



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DAYARA VIRGÍNIA LINO ÁVILA

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL E DAS FRAÇÕES
BIODISPONÍVEIS DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE
MASSAS DE MODELAR, TINTAS DO TIPO GUACHE/TÊMPERAS E
BRINQUEDOS PLÁSTICOS EMPREGANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS
E A ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

SALVADOR / BA, JULHO, 2020

Dayara Virgínia Lino Ávila

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL E DAS FRAÇÕES BIODISPONÍVEIS
DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE MASSAS DE MODELAR,
TINTAS DO TIPO GUACHE/TÊMPERAS E BRINQUEDOS PLÁSTICOS EMPREGANDO
FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS E A ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTORA EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Linhas de Pesquisa:
Química Analítica Aplicada
Análise de Traços e Química Ambiental
Métodos Óticos de Análise
Quimiometria

Orientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo(UFBA)

Coorientadora: Prof^a Dr^a Amália Geíza Gama Pessoa (UFPB)

Este trabalho obteve auxílio financeiro na forma de bolsa de estudo na modalidade Doutorado, concedida pela FAPESB através do Pedido nº 5922/2016 e Termo de Outorga de bolsa nº: BOL2446/2016. Além de bolsa estágio de doutorado sanduíche no exterior concedida pela CAPES sob o registro nº 88881.189629/2018-01.

SALVADOR / BA, JULHO, 2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

A958 Ávila, Dayara Virgínia Lino

Determinação da concentração total e das frações biodisponíveis de constituintes inorgânicos em amostras de massas de modelar, tintas do tipo guache/têmperas e brinquedos plásticos empregando ferramentas quimiométricas e a espectrometria atômica/ Dayara Virgínia Lino Ávila. – Salvador, 2020.

198 f.

Orientador: Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a Amália Geíza Gama Pessoa.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2020.

1. Química Ambiental. 2. Química Analítica. 3. Brinquedos. 4. Massas de modelar. I. Araujo, Rennan Geovanny Oliveira. II. Pessoa, Amália Geíza Gama. III. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA





TERMO DE APROVAÇÃO


DAYARA VIRGÍNIA LINO ÁVILA


"DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL E DAS FRAÇÕES BIODISPONÍVEIS DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM AMOSTRAS DE MASSAS DE MODELAR, TINTAS DO TIPO GUACHE/TEMPERAS E BRINQUEDOS PLÁSTICOS EMPREGANDO FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS E A ESPECTROMETRIA ATÔMICA"


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor(a) em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:


Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Amália Geíza Gama Pessoa 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Paraíba

Prof. Dr. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Victor Cerdà Martín 
Doutorado em Ciências Químicas, Universitat de Barcelona (UB)
Universitat de Les Illes Balears

Prof. Dr. Leticia Malta Costa 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves 
Doutorado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
Universidade Federal de Santa Catarina

Salvador, 31 de julho de 2020.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. (Madre Teresa de Calcuta)

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”. (Simone de Beauvoir)

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”. (Marcel Proust)

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS

ÁVILA, D.V.L.; SOUZA, S.O.; CERDÀ, V.; ARAUJO, R.G.O. Otimização de um procedimento de preparo de amostra para a determinação de elementos traço em brinquedos plásticos. **X Workshop de Quimiometria.**

ÁVILA, D.V.L.; SOUZA, S.O.; KORN, M.G.A.; PESSOA, A.G.G.; ARAUJO, R.G.O. Avaliação das concentrações totais e biodisponíveis de constituintes inorgânicos em massas de modelar infantis. **19° Encontro Nacional de Química Analítica e 7° Congresso Iberoamericano de Química Analítica.**

ÁVILA, D.V.L.; SOUZA, S.O.; KORN, M.G.A.; PESSOA, A.G.G.; ARAUJO, R.G.O. Otimização multivariada de um procedimento de preparo de amostra utilizando ácido diluído para a determinação de elementos traço em brinquedos. **VIII Workshop de Quimiometria.**

ÁVILA, D.V.L. Otimização Multivariada de um procedimento de preparo de amostra utilizando ácido diluído para a determinação de elementos traço em brinquedos. **IV Workshop do LEPETRO e POSPETRO.**

ÁVILA, D.V.L.; SOUZA, S.O.; KORN, M.G.A.; PESSOA, A.G.G.; ARAUJO, R.G.O. Otimização multivariada de um procedimento de preparo de amostra utilizando ácido diluído para análise de massas de modelar infantis por ICP OES. **9° Congreso Argentino de Química Analítica.**

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

ÁVILA, D.V.L.; SOUZA, S.O.; KORN, M.G.A.; PESSOA, A.G.G.; ARAUJO, R.G.O. Analysis of Children modelling clay (toy) using inductively coupled plasma-based methods. *Talanta* 188 (2018) 273-281.

ÁVILA, D.V.L.; SOUZA, S.O.; CERDÀ, V.; ARAUJO, R.G.O. Determination of total and bioavailable As and Sb in children's paints using the MSFIA system coupled to HG-AFS. *Analytical Methods* 12 (2020) 2621-2630.

