime; heavy metals; atomic absorption spectrometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Processo de reticulação de macromoléculas de PVA.	16
Figura 2 - Limites de migração máxima aceitável de elementos em mg/kg de materiais de brinquedos	22
Figura 3 - Limites de migração.....	23
Figura 4- Amostras de slime analisadas	25
Figura 5- Forno mufla com controlador automático de temperatura e tempo, responsável pela remoção de substâncias voláteis.	27
Figura 6- Equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica durante medição das amostras.....	28
Figura 7- Curva de calibração obtida para o elemento chumbo, fornecida pelo software do aparelho.	31
Figura 8- Curva de calibração obtida para o elemento cádmio, fornecida pelo software do aparelho.	33
Figura 9- Curva de calibração obtida para o elemento níquel, fornecida pelo software do aparelho.	36
Figura 10- Curva de calibração obtida para o elemento cromo, fornecida pelo software do aparelho.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Padrão analítico de diluição da solução estoque para construção da curva de calibração para análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.	28
Tabela 2- Concentração de Chumbo presente em cada amostra	29
Tabela 3- Concentração de níquel presente nas amostras analisadas	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BSI	Instituição de Normas do Reino Unido
CDC	Centers for Disease Controle Prevention
CVE	Centro de Vigilância Epidemiológica
EAA	Espectroscopia de Absorção Atômica
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LQ	Normas de Concentração
ND	Não detectado
OMS	Organização Mundial da Saúde

LISTA DE SÍMBOLOS

Cd	Cádmio
Cr	Cromo
CrO_4^{2-}	Íons Cromato
CrO_7^{2-}	Dicromato
Cu	Cobre
FeOCr_2O_3	Cromita
H_3BO_3	Ácido Bórico
HCl	Ácido Clorídrico
HNO_3	Ácido Nítrico
Mg/ Kg	Miligramas/ Quilogramas
NaHCO_3	Bicarbonato de Sódio
$\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Bórax
Ni	Níquel
OH	Hidroxila
Pb	Chumbo
PVA	Álcool Polivinílico
PVA_c	Poliacetato de Vinila
PVC	Policloreto de Vinila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	MASSA DE MODELAR	14
2.2	SLIME	14
2.3	COMPOSIÇÃO DO SLIME	15
2.4	EFEITOS TÓXICOS DOS METAIS AO SER HUMANO	18
2.4.1	Chumbo (Pb)	18
2.4.2	Cádmio (Cd)	20
2.4.3	Níquel (Ni)	20
2.4.4	Cromo (Cr)	21
2.5	LEGISLAÇÃO PARA O USO DE SLIME	21
3	OBJETIVOS	24
3.1	OBJETIVO GERAL	24
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4	MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1	AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS	25
4.2	SOLVENTES E REAGENTES	26
4.3	LIMPEZA DAS VIDRARIAS	26
4.4	DIGESTÃO DAS AMOSTRAS	26
4.5	ANÁLISES UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO (Pb)	29
5.2	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO (Cd)	31
5.3	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL (Ni)	33
5.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO (Cr)	36
6	CONCLUSÃO	38
	REFERÊNCIAS	39

1 INTRODUÇÃO

Os meios de comunicação exercem grande influência na formação de crianças e adolescentes. O fácil acesso requer grande atenção a que tipo de informações essas crianças estão sendo submetidas. Recentemente o slime virou sensação entre crianças, levando muitos adultos a também se arriscarem na aventura de serem químicos por um dia com a produção de slime caseiro. Tendo em vista que essa produção envolve produtos químicos, diversas informações importantes acabam sendo distorcidas durante todo o processo. Essa prática expõe todos ao perigo quando não observado os riscos ao realizar experiências sem conhecimento sobre a toxicidade e periculosidade dos produtos químicos manuseados (PENSAMENTO VERDE, 2019).

Nos anos iniciais as crianças que não atingiram a idade escolar utilizam em atividades didáticas a massa de modelar do tipo slime. Nesta fase da vida, devem ser redobrados os cuidados, pois assim como alimentos e água contaminada, objetos que possam ser levados à boca ou ingeridos oferecem expressivos riscos de contaminação de metais tóxicos causando problemas sérios e irreversíveis (DA-COL *et al.*, 2013).

Em sua composição o slime apresenta componentes com toxicidade em um nível elevado, que se inalados ou em contato direto com a pele pode ocasionar queimaduras, intoxicação ou até mesmo risco de explosão.

Assim como os metais pesados que todos estão expostos diariamente, o ácido bórico (ou água boricada) vem sendo comercializado e utilizado inadequadamente como ativador do slime. O contato recorrente a esses produtos químicos sintomas de intoxicação, causando danos irreparáveis à saúde. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em 2002 chegou a proibir a comercialização de marcas de slime devido a presença de bórax em sua composição. Esses produtos podem ser encontrados na forma de cristais incolores, pó ou líquido (ANVISA, 2020).

Os metais em certas quantidades têm um importante papel biológico, sendo fundamentais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, contanto que esteja em baixas concentrações (KAWAI *et al.*, s.d.)

Doses acima dos níveis fisiológicos podem ocasionar danos nas funções celulares, modificando estruturas moleculares e teciduais, e conseqüentemente comprometendo todo o organismo. Os efeitos tóxicos podem ser potencializados pela sua capacidade de bioacumulação em diversos organismos e cadeias tróficas, acumulando em diferentes tecidos vivos, sem que os indivíduos tenham sido diretamente expostos ao metal (BAIRD, 2002).

Em relação aos adultos, crianças estão mais suscetíveis aos efeitos tóxicos dos metais por apresentarem um elevado risco a exposição. A criança tende a explorar o mundo através dos cinco sentidos, principalmente o paladar e olfato. Os sistemas nervoso e digestório da criança estão suscetíveis quando em contato com materiais de alto nível de intoxicação.

Em meados de 1975 a literatura médica relata sobre casos frequentes de intoxicação infantil pelo bórax. Houve um grande aumento no controle regulatório de seu uso, quase levando a eliminação das intoxicações por ingestão. Porém com o passar dos anos as indústrias se reinventaram e novamente voltaram a utilizá-lo como ingrediente em seus produtos.

Partindo desse problema e da possibilidade de encontrar indícios de elementos potencialmente tóxicos em amostras de slimes utilizados por crianças como brinquedo, foram realizados estudos sobre massa de modelar (slimes) de diferentes marcas e cores, de forma a verificar a presença dos metais chumbo, cádmio, níquel e cromo e determinar em que quantidades estavam presentes, já que estes metais podem causar problemas à saúde humana.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MASSA DE MODELAR

A plasticina hoje com um novo visual conhecida por todos como massa de modelar, foi inventada em Bathampton (Inglaterra) por volta de 1897 pelo professor de arte William Harbutt, onde mais tarde ficou famosa em Bristol. A plasticina surgiu no uso de argila de modelagem à base de óleo, com o intuito de que seus alunos de escultura adquirissem maior facilidade na hora de esculpir materiais com uma secagem mais lenta (BCC, 2014).

Harbutt percebeu que sua invenção poderia ter um apelo mais amplo quando seus filhos começaram a brincar com a plasticina em casa. De um porão em Bathampton em quatro anos, a produção mudou-se para a primeira fábrica de Harbutt. Foram os produtores de TV de Bristol os responsáveis pela fama internacional da plasticina. Hoje, com um novo visual, é utilizada em filmes como “A fuga das galinhas”, além de ser um material lúdico utilizado como alternativa para promover aprendizagem através de atividades motivadoras proporcionando uma melhora de conduta no processo de ensino-aprendizagem desde os anos iniciais dos alunos (SILVEIRA *et al.*, 2018).

2.2 SLIME

O famoso brinquedo que se destaca entre as crianças desde o século passado conhecido como slime, geleca, amoeba ou geleinha foi originalmente inventado por James Wright nas primeiras décadas do século XX e chamado inicialmente de BouncyPutty, em seguida renomeada de SillyPutty. A invenção sucedeu acidentalmente em 1943 em New Haven, Connecticut no laboratório da General Electric durante uma tentativa de encontrar uma forma de produzir borracha para ser utilizada em pneus de caminhões e botas de soldados durante a Segunda Guerra Mundial. Wright desejava produzir um composto inovador que apresentasse a elasticidade e flexibilidade da borracha. Sua mistura continha ácido bórico e óleo de silicone, notando que o produto apresentava características semelhantes à borracha (SILVA *et al.*, 2019).