ARTIGOS EM FASE DE REVISÃO PARA SUBMISSÃO

ÁVILA, D.V.L.; SOUZA, S.O.; CERDÀ, V.; ARAUJO, R.G.O. Multivariate optimization of a sample preparation procedure for determination of trace elements in plastic toys.

ÁVILA, D.V.L.; DE SOUZA, C. T.; SOUZA, S.O.; KORN, M.G.A.; PESSOA, A.G.G.; ARAUJO, R.G.O. Toxic and Potentially toxic metals and metalloids in children's modeling doughs: Solubilization in gastric phase and simulated saliva.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS NO PERÍODO (2016-2020)

6° Encontro Brasileiro sobre Especificação Química (2019).

X Workshop de Quimiometria (2019).

9° Congreso Argentino de Química Analítica (2017).

IV Workshop do LEPETRO e POSPETRO (2017).

VIII Workshop de Quimiometria (2017).

18° Encontro Nacional de Química Analítica (2016).

PARTICIPAÇÃO EM ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO (2016-2020)

SOUZA, S. O.; PEREIRA, T. R. S.; ÁVILA, D. V. L.; PAIXÃO, L. B.; SOARES, S. A. R.; QUEIROZ, A. F. S.; PESSOA, A. G. G.; KORN, M. G. A.; MARANHÃO, T. A.; ARAUJO, R. G. O. Optimization of sample preparation procedures for evaluation of the mineral composition of fish feeds using ICP-based methods. *Food Chemistry* 273 (2019) 106-114.

SOUZA, S. O.; SANTOS, V. S.; SANTOS, E. S.; ÁVILA, D. V. L.; NASCIMENTO, C. C.; COSTA, S. S. L.; GARCIA, C. A. B.; ARAUJO, R. G. O. Evaluation of the mineral content in milk and yogurt types using chemometric tools. *Microchemical Journal* 143 (2018) 1-8.

AVILA, D. V. L.; BORGES, A. R.; VALE, M. G. R.; ARAUJO, R. G. O.; PASSOS, E. A. Determination of Co and Cr in wet animal feeds using direct solid sample analysis by HR-CS GF AAS. *Microchemical Journal* 133 (2017) 524-529.

AVILA, D. V. L.; SOUZA, S. O.; COSTA, S. S. L.; ARAUJO, R. G. O.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; PASSOS, E. A. Multivariate optimization of conditions for digestion of wet feeds for dogs and cats using a closed digester block and multielement determination by ICP OES. *Journal of AOAC International* 100 (2017) 1483-1491.

AVILA, D. V. L.; SOUZA, S. O.; COSTA, S. S. L.; ARAUJO, R. G. O.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; PASSOS, E. A. Determination of Zn in dry feeds for cats and dogs by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of AOAC International* 99 (2016) 1572-1575.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu amado e adorado **Deus**, por me dar forças, persistência, determinação e sabedoria para seguir sempre firme e realizar meus objetivos.

Aos meus pais, Iara e Adenilson, por nunca medirem esforços para que eu pudesse chegar até aqui, por todos os conselhos, ensinamentos, amor, dedicação e apoio para que eu mantivesse toda a concentração necessária para alcançar meus objetivos.

Ao meu irmão Danilo por todo apoio e torcida, ao meu irmão Dênisson (*in memória*) por ser meu anjo da guarda.

Ao meu esposo Sidnei, por sempre estar ao meu lado, sempre me ajudar, me apoiar e seguir firme comigo em toda nossa trajetória. Aos meus sogros Josafá e Maria Célia, meus cunhados (Gustavo e Sidiclei) e minha cunhada (Érica) por toda torcida.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo, por toda a dedicação, paciência, conselhos, apoio, orientação e por todos os momentos de descontração.

À minha co-orientadora e amiga Prof^a. Dr^a. Amália Geíza Gama Pessoa, pelo apoio, conselhos, co-orientação e pelos momentos de grandes risadas.

As minhas amigas e amigos fora do ramo acadêmico por toda a torcida e por todos os momentos de descontração.

À empresa Paranapanema (BAHIA) pela infraestrutura cedida para a realização das análises, em especial ao Sr. Batista e a Técnica Jamile pela ajuda.

Ao LEPETRO (UFBA), em especial a Prof^a Dr^a Sara Adriana pelo apoio na infraestrutura.

A todos que fazem parte do Grupo de Pesquisa para Estudos em Química Analítica e Ambiental (GPEQA²), sob coordenação do Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo.

Aos Professores Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira e Dr^a Maria das Graças de Andrade Korn pela infraestrutura cedida.

A todos que fazem parte do grupo de Química Analítica, Automatización y Medio Ambiente da Universidade das Ilhas Baleares (UIB), Espanha, sob a coordenação do Prof. Dr. Víctor Cerdà pela orientação, apoio e todo carinho para a realização do trabalho do Doutorado Sandúiche.