Em 1949, o publicitário Peter Hodgson, ao encontrar-se desempregado, passa a apostar no grande potencial do brinquedo, comprando os direitos de

produção da General Electric e iniciando a sua produção. Com a Páscoa a caminho, Hodgson renomeia o SillyPutty e os embala em ovos de plástico, transformando-se rapidamente em uma marca multimilionária (SILVA *et al.*, 2019).

No decorrer das décadas de 1980 e 1990 diversos brinquedos semelhantes ao slime foram inseridos no mercado por inúmeros fabricantes. Sua produção passou a ser a partir de álcool polivinílico (PVA), goma de guar (atua como espessante) e até leite. Atualmente devido às inúmeras formulações, o slime tornou-se parte do universo de diferentes pessoas e idades. Nos dias de hoje é possível que crianças de todas as faixas etárias consigam produzir seu próprio slime. Variadas plataformas e mídias digitais (sites, blogs, portais) disponibilizam diferentes formulações, facilitando a produção (SILVA *et al.*, 2019).

Além de ser um brinquedo, o slime pode ser um poderoso recurso aliado ao professor em atividades lúdicas, auxiliando no interesse e desenvolvimento do aluno. Essa prática promove um método de ensino-aprendizagem inovadora, podendo ser abordado diversos assuntos para diferentes idades (SILVA *et al.*, 2019).

2.3 COMPOSIÇÃO DO SLIME

O slime destaca-se entre as crianças por apresentar cores chamativas, aparência gelatinosa e elástica de acordo com a força aplicada. Além de ser um brinquedo de fácil manuseio, o slime ganhou grande espaço entre as crianças, por ser possível de fazer em casa. O Youtube disponibiliza vídeos com passo a passo para se reproduzir a receita com grande facilidade (REDAÇÃO, 2018).

Acham-se diferentes tipos de receitas que diferem em alguns ingredientes. Na formulação comercial do slime, utiliza-se poli (álcool vinílico) ou álcool polivinílico PVA ($C_4H_6O_2$). Por se tratar de um álcool, em sua estrutura possui grupos hidroxila (OH), obtido através da hidrólise de outro polímero o poliacetato de vinila (PVAc). O PVA é um polímero sintético amorfo e termoplástico, não tóxico, inodoro, utilizado na fabricação de adesivos, tintas, papéis, cosméticos, medicamentos, tecidos, entre outros (SILVA *et al.*, 2019).

O ácido bórico a 3% (H_3BO_3), é a solução ativadora que contribui no aumento da viscosidade do slime. Em excesso o ácido bórico faz com que o slime se torne rígido e quebradiço. Através de ligação cruzada ou processo de reticulação

produção de slime utiliza-se espuma de barbear, shampoo, óleo corporal, tinta para tecido, bórax, entre outros (SILVA *et al.*, 2019).

O slime apresenta comportamento de fluido não newtoniano, fluido a qual sua viscosidade não é constante, variando de acordo com a força que é submetida. Os fluidos são substâncias que dispõem a habilidade de escoamento e de adquirirem a forma do recipiente que ocupam, pelo fato de se mover a partir de uma ação ou tensão de cisalhamento. Diferente dos gases que ocupam todo o espaço do recipiente em que estão contidos, os líquidos exibem uma superfície de contato e volume finito. Toda força aplicada em sentidos iguais ou oposta, no entanto em direções semelhantes gera força de cisalhamento ou tensão de cisalhamento, podendo originar cortes ou deformações em determinadas superfícies. No caso de uma tesoura, a tensão de cisalhamento aplicada com forças paralelas, mas em sentidos opostos, é responsável pelo corte do material submetido a esta tensão (REDAÇÃO, 2018; SILVA *et al.*, 2019).

No slime pode encontrar fluidos newtonianos e fluidos não-newtonianos. Os fluidos newtonianos a temperatura e a pressão são responsáveis pela viscosidade indiferente de outras forças que façam sobre ela. Por apresentar viscosidade baixa e constante, os fluidos newtonianos englobam todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos (SILVA *et al.*, 2019).

Entretanto no fluido não-newtoniano, quando aplicada uma tensão sua viscosidade muda, provocando um comportamento limite entre líquidos e sólidos. Em ambos os fluidos a ligação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é contínua. Quando aplicada uma tensão cisalhante no slime, como puxar bruscamente ou bater com força, ocasiona o aumento da sua viscosidade o que viabiliza que ele se comporte como um sólido (agrupamento de moléculas em um emaranhado), isto é, resiste à deformação e a tensão aplicada, produzindo rupturas em sua estrutura (ocasionada pelo enrijecimento) (SILVA *et al.*, 2019).

No momento que se remove a tensão cisalhante a viscosidade diminui, facilitando seu escoamento e agindo como líquido. Percebe-se quando aplicada uma grande força sobre o slime, ele quebra com facilidade quando puxado com certa força, por apresentar característica sólida, no entanto ao esticá-lo, nota-se sua fluidez como um líquido (SILVA *et al.*, 2019).

2.4 EFEITOS TÓXICOS DOS METAIS AO SER HUMANO

Quimicamente os metais são determinados por um grupo de elementos posicionados entre o cobre (Cu) e o chumbo (Pb) na tabela periódica. Os metais tem grande interferência na saúde do ser humano, nos quais em quantidades específicas, são essenciais para o bom funcionamento do organismo e seu sistema biológico. Por se tratar de uma quantidade muito pequena, esses metais são designados por micronutrientes (ROCHA, 2009).

Nem todos os metais assumem papéis cruciais para o desenvolvimento dos seres vivos. Alguns metais pesados como o chumbo (Pb), cádmio (Cd), entre outros, não estão presentes no organismo de forma natural. Esses metais são agentes tóxicos que através do contato por meio de alimentos, da água, respiração e até pelo contato com a pele, pode provocar sérios danos à saúde, e em casos extremos, levar a morte (VIRGA; GERALDO; SANTOS, 2007).

A toxicidade ocorre quando em contato com o organismo, os metais afetam diversos órgãos provocando lesões e prejudicando o seu bom funcionamento. Destaca-se como principais sintomas o vômito, diarreia, anúria, tosse, aumento das secreções das mucosas nasal e a faríngea. Os próprios mecanismos de defesa se encarregam de eliminar do organismo esses agentes tóxicos através do suor, saliva ou da urina (ROCHA, 2009).

2.4.1 Chumbo (Pb)

O chumbo (Pb) é um metal pertencente ao grupo 14 da tabela periódica. É reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana. Por se tratar de um metal tóxico, geralmente a intoxicação ocorre de forma lenta e gradativa devido à sua exposição e acúmulo (ROCHA, 2009; SCHIFER; BOGUSZ JUNIOR; MONTANO, 2005).

De acordo com pesquisas realizadas do Centers for Disease Control e Prevention (CDC), o chumbo pode ser absorvido por três vias diferentes: sistema respiratório, pele e trato gastrointestinal (CDC, 1992). Em caso de deficiência dos nutrientes cálcio, fósforo e ferro, a absorção do chumbo tornar-se maior através da via digestiva. O chumbo acumula-se com facilidade no sangue, ossos e sistema nervoso, pelo fato de não ser eliminado naturalmente pelo organismo, logo que

detectada a contaminação, deve-se iniciar imediatamente o tratamento para a eliminação deste metal, uma vez que o processo é demorado. (DASCANIO et al, 2016).

O chumbo provoca grandes preocupações na Saúde Pública, visto que sua exposição gera graves riscos já que sua utilização é muito difundida além das questões ambientais decorrentes deste uso (MARTINS, 2014). Alguns metais, como o chumbo, não desempenham função de elemento essencial ao sistema biológico, exercendo apenas efeitos tóxicos no organismo. Apesar das medidas de controle estabelecidas por lei, intoxicações agudas e crônicas por chumbo ainda acontecem no Brasil. Algumas fontes de exposição a este metal são bem conhecidas, como por exemplo, atividades industriais como mineração, além de fábricas de reciclagem de baterias (CAPITANI; PAOLIELLO; ALMEIDA, 2009).