A todas as pessoas maravilhosas, professores, técnicos, amigos que conheci durante todo o período do doutorado no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

À FAPESB e CAPES, pelo apoio através de bolsas para a realização do trabalho e de auxílio financeiro à pesquisa.

Enfim, a todos que contribuíram e torceram direta ou indiretamente para a vivência desse momento.

Muito Obrigada!

RESUMO

Estratégias analíticas para análise de brinquedos, com a finalidade da determinação de constituintes inorgânicos em amostras de massas de modelar, tintas do tipo guache/têmperas e brinquedos plásticos, além da determinação da fração biodisponível dos elementos nos brinquedos empregando a espectrometria atômica foram empregados. Na primeira estratégia, foram aplicados planejamentos experimentais para otimizar as condições de decomposição das amostras assistidas por radiação micro-ondas para análise de amostras de brinquedos. Métodos baseados em plasma acoplado indutivamente (ICP) foram utilizados para determinar as concentrações de 22 elementos em massas de modelar infantil. Os limites de quantificação (LoQ) obtidos variaram entre 0,30 mg kg⁻¹ (Cu) e 0,14 g kg⁻¹ (Al e K) empregando a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e entre 0,003 mg kg⁻¹ (Cd, Co, Sb e V) e 0,26 mg kg⁻¹ (Se) por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). A avaliação da confiabilidade do método foi confirmada através da análise dos materiais de referência certificados de tecido de ostra (Oyster tissue, NIST 1566b), farinha de arroz (Rice flour, NIST 1568b), folha de pessegueiro (Peach leaves, NIST 1547) e folha de tomateiro (Tomato leaves, NIST 1573a) bem como aplicando testes de recuperação em cinco níveis de concentração. As concentrações obtidas variaram entre <LoQ para Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P e S, e 75,86 ± 3,09 g kg⁻¹ (Ca) para os elementos determinados por ICP OES, e variaram de <LoQ para As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn, a 121,05 ± 1,88 g kg⁻¹ (Mn) para os elementos determinados por ICP-MS. Na segunda estratégia, foi realizada a determinação das concentrações totais e das frações biodisponíveis de As e Sb em amostras de tintas infantis do tipo guache/têmperas utilizando a análise por injeção em fluxo multiseringa acoplada à espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (MSFIA-HG-AFS). Para as determinações de As e Sb, as concentrações de NaBH₄, KI e HCl, foram avaliadas como fatores. A otimização foi realizada através do planejamento Doehlert, tendo as intensidades de As e Sb totais como resposta múltipla. Os LoQ foram de 14 ng g⁻¹ (As) e de 8,6 ng g⁻¹ (Sb). Para a determinação das concentrações biodisponíveis os LoQ foram de 16 ng g⁻¹ para As e 7,1 ng g⁻¹ para Sb. A precisão e exatidão do método analítico foram confirmadas através da análise dos materiais de referência certificados de argila (CRM 052, Loamy Clay 1, Sigma Aldrich, USA), e de água de rio (River Water, SLRS-4 National Research

Council, Canadá) e através de testes de recuperação. O método analítico foi aplicado em vinte amostras de tintas do tipo guache/têmperas, em que as concentrações de As variaram entre $< \text{LoQ}$ ($< 14 \text{ ng g}^{-1}$) e $136,0 \pm 1,1 \text{ ng g}^{-1}$, e as concentrações de Sb variaram entre $< \text{LoQ}$ ($< 8,6 \text{ ng g}^{-1}$) e $74,0 \pm 5,4 \text{ ng g}^{-1}$. Para a determinação das frações biodisponíveis, o procedimento foi aplicado em oito amostras de tintas, em que para todas as amostras as concentrações de As ($<16 \text{ ng g}^{-1}$) e Sb ($<7,1 \text{ ng g}^{-1}$) ficaram abaixo do LoQ. Por fim, na terceira estratégia, foi empregado um planejamento Doehlert para a otimização das condições de decomposição das amostras assistidas por micro-ondas e determinação por ICP OES para as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb e a MSFIA-HG-AFS para a determinação das concentrações de As e Sb em amostras de brinquedos plásticos. A exatidão foi avaliada através da análise do CRM de argila (CRM 052, Loamy clay) e através de testes de recuperação. Os LoQ variaram entre $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd e Mn) e $0,70 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sb). As concentrações encontradas variaram entre $<\text{LoQ}$ para As ($0,30 \text{ mg kg}^{-1}$) e $37,46 \pm 3,00 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb.

Palavras chave: Brinquedos; massas de modelar; tintas guache/têmperas; brinquedos plásticos; biodisponibilidade; ICP OES; ICP- MS; MSFIA-HG-AFS; Ferramentas Quimiométricas; Legislações.

ABSTRACT

Analytical strategies for toy analysis, with the purpose of determining inorganic constituents in samples of modeling clay, gouache / tempering paints and plastic toys, in addition to determining the bioavailable fraction of the elements in toys using atomic spectrometry were employed. In the first strategy, experimental design were applied to optimize the Microwave-assisted digestion for analysis of toy samples. Methods based on inductively coupled plasma (ICP) were used to determine the concentrations of 22 elements in children's modeling clay. The limit of quantification (LoQ) obtained varied between 0.30 mg kg⁻¹ (Cu) and 0.14 g kg⁻¹ (Al and K) using the Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and between 0.003 mg kg⁻¹ (Cd, Co, Sb and V) and 0.26 mg kg⁻¹ (Se) by Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The reliability assessment of the method was confirmed through the analysis of certified reference materials of oyster tissue (Oyster tissue, NIST 1566b), rice flour (Rice flour, NIST 1568b), peach leaf (Peach leaves, NIST 1547) and tomato leaf (Tomato leaves, NIST 1573a) as well as applying recovery tests at five concentration levels. The concentrations obtained varied between <LoQ for Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P and S, and 75.86 ± 3.09 g kg⁻¹ (Ca) for the elements determined by ICP OES, and ranged from <LoQ to As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V and Zn, to 121.05 ± 1.88 g kg⁻¹ (Mn) for the determined elements by ICP-MS. In the second strategy, the determination of the total concentrations and bioavailable fractions of As and Sb in samples of children's paints of the gouache / tempering type was carried out using the analysis by injection in Multisyringe flow injection analysis hidryde generation atomic fluorescence spectrometry (MSFIA- HG-AFS). For As and Sb determinations, NaBH₄, KI and HCl concentrations were evaluated as factors. The optimization was performed through the Doehlert design, with the intensities of total As and Sb as a multiple response. The LoQs were 14 ng g⁻¹ (As) and 8.6 ng g⁻¹ (Sb). For the determination of bioavailable concentrations the LoQ was 16 ng g⁻¹ for As and 7.1 ng g⁻¹ for Sb. The precision and accuracy of the analytical method was confirmed through the analysis of certified clay reference materials (CRM 052, Loamy Clay 1, Sigma Aldrich, USA), and river water (River Water, SLRS-4 National Research Council, Canada) and through recovery tests. The analytical method was applied to twenty samples of gouache / tempering paints, in which the As concentrations varied between <LoQ (<14 ng g⁻¹) and 136.0 ± 1.1 ng g⁻¹, and the concentrations of Sb varied between <LoQ (<8.6 ng g⁻¹) and 74.0 ± 5.4 ng g⁻¹. For the determination of bioavailable

fractions, the procedure was applied to eight paint samples, where for all samples the concentrations of As ($<16 \text{ ng g}^{-1}$) and Sb ($<7.1 \text{ ng g}^{-1}$) were below the LoQ. Finally, in the third strategy, a Doehlert design was used to optimize the decomposition conditions of samples by microwave-assisted and determination by ICP OES for the concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni and Pb and the MSFIA-HG-AFS for the determination of As and Sb concentrations in plastic toy samples. Accuracy was assessed by analyzing the clay CRM (CRM 052, Loamy clay) and through recovery tests. LoQ varied between 0.03 mg kg^{-1} (Cd and Mn) and 0.70 mg kg^{-1} (Sb). The concentrations found varied between $<\text{LoQ}$ for As (0.30 mg kg^{-1}) and $37.46 \pm 3.00 \text{ mg kg}^{-1}$ for Pb.

Keywords: Toys; modeling clay; gouache / tempering paints; plastic toys; bioavailability; ICP OES; ICP-MS; MSFIA-HG-AFS; Chemometric Tools; Legislation.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de migração máxima aceitável de elementos no material de brinquedo e valores da correção analítica.....	33
Tabela 2. Valores de migração máxima aceitável de elementos no material de brinquedo.....	34
Tabela 2.1. Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica utilizado para otimização das condições de digestão das amostras de massas de modelar infantil.....	52
Tabela 2.2. Matriz do planejamento Doehlert com triplicata do ponto central utilizada na avaliação das condições para a decomposição das amostras assistidas por radiação micro-ondas.....	53
Tabela 2.3. Resultados da ANOVA obtidos para o planejamento Doehlert.....	57
Tabela 2.4. Valores de limite de detecção (LoD) e limites de quantificação (LoQ) para elementos determinados pelos métodos baseados em ICP.....	60
Tabela 2.5. Resultados obtidos para a análise dos materiais de referência certificado NIST 1566b (tecido de ostra) e NIST 1568b (farinha de arroz) para avaliação da exatidão e precisão obtidos pela técnica de ICP OES.....	62
Tabela 2.6. Resultados obtidos para a análise dos materiais de referência certificado NIST 1547 (folha de pessegueiro) e NIST 1573a (folha de tomateiro) para avaliação da exatidão e precisão obtidos pela técnica de ICP OES.....	64
Tabela 2.7. Resultados obtidos para a análise dos materiais de referência certificado NIST 1566b (tecido de ostra) e NIST 1568b (farinha de arroz), NIST 1547 (folha de pessegueiro) e NIST 1573a (folha de tomateiro) para avaliação da exatidão e precisão obtidos pela técnica de ICP-MS.....	65
Tabela 2.8. Valores de concordância e desvio padrão relativo para os macroelementos e microelementos determinados por ICP OES.....	66
Tabela 2.9. Valores de concordância e desvio padrão relativo para o teste de recuperação para os microelementos e elementos traço determinados por ICP-MS.....	67
Tabela 2.10. Valores de concordância e desvio padrão relativo para o teste de recuperação para os microelementos e elementos traço determinados por ICP-MS em amostra de massa de modelar.....	67
Tabela 3.1. Valores de migração máxima aceitável de elementos no material de brinquedo e valores da correção analítica.....	78