Um levantamento nacional com 2.695 crianças com idade igual ou menor do que 7 anos realizado entre 1976 a 1980 nos Estados Unidos apresentou evidências de crescente nível de chumbo no sangue e redução no peso, altura e circunferência de tórax, após ajuste para idade, raça, sexo e fatores nutricionais. Uma edição posterior do mesmo levantamento, com dados coletados de 1988 a 1994 entre 4.391 crianças de 1 e 7 anos, concluiu que as associações negativas significativas entre a concentração de Pb-S e a estatura e circunferência da cabeça eram semelhantes em grandeza àquelas relatadas no levantamento anterior (MOREIRA; MOREIRA, 2004).

O chumbo é um metal que desempenha larga importância industrial. Nos plásticos e, principalmente, o PVC, o chumbo atua como estabilizante na polimerização e pode também estar presente em pigmentos coloridos. Alimentos conservados em recipientes confeccionados com esses materiais podem ser fontes de contaminação. Em análise de 997 amostras de pigmentos de plásticos usados em condicionadores de alimentos no mercado brasileiro no período de 1982-1989, Garrido *et al.* (1991) encontraram 5,4% das amostras com concentrações de chumbo acima de 0,01% como recomendado na legislação.

Assim como nos alimentos, os mesmos autores encontraram chumbo acima dos valores estabelecido como permitido em produtos escolares, produtos estes que são frequentemente colocados na boca pelas crianças, como lápis (grafite), massa de modelar, borrachas e giz de cera (Garrido *et al.*, 1991)

2.4.2 Cádmió (Cd)

O cádmio é um metal raro não encontrado na natureza na forma pura. É muito utilizado na produção de baterias, soldas, pigmentos, equipamentos eletrônicos. (FERNANDES; MAINIER, 2014).

O cádmio é classificado como uma substância tóxica considerada cancerígena para o ser humano. Em contato com o organismo acumula-se por um longo tempo especialmente nos rins e fígado, ao ser constatado sua meia vida biológica é em torno de 10 anos, podendo chegar a 40 anos no organismo (FERNANDES; MAINIER, 2014).

O envenenamento por cádmio apresenta sintomas específicos como: grande quantidade de cálcio expelido pela urina, osteoporose, hipertensão, doenças do coração, doenças crônicas em idosos e a modificação na síntese de proteínas nos processos dependentes de cálcio devido à semelhança química entre esses dois elementos (CASTRO, 2006; FERNANDES; MAINIER, 2014).

Na zona urbana de Salvador (BA) foi realizado um estudo com um grupo de trabalhadores em pequenos estabelecimentos (menos que 10 operários) para reforma de baterias. Relatos mostra que 39 operários, procedentes de 19 diferentes estabelecimentos da cidade, tiveram seu sangue coletados para análise de cádmio, onde 38 apresentaram níveis de cádmio acima do limite tolerável. O artigo aponta como possíveis causadores do problema as condições precárias oferecidas no ambiente de trabalho, como falta de ventilação e equipamentos de proteção individual associada à falta de conhecimento dos trabalhadores quanto às propriedades tóxicas desse metal (CARVALHO *et al.*, 1985).

2.4.3 Níquel (Ni)

O níquel é um elemento metálico, natural e muito abundante encontrado no solo, no fundo dos oceanos e em fumaças vulcânicas. É muito utilizado em indústrias no setor de papel, galvanoplastia, de metais não ferrosos, usinas siderúrgicas e refinaria de petróleo (FIGUEIREDO, 2013).

Esta presente em diversos alimentos em teores mais baixos, porém é no chocolate e em gorduras que encontramos com teores mais elevados. A absorção do níquel é maior através da via digestória, por meio de vegetais oriundos de solos

contaminados. A contaminação se dá, principalmente, através de indústrias que eliminam o níquel na atmosfera e que ao entrarem em contato com a água da chuva reagem e voltam para o solo (CASTRO, 2006).

No corpo humano, o níquel em altos teores pode provocar câncer de pulmão, nariz, laringe e próstata, dermatite, reações alérgicas, embolia pulmonar, tonturas, náuseas, danos no sistema nervoso, defeitos congênitos, asma e bronquite, desordens cardíacas, entre outros (CASTRO, 2006; FIGUEIREDO, 2013).

Em março de 2017, foram realizados exames em 11 moradores da cidade de Barra Longa (MG) com idade entre 2 a 92 anos, sendo diagnosticados com intoxicação por níquel, segundo relatório do Instituto Saúde e Sustentabilidade enviado ao Ministério Público (MOTA, 2018). Dos 11 moradores, todos apresentaram aumento de níquel no sangue (MOTA, 2018).

2.4.4 Cromo (Cr)

Localizado no grupo VI - B da tabela periódica, o cromo é um metal de transição encontrando-se sob inúmeros estados de oxidação. A forma trivalente Cr (III) e hexavalente (VI) são as formas mais comuns e constantes, onde suas propriedades químicas são consideradas diferentes. Sua forma hexavalente é vista como tóxica e acontece usualmente ligado ao oxigênio na forma de íons cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (MASUTTI, 2004).

A obtenção do cromo se dá principalmente na mineração de cromita (FeOCr_2O_3). É muito utilizado em pigmentos para pinturas, cimento, ligas metálicas, papel, borracha e galvanoplastias e controle da corrosão. Sua absorção no corpo humano se dá pelo sistema respiratório, pele e trato gastrointestinal. No organismo o cromo pode causar diversos danos como: dores e úlceras estomacais, alergias, enfraquecimento do sistema imunológico, danos aos rins e fígado, problemas respiratórios, alterações genéticas, câncer de pulmão e morte (CASTRO, 2006; MASUTTI, 2004).

2.5 LEGISLAÇÃO PARA O USO DE SLIME

O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) através da portaria Nº 302/2021, tem como finalidade estabelecer os requisitos

obrigatórios para Brinquedos a serem atendidos por toda cadeia fornecedora do produto no mercado nacional. As regras vigentes valem para todos os brinquedos comercializados no Brasil que devem cumprir os requisitos, as exigências essenciais de segurança, advertências e indicações de precauções com o uso estabelecido neste Regulamento Técnico da Qualidade (RTQ) (INMETRO, 2021).

O INMETRO define brinquedo como: “4.3 Brinquedo: Qualquer produto projetado ou claramente destinado para o uso em brincadeiras por crianças menores de 14 (quatorze) anos de idade” (INMETRO, 2021).

A certificação dos brinquedos tem em vista evitar que os brinquedos aos serem projetados e fabricados ofereçam riscos à saúde durante o contato com a pele, as mucosas e/ou os olhos, ingestão ou inalação (INMETRO, 2021).

Brinquedos que se apresentam de forma pastosa, como a massa de modelar (Slime), de acordo com o INMETRO (2021), não pode apresentar toxicidade oral aguda, dérmica, irritação ocular primária, irritação da mucosa oral e contaminação microbiológica. Ainda nessa portaria, estabelece-se os requisitos químicos que se aplicam aos brinquedos e peças de brinquedos que, devido à sua acessibilidade, possam ser sugados, lambidos ou engolidos, e a todos os brinquedos destinados ao contato oral ou com alimentos e brinquedos cosméticos para bonecos (INMETRO, 2021).

A portaria Nº 302/2021 também estabelece os limites de migração dos elementos químicos nos brinquedos, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Limites de migração máxima aceitável de elementos em mg/kg de materiais de brinquedos

Elemento Químico		Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
Migração máxima de elemento em mg/kg a partir do material do brinquedo	Qualquer material de brinquedo, exceto massa para modelar e tinta para pintar com os dedos	60	25	1000	75	60	90	60	500
	Massa de modelar e tinta para pintar com os dedos	60	25	250	50	25	90	25	500

Fonte: INMETRO (2021).

Em 20 de Julho de 2013 entrou em vigor a EN 71-3: 2013 publicado no Reino Unido pela Instituição de Normas do Reino Unido (BSI), com a finalidade de apoiar os novos requisitos químicos da Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE. As principais alterações foram que os materiais dos brinquedos agora são divididos em três categorias, conforme segue, com base em seu tipo, que determina até que ponto eles podem ser ingeridos pela criança; os testes incluem 19 elementos (os 8 elementos originais são retidos, mais 9 elementos novos); os limites de migração foram revisados; os laboratórios agora precisam determinar sua incerteza de medição e usá-la para interpretar se seu resultado analítico mostra conformidade com o limite de migração; entre outros (EN 71-3: 2013).

A Figura 3 representa os limites de migração revisados para os elementos estabelecido pelo EN 71-3: 2013 publicado no Reino Unido.