Tabela 3.2. Valores de migração máxima aceitável de elementos no material de brinquedo.....	79
Tabela 3.3. Valores de referência diário (RFD) em $\mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$	80
Tabela 3.4. Valores de LoD e LoQ para as concentrações biodisponíveis simulando a fase gástrica e na saliva para os elementos determinados por ICP OES.....	82
Tabela 3.5. Valores de LoD e LoQ para as concentrações biodisponíveis simulando a fase gástrica e na saliva para os elementos determinados por ICP-MS.....	83
Tabela 3.6. Valores de percentagem de concordância para o teste de recuperação da biodisponibilidade (Simulação na fase gástrica) das amostras de massa de modelar infantil por ICP OES.....	85
Tabela 3.7. Valores de percentagem de concordância para o teste de recuperação da biodisponibilidade (Simulação na saliva) das amostras de massa de modelar infantil por ICP OES.....	85
Tabela 3.8. Valores de percentagem de concordância para o teste de recuperação da biodisponibilidade (Simulação na fase gástrica) das amostras de massa de modelar infantil por ICP-MS.....	86
Tabela 3.9. Valores de percentagem de concordância para o teste de recuperação da biodisponibilidade (Simulação na saliva) das amostras de massa de modelar infantil por ICP-MS.....	86
Tabela 3.10 Concentrações totais para os elementos determinados por ICP OES em amostras de massas de modelar infantil.....	89
Tabela 3.11. Concentrações totais dos elementos determinados por ICP-MS em amostras de massas de modelar infantil.....	94
Tabela 3.12. Concentrações biodisponíveis com simulação da fase gástrica das amostras de massas de modelar por ICP OES.....	101
Tabela 3.13. Concentrações biodisponíveis com simulação da saliva das amostras de massas de modelar ICP OES.....	102
Tabela 3.14. Concentrações biodisponíveis com simulação da fase gástrica das amostras de massas de modelar por ICP-MS.....	104
Tabela 3.15. Concentrações biodisponíveis com simulação da saliva das amostras de massas de modelar por ICP-MS.....	105
Tabela 3.16. Valores de pesos das variáveis para as três primeiras componentes principais.....	110
Tabela 4.1. Especificações das amostras de tintas para lazer infantil.....	120

Tabela 4.2. Programa de temperatura do forno de radiação micro-ondas para extração das amostras de tintas infantis do tipo guache/ têmperas.....	121
Tabela 4.3. Características instrumentais dos métodos propostos para a análise das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb em tintas infantis do tipo guache/têmperas.....	126
Tabela 4.4. Sequência operacional do procedimento automatizado para a determinação de As e Sb utilizando MSFIA HG-AFS.....	127
Tabela 4.5. Matrix do planejamento Doehlert com três variáveis: fatores, níveis e resposta múltipla.....	130
Tabela 4.6. Resultado da análise de variância (ANOVA) obtida para o planejamento Doehlert para três variáveis para determinação de As e Sb por MSFIA-HG-AFS.....	135
Tabela 4.7. Resultados obtidos através do teste de recuperação e CRM de argila e água de rio para determinação de As e Sb em pinturas infantis do tipo guache/têmperas.....	138
Tabela 4.8. Concentrações encontradas para As e Sb em pinturas infantis do tipo guache/têmperas.....	141
Tabela 5.1. Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica utilizado para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb em brinquedos plásticos.....	147
Tabela 5.2. Programa de temperatura do micro-ondas para digestão das amostras de brinquedos plásticos.....	151
Tabela 5.3. Matrix do planejamento Doehlert com duas variáveis: fatores e níveis.....	153
Tabela 5.4. Resultados da ANOVA obtidos através do planejamento Doehlert.....	157
Tabela 5.5. Valores de limites de detecção e quantificação para os elementos determinados por ICP OES e MSFIA-HG-AFS.....	158
Tabela 5.6. Resultado das análises do material de referência (CRM) Loamy Clay 1 e do teste de recuperação em três níveis.....	159
Tabela 5.7. Concentrações totais de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb em brinquedos plásticos por MSFIA-HG-AFS e ICP OES.....	162
Tabela A.1. Amostras, locais de coletas, colorações, marcas e país de fabricação das massas de modelar infantil.....	168
Tabela A.2. Composição e idade permitida das massas de modelar infantil de acordo com informações do fabricante.....	170

Tabela A.3. Percentagem biodisponível com simulação na fase gástrica nas amostras de massas de modelar por ICP OES.....	171
Tabela A.4. Percentagem biodisponível com simulação da saliva nas amostras de massas de modelar por ICP OES.....	172
Tabela A.5. Percentagem biodisponível com simulação na fase gástrica nas amostras de massas de modelar por ICP-MS.....	173
Tabela A.6. Percentagem biodisponível com simulação da saliva nas amostras de massas de modelar por ICP-MS.....	174
Tabela A.7. Valores calculados para o índice de risco (HI) para exposição oral de crianças entre 3-4 anos (ingestão de peças/ pedaços (HCl) e mobilização da saliva (NaCl).....	175

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento Doehlert.....	58
Figura 2.2 (a). Gráfico de contorno obtido entre as concentrações de HNO ₃ e H ₂ O ₂ para o planejamento Doehlert na decomposição de uma amostra comercial de massa de modelar.....	59
Figura 2.2 (b). Gráfico de superfície de resposta obtido entre as concentrações de HNO ₃ , H ₂ O ₂ e a resposta múltipla do planejamento Doehlert na decomposição de uma amostra comercial de massa de modelar.....	60
Figura 2.3. Gráfico de regressão linear para análise do CRM de tecido de Ostra (NIST 1566B): As, Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, V e Zn.....	68
Figura 2.4. Gráfico de regressão linear para análise do CRM de Farinha de arroz (NIST 1568B): As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Se e Zn.....	69
Figura 2.5. Gráfico de regressão linear para análise do CRM de Folha de pessegueiro (NIST 1547): Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sr, V e Zn.....	69
Figura 2.6. Gráfico de regressão linear para análise do CRM de Folha de tomateiro (NIST 1573a): Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Sb e Zn.....	70
Figura 3.1. Gráficos tridimensionais para a PC1 x PC2 x PC3 (a) para os elementos químicos determinados nas massas de modelar e (b) para as amostras de massas de modelar.....	111
Figura 3.2. Dendograma obtido para as amostras de massas de modelar através do método de ligação interpontos usando o método Ward's e o cálculo da distância Euclidiana.....	113
Figura 4.1. Esquema do sistema automatizado MSFIA-HG-AFS utilizado para a determinação da concentração total e biodisponível de As e Sb em amostras de tintas infantis do tipo guache/têmpera.....	125
Figura 4.2. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento Doehlert usado para a otimização dos parâmetros de geração de hidreto na determinação de As e Sb usando o sistema MSFIA-HG-AFS.....	132
Figura 4.3. Gráfico de contorno obtido para as variáveis através das concentrações das soluções de NaBH ₄ e KI empregando o planejamento Doehlert para a determinação de As e Sb.....	133
Figura 4.4. Gráfico de contorno obtido para as variáveis através das concentrações das soluções de NaBH ₄ e HCl empregando o planejamento Doehlert para a determinação de As e Sb.....	134

Figura 4.5. Gráfico de contorno obtido para as variáveis através das concentrações das soluções de KI e HCl empregando o planejamento Doehlert para a determinação de As e Sb.....	134
Figura 4.6. Box plot mostrando a variação das concentrações de As e Sb em tintas para pinturas infantil (n=20). As caixas estendem-se do 25 ao 75% de percentagem, os quadrados no topo da barra são as médias, as barras de erro representam as observações mínimas e máximas em um intervalo de 95%, os círculos e as estrelas representam os outliers para As e Sb, respectivamente.....	142
Figura 5.1. Carro de fórmula 1 (amarelo, laranja e verde).....	149
Figura 5.2. Labirinto (rosa, azul, amarelo e lilás).....	149
Figura 5.3. Pistola (amarelo, azul, laranja e verde).....	149
Figura 5.4. Clarinete (azul, laranja, verde e rosa).....	149
Figura 5.5. Gráfico de Pareto obtido para o Planejamento Doehlert.....	155
Figura 5.6. Gráfico de contorno obtido para as variáveis através das concentrações de HNO ₃ e H ₂ O ₂ empregando o planejamento Doehlert.....	156
Figura A1. Concentração de alumínio nas amostras de massas de modelar infantil.....	176
Figura A2. Concentração de arsênio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado INMETRO – 25 mg kg ⁻¹).....	176
Figura A3. Concentração de bário nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 1500 mg kg ⁻¹).....	177
Figura A4. Concentração de cádmio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado INMETRO – 50 mg kg ⁻¹ , limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 1,3 mg kg ⁻¹ , Limite legislado pela USEPA – 75 mg kg ⁻¹).....	177
Figura A5. Concentração de cobalto nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 10,5 mg kg ⁻¹).....	178
Figura A6. Concentração de cobre nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 622,5 mg kg ⁻¹).....	178
Figura A7. Concentração de cromo nas amostras de massas de modelar infantil.....	179
Figura A8. Concentração de manganês nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 1200 mg kg ⁻¹).....	179
Figura A9. Concentração de níquel nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 75 mg kg ⁻¹).....	180
Figura A10. Concentração de chumbo nas amostras de massas de modelar infantil (Limite legislado INMETRO – 90 mg kg ⁻¹ , Limite legislado pela USEPA – 90 mg kg ⁻¹)....	180