Figura 3 - Limites de migração

Element	Migration Limits		
	Category I Dry, brittle, powder-like or pliable materials mg/kg	Category II Liquid or sticky materials mg/kg	Category III Scraped-off materials mg/kg
Aluminium	5,625	1,406	70,000
Antimony	45	11.3	560
Arsenic	3.8	0.9	47
Barium	1,500	375	18,750
Boron	1,200	300	15,000
Cadmium	1.3	0.3	17
Chromium (III)	37.5	9.4	460
Chromium (VI)	0.02	0.005	0.2
Cobalt	10.5	2.6	130
Copper	622.5	156	7,700
Lead	13.5	3.4	160
Manganese	1,200	300	15,000
Mercury	7.5	1.9	94
Nickel	75	18.8	930
Selenium	37.5	9.4	460
Strontium	4,500	1,125	56,000
Tin	15,000	3,750	180,000
Organic tin	0.9	0.2	12
Zinc	3,750	938	46,000

Fonte: INTERTEK (2013).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como finalidade determinar e quantificar a presença dos metais chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni) e cromo (Cr) em amostras comerciais de massa de modelar do tipo slime.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a ocorrência de metais em amostras comerciais de massa de modelar do tipo slime.
- Quantificar por meio da análise de Espectrometria de Absorção Atômica as concentrações dos metais Pb, Cd, Ni e Cr, nas amostras comerciais de massas de modelar do tipo slime.
- Comparar os resultados das diferentes cores e marcas, obtidos através das análises realizadas e verificar o cumprimento das normas de concentração (LQ).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS

A análise consistiu em identificar a presença e o teor dos metais chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni) e cromo (Cr) nos produtos adquiridos no comércio local. As amostras foram adquiridas de acordo com a disponibilidade do comércio no momento da coleta e abrangidas de acordo com as marcas disponíveis. Como critério de inclusão, foram selecionados apenas os produtos que estavam dentro do prazo de validade e que apresentavam as mesmas cores para que se pudesse fazer a comparação dos resultados das análises. Foram adquiridas:

- 3 slimes de marcas diferentes de coloração azul
- 3 slimes de marcas diferentes de coloração rosa
- 3 slimes de marcas diferentes de coloração roxa
- 3 slimes de marcas diferentes de coloração verde

Com a finalidade de manter sigilo dos dados, foram omitidas as marcas dos produtos analisados, sendo substituídas por números sequenciais. Os produtos foram transportados para o local de análise e mantidos à temperatura ambiente, em recipiente livre de calor, luz e umidade.

Figura 4- Amostras de slime analisadas



Fonte: Autoria própria (2020).

4.2 SOLVENTES E REAGENTES

Para o desenvolvimento das análises foram utilizados os seguintes produtos:

- Água deionizada
- Ácido nítrico (HNO_3)
- Ácido Clorídrico (HCl)
- Solução padrão certificada de 1000 mg L^{-1} de cádmio
- Solução padrão certificada de 1000 mg L^{-1} de chumbo
- Solução padrão certificada de 1000 mg L^{-1} de cromo
- Solução padrão certificada de 1000 mg L^{-1} de níquel

4.3 LIMPEZA DAS VIDRARIAS

Para eliminar toda e qualquer possível contaminação residual as vidrarias utilizadas para o preparo ou armazenamento das amostras foram lavadas e armazenadas em temperatura ambiente até a secagem. Em seguida foram submetidos ao enxágue ácido com uma solução de limpeza composta por ácido nítrico e água deionizada em uma fração de 500 mL de ácido em 4500 mL de água. Durante 24 horas as vidrarias permaneceram com a solução de limpeza e em seguida lavados com água destilada.

Os cadinhos utilizados na digestão das amostras passaram pela mesma solução de limpeza, nos quais foram submetidos a três enxágues ácidos e em seguida a quatro enxágues com água deionizada. Logo depois, os cadinhos foram colocados na mufla na temperatura de 550°C por 24 horas.

4.4 DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

Segundo a metodologia de Cumont *et al.* (2000) o processo de digestão foi realizado por meio de incineração das amostras em forno mufla (Figura 5). A temperatura inicial adotada foi de 50°C com uma taxa de acréscimo de 50°C a cada hora até alcançar a temperatura de incineração de 450°C , onde as amostras permaneceram por mais 8 horas. Após a incineração das amostras, os cadinhos foram colocados em dessecador de vidro contendo sílica gel até atingir à temperatura ambiente.

Posteriormente, foi acrescentado diretamente nos cadinhos 10 mL de ácido clorídrico 6 molL^{-1} para embeber o meio em ácido para que fosse evaporado aos poucos em chapa de aquecimento a uma temperatura média de 100°C ($\pm 10^\circ \text{C}$). O resíduo restante foi diluído em 25 mL de ácido nítrico $0,1 \text{ mol/L}$ e 25 mL de água deionizada. A solução obtida foi diluída na proporção 1:4 e em seguida armazenada em refrigeração até a realização da análise em Espectrômetro de Absorção Atômica. A análise das amostras foi realizada em triplicata.

Figura 5- Forno mufla com controlador automático de temperatura e tempo, responsável pela remoção de substâncias voláteis.

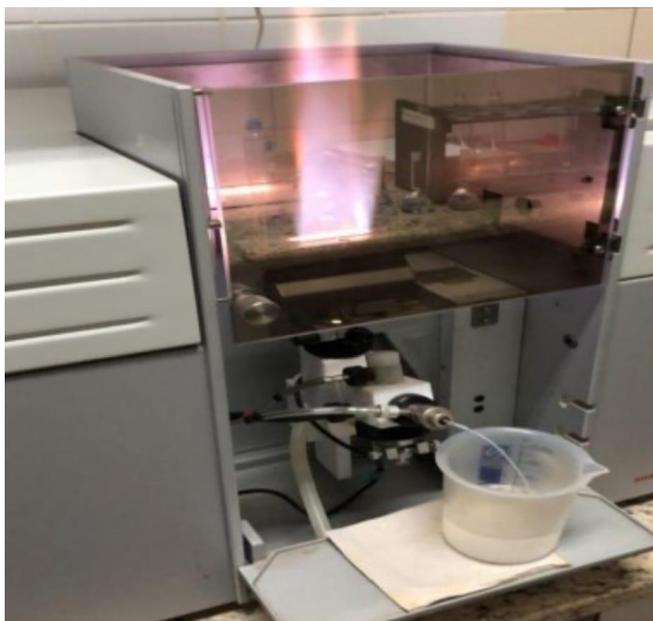


Fonte: Autoria própria (2020).

4.5 ANÁLISES UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA

As análises dos metais chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni) e cromo (Cr) foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica com chama marca AnalytikJena, modelo NOVAA300 (Figura 6). O software foi disponibilizado juntamente com o aparelho pela marca, onde nesse caso, a versão aplicada foi a nº 4.7.8.0.

Figura 6- Equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica durante medição das amostras.



Fonte: Autoria própria (2020).

As soluções analíticas contendo chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni) e cromo (Cr) utilizadas para a construção da curva de calibração foram preparadas a partir de soluções-padrão comerciais com concentração de $1000 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ (SpecSol) dos respectivos íons, com diluição rigorosa em água deionizada. Essas diluições são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1- 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}								
Chumbo	0,0	0,1	0,5	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
Níquel	0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0
Cromo	0,0	0,1	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	10,0

Fonte: Autoria própria (2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para se obter os resultados dos teores de metais nas amostras estudadas cada amostra foi analisada separadamente, um elemento por vez. De acordo com a definição da portaria nº 302/2021 do INMETRO, ao analisar cada elemento químico foi possível determinar as concentrações que se apresentavam acima do valor permitido, e assim, identificar a possibilidade das amostras oferecem risco para seus usuários. Os resultados para os teores de metais apresentados nos gráficos foram obtidos respeitando a razão entre a massa utilizada e volume de diluição.

5.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO

Apesar da legislação sobre chumbo em tintas de brinquedos, a preocupação é crescente com a falta de controle de importação de brinquedos oriundo de países que não são adequados e não respeitam os limites estabelecidos.