Figura A11. Concentração de antimônio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado INMETRO – 60 mg kg ⁻¹ , limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 45 mg kg ⁻¹).....	181
Figura A12. Concentração de selênio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado INMETRO – 500 mg kg ⁻¹ , limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 37,5 mg kg ⁻¹).....	181
Figura A13. Concentração de estrôncio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 4500 mg kg ⁻¹).....	182
Figura A14. Concentração de zinco nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 3750 mg kg ⁻¹).....	182
Figura A15. Concentrações de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P e S para todas as amostras de massa de modelar (n=115) por ICP OES. Caixas se estendem de 25 a 75% de percentagem, as barras horizontais dentro das caixas representam a mediana, as barras são as observações mínimas e máximas, e os outliers são representados como losangos.....	183
Figura A16. Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn para amostras de massa de modelar (n=115) por ICP MS. Caixas se estendem de 25 a 75% de percentagem, as barras horizontais dentro das caixas representam a mediana, as barras são as observações mínimas e máximas, e os outliers são representados como losangos.....	183
Figura A17. Concentrações biodisponíveis de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P e S, para 37 amostras de massa de modelar por ICP OES. As caixas se estendem de 25 a 75% de percentagem, as barras horizontais dentro das caixas representam a mediana, as barras são as observações mínimas e máximas, e os outliers são representados como losangos.....	184
Figura A18. Concentrações biodisponíveis de As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn para 37 amostras de massa de modelar por ICP MS. Caixas se estendem de 25 a 75% de percentagem, as barras horizontais dentro das caixas representam a mediana, as barras são as observações mínimas e máximas, e os outliers são representados como losangos.....	184

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

AAS – Espectrometria de absorção atômica (do inglês: *Atomic absorption spectrometry*).

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AFS – Espectrometria de Fluorescência Atômica (do inglês: *Atomic Fluorescence Spectrometry*).

ANOVA – Análise de Variância (do inglês: *Analysis of Variance*).

BEC – Concentração equivalente ao sinal de fundo (do inglês: *Background equivalent concentration*).

BW – Peso médio infantil (do inglês: *Body Weight*).

CDI – Ingestão diária química (do inglês: *Chemical daily intake*).

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (do inglês: *Gas chromatography coupled mass spectrometer*).

CPSC – Comissão de Segurança de Produtos de Consumo (do inglês: *Consumer Product Safety Commission*).

CV-AAS – Espectrometria de absorção atômica com vapor frio (do inglês: *Cold vapor atomic absorption spectrometry*).

CVG-AFS – Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (do inglês: *Cold vapor generation-atomic fluorescence spectrometry*).

Decon – Delegacia Estadual de Repressão a Crimes Contra o Consumidor.

EPA – Agência de Proteção Ambiental (do inglês: *Environmental Protection Agency*).

EUA – Estados Unidos da América.

FAAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês: *Flame atomic absorption spectrometry*).

FIA – Análise por injeção em fluxo (do inglês: *Flow injection analysis*).

GF AAS – Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (do inglês: *Graphite furnace atomic absorption spectrometry*).

GSL – Sepador gás-líquido (do inglês: *Gas-liquid separator*).

HC – Bobina de carga. (do inglês: *Holding coil*).

HCA – Análise de Agrupamento Hierárquico (do inglês: *Hierarchical Cluster Analysis*).

HG – Geração de hidretos (do inglês: *Hidryde Generation*).

HG-AFS – Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (do inglês: *Hydride generation atomic fluorescence spectrometry*).

HI – Índice de perigo (do inglês: *Hazard index*).

IBAMETRO – Instituto Baiano de Metrologia e Qualidade.

ICP – Plasma acoplado indutivamente (do inglês: *Inductively coupled plasma*).

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (do inglês: *Inductively coupled plasma mass spectrometry*).

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês: *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*).

INAA – Análise por ativação com nêutrons instrumental (do inglês: *Instrumental Neutron Activation Analysis*).

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.

IPEM – Instituto de Pesos e Medidas.

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*).

LIBS – Espectrometria de emissão em plasma induzido por laser (do inglês: *Laser induced breakdown spectroscopy*).

LoD – Limite de detection (do inglês: *Limit of detection*).

LoQ – Limite de quantificação (do inglês: *Limit of quantification*).

MCFIA – Análise de injeção em fluxo multicomutado (do inglês: *Multicommutated flow injection analysis*).

CRM – Material de referência certificado (do inglês: *Certified reference material*).

MSFIA – Análise por injeção em fluxo multiseringa (do inglês: *Multisyringe flow injection analysis*).

MSFIA – HG – AFS - Análise por injeção em fluxo multiseringa acoplada à espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (do inglês: *Multisyringe flow injection analysis hydride generation atomic fluorescence spectrometry*).

NM – Norma do Mercado comum do Sul (Mercosul).

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês: *National Institute of Standards and Technology*).

PC – Componente principal (do inglês: *Principal Component*).

PCA – Análise de componentes principais (do inglês: *Principal Component Analysis*).