Os resultados obtidos pela análise de quantificação pelo método de EAA para o metal chumbo são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2- Concentração de Chumbo presente em cada amostra	
Cor da amostra de slime	Chumbo (mg kg⁻¹)
AZUL 1	0,55
AZUL 2	0,82
AZUL 3	1,00
ROSA 1	1,26
ROSA 2	1,76
ROSA 3	1,77
ROXO 1	3,57
ROXO 2	5,33
ROXO 3	0,72
VERDE 1	1,11
VERDE 2	1,36
VERDE 3	1,73

Fonte: Autoria própria (2021).
ND – Não detectado

Conforme a portaria de Nº 302/2021 do INMETRO que avalia brinquedos, como massa de modelar e tinta para pintar com os dedos, o teor de chumbo nos materiais acessíveis dos brinquedos não pode exceder à concentração de 0,009 % (90 mg kg⁻¹). Através dos valores apresentados na Tabela 2, foi observado com os valores obtidos nas análises a presença de chumbo em todas as amostras. Os valores encontrados não ultrapassam o valor mínimo previsto pelo INMETRO.

De acordo com a Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE o limite de concentração para o metal chumbo é de 3,4 mg kg⁻¹, para os brinquedos que se enquadram na categoria II - materiais líquidos ou pegajosos, portanto, os valores de concentração encontrados neste estudo para as amostras de coloração azul, rosa e verde cumprem o limite estabelecido pela Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE, que está em vigor desde 20 de julho de 2013 (EN 71-3: 2013). Porém foi observado que as amostras de slime roxo 1 e roxo 2 apresentaram valores de concentração de 3,57 e 5,33 mg kg⁻¹, respectivamente, sendo superiores aos valores estabelecidos pela Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE (EN 71-3: 2013).

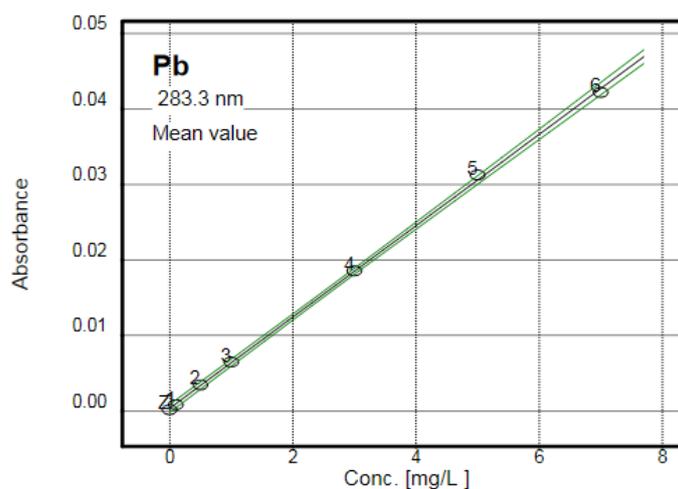
Da-Col *et al.* (2013), estudaram três marcas diferentes de massas de modelar nas cores azul, verde, amarela, vermelha, laranja e preta, detectaram a presença de cálcio (Ca), ferro (Fe), magnésio (Mg), silício (Si) e estrôncio (Sr) em todas as amostras e não encontraram metais tóxicos e concentrações acima dos limites estabelecidos pelo INMETRO.

As concentrações encontradas neste estudo foram comparadas com o estudo reportado por Korfali *et al.* (2013) que apresentou uma média de concentrações de chumbo de 3,61 mg kg⁻¹ em amostras de massa de modelar. Desta forma, a partir das concentrações encontradas para o chumbo e dispostas na Tabela 2, calculou-se a média dessas concentrações, sendo de 1,75 mg kg⁻¹ e estando abaixo da encontrada por Korfali *et al.* (2013).

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 7.

Figura 7- Curva de calibração obtida para o elemento chumbo, fornecida pelo software do aparelho.

Calibration function 1		18/05/2020 13:51 Calibration (Mean value)	
Abs=k1+k2*conc			
k1=0.000365	k2=0.006047	Recal. factor: ---	
Slope	0.00605 Abs/(mg/L)	R2-adjusted	0.9993
sc0	0.06480 mg/L	Charact. conc.	0.72099 (mg/L)/1%A
Lower limit	0 mg/L	Upper limit	7.70 mg/L
Detection limit	---	Deter. limit	---



Fonte: Autoria própria (2021).

5.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO

Segundo a portaria de Nº 302/2021 do INMETRO o valor permitido para o cádmio é de 75 mg kg⁻¹ para brinquedos, mas pelo fato de materiais como massa de modelar e tinta para pintar com os dedos terem contato direto com a pele, não pode exceder à concentração de 50 mg kg⁻¹. De acordo com a Diretiva de Segurança dos Brinquedos da EU, o limite de concentração para o metal cádmio é de 0.3 mg kg⁻¹, para os brinquedos que se enquadram na categoria II - materiais líquidos ou pegajosos (EN 71-3: 2013).

Nas amostras analisadas não foram detectados teores de cádmio. Desta forma, supõe-se que a matéria prima utilizada na fabricação dos slimes analisados não apresenta valores que possam causar intoxicação ou prejuízos à saúde humana. Esse resultado mostra que as amostras estão de acordo com o limite estabelecido pela Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE, que está em vigor desde 20 de julho de 2013 (EN 71-3: 2013).

O cádmio é um dos metais pesados que não existe naturalmente em nenhum organismo. Por esse motivo não exerce nenhuma função nutricional ou bioquímica, ou seja, sua presença em microorganismos, plantas ou animais é prejudicial seja qual for a concentração. Por apresentar alto risco de intoxicação, ao ser exposto ao cádmio, uma vez absorvido atinge rins e fígado.

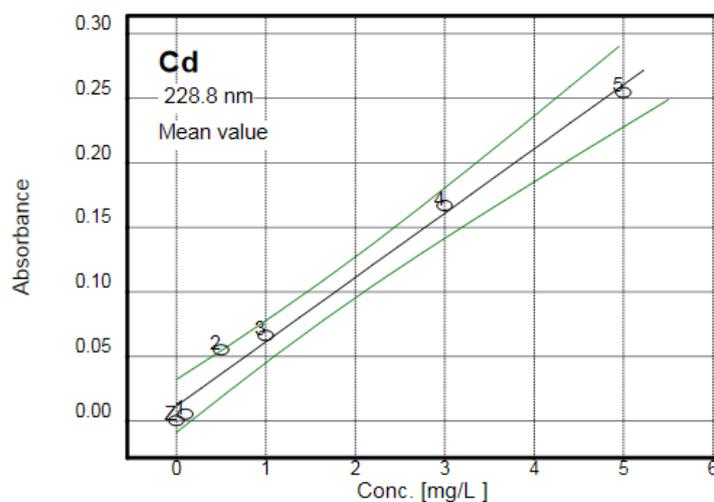
Segundo Marinha (2011), existem poucos estudos, principalmente no Brasil, sobre a exposição das populações ao metal e a determinação de valores de referência para o cádmio, mesmo este sendo reconhecidamente carcinogênico. Estudos realizados por Jalal *et al.* (2020) em amostras de massas de modelar de origem italiana, alemã, turca e chinesa, nas cores branco, preto, amarelo, verde, azul, vermelho e cores misturadas, também não encontraram a presença do metal cádmio.

Com o objetivo de determinar os limites impostos pela lei Afonso (2013) verificou a quantidade dos metais chumbo e cádmio em brinquedos para crianças com idade inferior a 3 anos, pelo fato de que as mesmas manipulam os brinquedos levando à boca e provocando uma possível ingestão. Para determinar a concentração destes metais, após migração, foi utilizada a metodologia de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, usando um eletrodo de carbono vítreo revestido com filme de bismuto. As concentrações encontradas para todos os brinquedos analisados, em mg kg^{-1} e em $\mu\text{g}/\text{dia}$, não excederam os limites de migração de chumbo impostos pela Diretiva 2009/48/EC ($13,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e pelo Decreto de Lei n.º 237/92 ($0,7 \mu\text{g}/\text{dia}$).

A curva de calibração utilizada para a análise de cádmio no presente trabalho está disposta na Figura 8, representando o resultado obtido pela técnica, no qual se observou um coeficiente de correlação de 0,97.

Figura 8- Curva de calibração obtida para o elemento cádmio, fornecida pelo software do aparelho.

Calibration function 1		26/05/2020 14:55 Calibration (Mean value)	
Abs=k1+k2*conc			
k1=0.011726	k2=0.049749	Recal. factor:	---
Slope	0.04975 Abs/(mg/L)	R2-adjusted	0.9768
sc0	0.26517 mg/L	Charact. conc.	0.08764 (mg/L)/1%A
Lower limit	0 mg/L	Upper limit	5.50 mg/L
Detection limit	---	Deter. limit	---



Fonte: Autoria própria (2021).

5.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL (Ni)

A Tabela 4 apresenta os resultados encontrados através da análise de quantificação pelo método EAA para o metal níquel, identificados de acordo com a cor do material analisado e o valor obtido em mg kg^{-1} .

Tabela 3- Concentração de níquel presente nas amostras analisadas

Cor da amostra de slime	níquel (mg kg^{-1})
AZUL 1	2,62
AZUL 2	3,78
AZUL 3	4,44
ROSA 1	5,62
ROSA 2	7,48
ROSA 3	9,81
ROXO 1	9,97
ROXO 2	11,97
ROXO 3	13,22
VERDE 1	14,43

VERDE 2	16,06
VERDE 3	17,51

Fonte: Autoria própria (2021).

Parte da população está exposta ao níquel pelo fato de ter contato com objetos feitos à base deste metal, acarretando alergias e dermatites, sendo considerada o principal meio de exposição do homem. Em virtude dessas ocorrências a União Européia limitou o conteúdo de níquel em objetos e utensílios utilizados frequentemente, como forma de reduzir a exposição ao metal (KLEIN; COSTA, 2007).

O níquel é considerado um importante composto para o bom desempenho do organismo e funcionamento apropriado de vários sistemas do metabolismo. Dentre os metais essenciais ao metabolismo animal e vegetal, estão os chamados micronutrientes, que incluem metais como o níquel. Em pequena quantidade apresenta benefícios à saúde, entretanto, quando estes estão presentes nos alimentos e são consumidos com frequência em maiores quantidades, podem ser absorvidos e se acumular nos tecidos, sendo nocivos à saúde.

No organismo a presença de níquel está vinculada com a atividade enzimática e hormonal, na estabilidade estrutural das macromoléculas biológicas e no metabolismo de modo geral. Em concentrações elevadas pode ser tóxico, provocando doenças como a dermatite de contato, úlceras, aumento dos glóbulos vermelhos e perda de proteínas pela urina e bronquite crônica (CETESB, 2012).

A portaria do Nº 302/2021 do INMETRO, não apresenta dados informando os limites de migração máxima aceitável do elemento níquel em materiais de brinquedos, como em slime ou massa de modelar, o que indica uma falha no que diz respeito a quantidades mínimas e máximas que podem propiciar danos à saúde humana. Na literatura também não foi possível encontrar valores que determinam uma quantidade máxima permitida para os seres humanos.

Segundo a Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE o limite de concentração para o metal níquel é de $18,8 \text{ mg kg}^{-1}$, para os brinquedos que se enquadram na categoria II - materiais líquidos ou pegajosos, portanto, os valores de concentração encontrados neste estudo para as amostras de slime cumprem o limite estabelecido pela Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE, que está em vigor desde 20 de julho de 2013 (EN 71-3: 2013). No entanto, foi observado que as

amostras de coloração roxa e verde foram as que apresentaram maiores concentrações do metal níquel, sendo que nas amostras de cor verde os valores de concentração de níquel encontrados se aproximam do limite estabelecido pela Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE.

Jalal *et al.* (2020) realizaram estudos em amostras de massas de modelar e também encontraram a presença do metal níquel. Nesta pesquisa os autores analisaram amostras de origem italiana, alemã, turca e chinesa, nas cores branco, preto, amarelo, verde, azul, vermelho e cores misturadas. O estudo mostrou que para as amostras de origem alemã apenas as cores vermelha e cores misturadas apresentaram o metal níquel e com a mesma concentração para ambas as cores, de $60,10 \text{ mg kg}^{-1}$. Nas amostras de origem italiana somente as cores branca, vermelha e cores misturadas apresentaram níquel nas concentrações de 48,77, 40,57 e 46,72 mg kg^{-1} , respectivamente. E para as amostras de origem turca somente a cor preta não apresentou níquel, as demais cores apresentaram níquel sendo que a massa de modelar de cor branca apresentou a maior concentração do elemento com 24,18 mg kg^{-1} e as cores amarela e verde apresentaram a menor concentração com 15,98 mg kg^{-1} . Com relação as massas de modelar de origem chinesa, foram avaliadas 6 marcas diferentes mas somente na amostra da marca chinesa 1 não foi detectado níquel para nenhuma das cores. Para as demais marcas (2, 3 e 5), houve uma variação da concentração de acordo com as cores, sendo que algumas delas não apresentaram a presença do níquel, como por exemplo, a marca chinesa 2 não apresentou níquel na cor branca e azul, a marca chinesa 3 não apresentou níquel na cor vermelha e a marca chinesa 5 não apresentou níquel nas cores branca, amarela e verde. Já as marcas 4 e 6 apresentaram níquel em todas as cores analisadas e com concentrações variando de 15,98 a 44,67 mg kg^{-1} , sendo que a última foi a que apresentou as concentrações mais altas variando de 24,18 a 44,67 mg kg^{-1} (JALAL *et al.*, 2020).

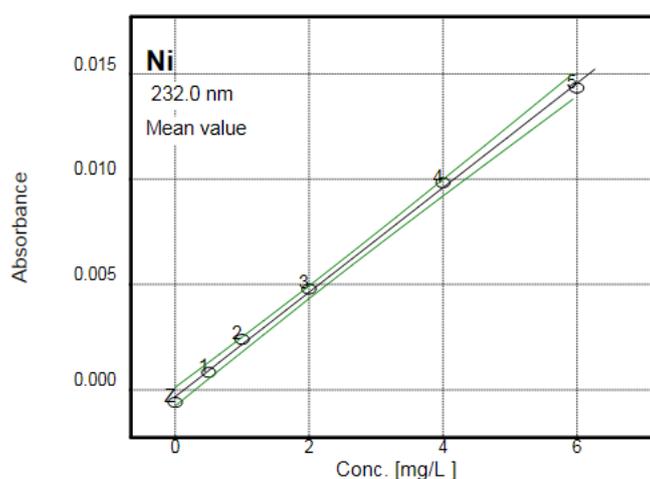
Além disso, observou-se que em todas as amostras em que foram detectadas a presença de níquel, as concentrações estavam acima do limite estabelecido pela Diretiva de Segurança dos Brinquedos da UE, em vigor desde 20 de julho de 2013 (EN 71-3: 2013).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 4, as amostras estudadas não apresentam risco a saúde de seus usuários, pois estão em conformidade com os limites estabelecidos pelas normas de segurança.

A curva de calibração adquirida para o elemento níquel na etapa de calibração do equipamento está disposta na Figura 9.

Figura 9- Curva de calibração obtida para o elemento níquel, fornecida pelo software do aparelho.

Calibration function 1		26/05/2020 12:59 Calibration (Mean value)	
Abs=k1+k2*conc			
k1=-.000327	k2=0.002480	Recal. factor: ---	
Slope	0.00248 Abs/(mg/L)	R2-adjusted	0.9973
sc0	0.10436 mg/L	Charact. conc.	1.75779 (mg/L)/1%A
Lower limit	0 mg/L	Upper limit	6.60 mg/L
Detection limit	---	Deter. limit	---



Fonte: Autoria própria (2021).

5.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CROMO

O metal cromo não foi detectado nas amostras, podendo estar abaixo do limite de detecção do equipamento. De acordo com o resultado obtido pode-se dizer que as amostras estão livres da presença de cromo como potencial elemento químico contaminante.

Na portaria de Nº 302/2021 do INMETRO que avalia brinquedos, o valor permitido para cromo é de 25 mg kg^{-1} para brinquedos como a massa de modelar e tinta para pintar com os dedos. O cromo é um metal que ocasiona graves consequências ao entrar em contato com o organismo humano, seus efeitos podem levar a quadros graves de dermatites e induzir ação cancerígena (JAISHANKAR *et al.*, 2014).

No Brasil, existe uma lacuna na legislação específica que estabelece o nível de tolerância à contaminação por cromo em crianças se tratando do slime, visto que

esse é seu público alvo. A regulamentação limita-se à contaminação para adultos, representando uma falha.

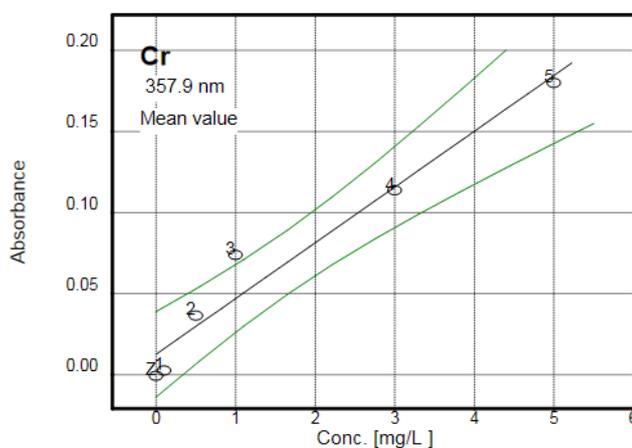
Os EUA possuem leis e rigorosas regulamentações a respeito da utilização do Cr (VI); composto este que é considerado como substância perigosa, potencial poluente do ar, substância tóxica e poluente que se submete à lei de salubridade da água. Demais países como a União Europeia também mantém rígidas normas em relação à utilização de substâncias perigosas, em acordo com as restrições em nível mundial, que buscam a eliminação do emprego do Cr (VI) na produção de bens de consumo (SILVA; BEZERRA, 2017 apud KLAASSEN; WATKINS, 2012).

Segundo Gimeno-Adelantado *et al.* (1993), o cromo é encontrado principalmente concentrado na coloração dos brinquedos infantis ao invés do próprio plástico. A coloração pode potencializar a presença de metais nos brinquedos infantis, assim como em outros objetos.

Atendendo aos padrões de verificação por apresentar boa linearidade, a curva de calibração para o elemento analisado é representado na Figura 10.

Figura 10- Curva de calibração obtida para o elemento cromo, fornecida pelo software do aparelho.

Calibration function 1		26/05/2020 15:22 Calibration (Mean value)	
Abs=k1+k2*conc			
k1=0.012597	k2=0.034378	Recal. factor: ---	
Slope	0.03438 Abs/(mg/L)	R2-adjusted	0.9224
sc0	0.49301 mg/L	Charact. conc.	0.12683 (mg/L)/1%A
Lower limit	0 mg/L	Upper limit	5.50 mg/L
Detection limit	---	Deter. limit	---



Fonte: Autoria própria (2021).

6 CONCLUSÃO

O presente estudo permitiu investigar a presença dos metais chumbo, cádmio, níquel e cromo em doze amostras de slime subdividas nas cores azul, rosa, roxo e verde, em três marcas diferentes. O material analisado foi escolhido devido o contato direto com crianças e seu manuseio ser, predominantemente, com as mãos, potencializando os riscos de intoxicação em virtude da possibilidade de ocorrer à ingestão do mesmo.

Através das análises por espectrometria de absorção atômica não foi detectado a presença dos metais cádmio e cromo nas amostras analisadas. Contudo para os metais chumbo e níquel foi possível encontrar quantidades detectáveis em todas as amostras.

O metal níquel é o que apresenta maior concentração encontrada nas amostras quando comparado ao chumbo. O maior valor de concentração encontrado para o metal níquel foi para o slime de cor verde (17,51 mg do metal por kg de material), seguido da coloração roxo, rosa e azul. Para o metal chumbo, o maior valor de concentração encontrado foi para o slime de cor roxo (5,33 mg do metal por kg de material), seguido da coloração rosa, verde e azul. O que aponta que dentre os metais chumbo e níquel existe uma maior probabilidade de contaminação por meio do níquel.

Os valores encontrados não apresentam inadequação quanto à legislação para a concentração de chumbo. Para o níquel não podemos dizer o mesmo, visto que o INMETRO não apresenta limites de migração máxima aceitável de elementos em mg kg^{-1} na composição de materiais de brinquedos.

Diante dos resultados obtidos é nítida a importância e a necessidade de maior fiscalização junto à avaliação dos metais analisados, assim como de outros metais potencialmente tóxicos que possam estar presentes, gerando novos estudos e novas normas que auxiliam a sociedade na escolha de produtos que não ofereça riscos à saúde.

REFERÊNCIAS

AFONSO, C. S. **Determinação de cádmio e chumbo em brinquedos para crianças com idade inferior a 3 anos. 2013.** Projeto de Pós Graduação (Mestre em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2013. Disponível em: https://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/5256/1/PPG_16512.pdf. Acesso em: 23 nov. 21.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – **ANVISA**, 2020. Ingrediente de slime pode causar intoxicação, 14 jan. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/ingrediente-de-slime-pode-causar-intoxicacao>. Acesso em: 23 nov. 21.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2.ed., Porto Alegre: Bookman, 2002, 622p.

BALLEW, C. *et al.* Blood lead concentration and children's anthropometric dimensions in the Third National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES III), 1988-1994. **J Pediatr.** 1999;134(5):623-630.

BBC. A history of the Word. **Busto de William Harbutt.** 2014. Disponível em: <https://www.bbc.co.uk/ahistoryoftheworld/objects/UHFveteDRViqSkNde2zQUw>. Acesso em: 28 nov. 2021

CAPITANI, E. M.; PAOLIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G R. C. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. **InCID: Revista de Ciência da Informação e Documentação**, [S. l.], v. 42, n. 3, p. 311-318, 2009. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/incid/article/view/226>. Acesso em: 2 nov. 2021.

CARVALHO, F. M. *et al.* Intoxicação por chumbo e cádmio em trabalhadores de oficinas para reforma de baterias em Salvador, Brasil. **Revista de saúde pública**, v. 19, n. 5, p. 411-420, 1985. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rsp/a/YNsQS54LbtFmbgd3LRPdjKd/?lang=pt#>. Acesso em: 23 nov. 21.

CASTRO, S. V. **Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do Alto Rio das Velhas – MG.** 2006. Dissertação (Mestrado no Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais), Universidade Federal De Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, 2006. Disponível em: <http://www.revistasg.uff.br/index.php/sg/article/view/V9N2A3/SGV9N2A3>. Acesso em: 22 nov. 21

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION – **CDA**, 1992. Case studies environmental medicine: lead toxicity. Atlanta/USA: Department of Health and Human Services. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/HEC/CSEM/lead/docs/lead.pdf>. Acesso em: 23 nov. 21.

CENTRO DE VIGILÂNCIA EPIDEMIOLÓGICA – **CVE**, 2002. Disponível em: <http://www.saude.sp.gov.br/cve-centro-de-vigilancia-epidemiologica-prof.-alexandre-uranjac/publicacoes/manuais-tecnicos>. Acesso em: 23 nov. 21.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – **CETESB**. Níquel e seus compostos. Ficha de informação toxicológica, 2012. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Ni%CC%81quel.pdf>. Acesso em: 22 de nov. 2021.

CUMONT, G. *et al.* Determination of Metals in Foods by Atomic Absorption Spectrometry after Dry Ashing: NMKL1 Collaborative Study. **Journal of AOAC International**, v. 83, n. 5, p. 1204-1211(8), Sep. 2000. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1091.1704&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 23 nov. 2021.

DA-COL, J. A. *et al.* Análise exploratória rápida e não destrutiva (*screening*) da presença de elementos químicos tóxicos em material escolar de fluorescência de raios x. **Química Nova**, v. 36, n. 6, p. 874-879, 2013. Disponível em: http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol36No6_874_22-NT12600.pdf. Acesso em: 22 nov. 2021.

DASCANIO, D. *et al.* Intoxicação infantil por chumbo: uma questão de saúde e de políticas públicas. **Psicologia em Revista**, Belo Horizonte, v. 22, n. 1, p. 90-111, abr. 2016. Disponível em: <http://pepsic.bvsalud.org/pdf/per/v22n1/v22n1a07.pdf>. Acesso em: 22 nov. 21.

EN 71-3: MIGRATION OF CERTAIN ELEMENTS. **Eurofins**, c2021. Disponível em: <https://www.eurofins.co.uk/consumer-product-testing/toy-testing/en-71-3-2013-plus-a3-2018/>. Acesso em: 23 nov. 2021.

EN 71-3: 2013 PUBLICADO NO REINO UNIDO. **Interlek**, 2013. Disponível em: <https://www.intertek.com/sparkles/2013/en-71-3-2013-published-in-uk/>. Acesso em: 22 nov. 21.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B. Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio. **Revista Eletrônica Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, 2014, p. 194-199. DOI: 10.7177/sg.2014.v9.n2.a3. Disponível em: <http://www.revistasg.uff.br/index.php/sg/article/view/V9N2A3/SGV9N2A3>. Acesso em: 22 nov. 21.

FIGUEIREDO, N. M. **Tratamento de efluente sintético contendo níquel e zinco por biossorção utilizando Sargassumfilipendula**. 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://epqb.eq.ufrj.br/download/tratamento-de-efluente-sintetico-contendo-niquel-e-zinco-por-biossorcao.pdf>. Acesso em: 22 nov. 21.

GARRIDO, N. S. *et al.* Avaliação dos níveis de arsênio, chumbo e cádmio em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos no período de 1982 a 1989. **Rev Inst Adolfo Lutz**. 1991, v. 51, n. 1-2, p. 63-8. Disponível em:

<https://periodicos.saude.sp.gov.br/index.php/RIAL/issue/view/2589/381>. Acesso em: 23 nov. 21.

GIMENO-ADELANTADO *et al.* Analysis of toxic elements in plastic components for toys. Multi-elemental determination by x-ray fluorescence. **Analytica Chimica Acta**, 1993, v. 276, p. 39-45. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Francisco-Reig-2/publication/244102956_Analysis_of_toxic_elements_in_plastic_components_for_toys_Multi-elemental_determination_by_x-ray_fluorescence/links/5ad9cdf1a6fdcc293586e445/Analysis-of-toxic-elements-in-plastic-components-for-toys-Multi-elemental-determination-by-x-ray-fluorescence.pdf. Acesso em: 23 nov. 2021.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – **INMETRO**. Regulamento Técnico da Qualidade e os Requisitos de Avaliação da Conformidade para Brinquedos – Consolidado. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-n-302-de-12-de-julho-de-2021-331893705>. Acesso em: 22 nov. 21.

JAISHANKAR, M. *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdiscip Toxicol**, v.7, n. 2, p. 60–72, Jun. 2014. Disponível em <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4427717/>. Acesso em: 01 nov. 2021.

JALAL, A. F. *et al.* Stimulation of Some Metals in Children's Colorful Modeling Clay Sold in the Market of Erbil City, Kurdistan Region, Iraq. **Journal of Pure and Applied Sciences**, v. 32, n. 5, p. 134-145, 2020. Disponível em: <https://zancojournals.su.edu.krd/index.php/JPAS/article/view/3560>. Acesso em: 22 nov. 21.

KAWAI, B. *et al.* **Poluição ambiental por metais**, s.d. Disponível em: <https://www.fernandosantiago.com.br/met90.htm>. Acesso em: 23 nov. 21.

KLEIN, C.; COSTA, M. N. *In*: Nordberg, G. F. *et al.* **Handbook on the toxicology of metals**. [s.l.]: Academic Press; 2009. Chap. 35, p. 743-58.

KORFALI, S. I. *et al.* Assessment of Toxic Metals and Phthalates in Children's Toys and Clays. **Arch Environ Contam Toxicol (2013)**, v.65, p. 368–381, fev/maio. 2013. DOI 10.1007/s00244-013-9925-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00244-013-9925-1>. Acesso em: 22 nov. 2021.

MARINHA, M. S. S. **Níveis de cádmio em sangue e urina dos habitantes do entorno de uma reserva ecológica no Pantanal Mato-grossense**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/24253/1/marden_marinha_ensp_mest_2011.pdf. Acesso em: 22 nov. 21.

MARTINS, R. Z. **CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO NA REGIÃO DO PROJETO DA UHE TIJUCO ALTO – ESTUDO DE CASO**. 2014. Monografia de especialização (Especialista no Curso de Pós Graduação em Engenharia de Segurança do Trabalho) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, 2014. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3542/1/CT_CEEST_XXVIII_2014_29.pdf. Acesso em: 22 nov. 21.

MASUTTI, N. M. **Distribuição e efeitos do cromo e cobre em ecossistemas aquáticos: uma análise laboratorial e "in situ"**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências na área de Saúde Pública) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2004. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18139/tde-23042012-102116/publico/Masutti_2004.pdf. Acesso em: 22 nov. 21.

MOREIRA F.R.; MOREIRA J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana Salud Pública**, 2004, vo.15, n°2, p.119–29. Disponível em: <https://scielosp.org/article/rpsp/2004.v15n2/119-129/>. Acesso em: 22 nov. 21.

MOSCHEM, J. C.; GONÇALVES, P. R. Impacto Toxicológico de Metais Pesados: Uma Análise de Efeitos Bioquímicos e Celulares. **Health and Biosciences**, v.1, n.2, ago. 2020. Disponível em <file:///C:/Users/usuario1/Downloads/maandrades,+HB31629-+PRESS.pdf> Acesso em: 31 de ago. de 2021.

MOTA, C. V. Exames constatam intoxicação por metais pesados em moradores de cidade atingida pelo desastre de Mariana. **BCC NEWS**, São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-43545468>. Acesso em: 23 nov. 21.

O PERIGO POR TRÁS DO SLIME. **Pensamento Verde**. Disponível em: <https://www.pensamentoverde.com.br/dicas/o-perigo-por-tras-do-slime/>. Acesso em: 22 nov. 21.

PLASTICINA: INVENTADA EM BATH, FAMOSA EM BRISTOL. **BBC News**, mai. 2017. Disponível em: <https://www.bbc.com/news/av/uk-england-bristol-39933303/plasticine-invented-in-bath-made-famous-in-bristol>. Acesso em: 16 de abr. de 2020.

REDAÇÃO. Slime: será que essa massinha é segura para as crianças?. **Minha vida**, 2018. Disponível em: <https://www.minhavidade.com.br/familia/materias/33136-slime-sera-que-essa-massinha-e-segura-para-as-criancas>. Acesso em: 22 nov. 2021.

Norma ABNT sobre Regras de Arredondamento na Numeração Decimal. **Engengraph**. Disponível em: <https://www.engengraph.com.br/blog/noticias/norma-abnt-sobre-regras-de-arredondamento-na-numeracao-decimal>. Acesso em: 10 de out. 2021.

ROCHA, A. F. **“Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?”**. 2009. Monografia. Faculdade de Ciências da Nutrição

e Alimentação (FCNAUP), Universidade do Porto, Porto, 2009. Disponível em: https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/54676/4/127311_0925TCD25.pdf. Acesso em: 22 nov. 2021.

SCHIFER, T. S.; BOGUSZ JUNIOR, S.; MONTANO, M. A. E. Aspectos toxicológicos do chumbo. **Infarma**, v.17, nº 5/6, p.67-72, 2005. Disponível em: <http://revistas.cff.org.br/infarma/article/view/273>. Acesso em: 22 nov. 21.

SILVA, A. C. *et al.* A Química do Slime. *In*: Congresso Brasileiro de Química, 59., 2019, João Pessoa. **Anais [...]**. João Pessoa, CBQ, 2019. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2019/trabalhos/6/539-27670.html>. Acesso em: 22 nov. 2021.

SILVA, D. L. B; BEZERRA, T. S. **Cádmio, cromo e chumbo exames de proficiência do setor de metais no laboratório de pediatria do HCFMRP – USP.** Monografia (Programa de Aprimoramento Profissional/CRH/SES-SP) - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (USP), Ribeirão Preto, 2017. Disponível em: https://ses.sp.bvs.br/wp-content/uploads/2017/06/PAP_Denis-LB-Silva-e-Tamires-S-Bezerra_2017.pdf .Acesso em: 22 nov. 21.

SILVEIRA, M. S. *et al.* Sequência didática sobre microrganismos da água para o ensino de ciências nos anos iniciais do ensino fundamental. **Revista Prática Docente**, v. 3, n. 2, p. 557-574, jul/dez 2018. Disponível em: <http://periodicos.cfs.ifmt.edu.br/periodicos/index.php/rpd/article/view/242>"r/periodicos/index.php/rpd/article/view/242. Acesso em: 22 nov. 2021.

TOWNSEND, P. **William Harbutt's Plasticine.** Flickr, dez. 2008. Disponível em: www.flickr.com/photos/brizzlebornandbred/2078704990/in/photostream. Acesso em: 17 abr. 2020.

VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: Uma abordagem geoquímica. **Química Nova**, v.26, n.1, p.25-29. 2003. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/bdGybBy6kHZ7Gjfm4kCTnQs/?lang=pt>. Acesso em: 22 nov. 2021.

VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas**, v.27, n. 4, p. 779-785, out.-dez. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n4/17.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2021.

ZENEBON, O. *et al.* Determinação de metais presentes em corantes e pigmentos utilizados em embalagens para alimentos. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 63, n. 1, p. 56-62, 30 dez. 2004. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=402219&indexSearch=ID>. Acesso em: 02 nov. 2021.