PEAD – Polietileno de alta densidade.

PEBD – Polietileno de baixa densidade.

PROCON – Programa de Proteção e Defesa do Consumidor.

Q_{bio} – Fração biodisponível (do inglês: *Bioavailability Quantity*).

RFD – Valores de referência diário encontrado (do inglês: *Reference found daily*).

RM – Resposta Múltipla (do inglês: *Multiple Response - MR*).

RSD – Desvio padrão relativo (do inglês: *relative standard deviation*).

SBR – Razão sinal-ruído (do inglês: *signal-to-background ratio*).

SIA – Análise por injeção sequencial (do inglês: *Sequential injection analysis*).

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês: *United States Environmental Protection Agency*).

XRFS – Espectrometria de fluorescência de raios X (do inglês: *X-ray reflection Fluorescence Spectrometry*).

SUMÁRIO

Agradecimentos	
Resumo	
Abstract	
Lista de Tabelas	
Lista de Figuras	
Lista de Siglas, Abreviaturas e Acrônimos	
INTRODUÇÃO	28
CAPÍTULO 1. REVISÃO DA LITERATURA	31
1.1. BRINQUEDOS USADOS NO LAZER INFANTIL.....	31
1.2. LEGISLAÇÕES – CONTROLE DA QUALIDADE.....	33
1.3. APREENSÃO DE PRODUTOS PARA LAZER INFANTIL.....	35
1.4. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA.....	38
1.4.1. DECOMPOSIÇÃO ÁCIDA EM SISTEMA FECHADO.....	39
1.4.2. DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE BRINQUEDOS.....	40
1.5. TÉCNICAS BASEADAS EM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP).....	41
1.6. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETOS E ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO MULTISERINGAS.....	43
1.7. BIODISPONIBILIDADE E BIOACESSIBILIDADE.....	44
1.8. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	45
1.9. ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS.....	47
1.10. OBJETIVOS.....	49
CAPÍTULO 2. OTIMIZAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM MASSAS DE MODELAR INFANTIL USANDO MÉTODOS BASEADOS EM ICP	50
2.1. INTRODUÇÃO.....	50
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	51
2.3. EXPERIMENTAL.....	52

2.3.1. Instrumentação.....	52
2.3.2. Materiais, reagentes e soluções.....	54
2.3.3. Preparo das amostras de massa de modelar.....	55
2.3.4. Controle de Qualidade.....	56
2.3.5. Otimização das condições experimentais.....	56
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
2.4.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS.....	57
2.4.2. PARÂMETROS DE DESEMPENHO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS PROPOSTOS.....	62
2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72
CAPÍTULO 3. DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALOIDES EM MASSAS DE MODELAR INFANTIL USANDO MÉTODOS BASEADOS EM ICP, APÓS A LIXIVIAÇÃO EM FASE GÁSTRICA E SALIVA SIMULADA.....	73
3.1. INTRODUÇÃO.....	73
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	74
3.3. EXPERIMENTAL.....	75
3.3.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	75
3.3.2. MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES.....	75
3.3.3. PREPARO DAS AMOSTRAS DE MASSAS DE MODELAR.....	76
3.3.4. BIODISPONIBILIDADE (LIXIVIAÇÃO) DE METAIS E METALOIDES USANDO SIMULAÇÃO EM FASE GÁSTRICA COM HCl.....	77
3.3.5. BIODISPONIBILIDADE (LIXIVIAÇÃO) DE METAIS E METALOIDES USANDO SIMULAÇÃO DA SALIVA COM NaCl.....	78
3.3.6. ESTUDO DE AVALIAÇÃO DE RISCO.....	78
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
3.4.1. PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	82
3.4.2. CONTROLE DE QUALIDADE.....	84
3.4.3. APLICAÇÃO ANALÍTICA.....	88
3.4.3.1. Concentração total dos elementos em massas de modelar.....	88
3.4.4. ESTUDO DA BIODISPONIBILIDADE.....	100
3.4.4.1. Elementos biodisponíveis em massa de modelar com simulação na fase gástrica em concentração de 0,07 mol L ⁻¹ de HCl e simulação da saliva com NaCl.....	100

3.4.5. AVALIAÇÃO DE RISCO NA MASSA DE MODELAR	108
3.4.6. ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS	109
3.4.6.1. Análise de Componentes principais	109
3.4.6.2. Análise de agrupamento hierárquico.....	112
3.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
CAPÍTULO 4. DETERMINAÇÃO DE As E Sb EM TINTAS INFANTIS USANDO O SISTEMA MSFIA E DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETOS.....	116
4.1. INTRODUÇÃO.....	116
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	119
4.3. EXPERIMENTAL.....	120
4.3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	120
4.3.2. COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	121
4.3.2.1. Coleta das amostras e determinação das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb	121
4.3.2.2. Estudo da avaliação de risco.....	123
4.3.3. SISTEMA MSFIA ACOPLADO À DETECÇÃO POR HG-AFS.....	124
4.3.4. PROCEDIMENTO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE AS E SB UTILIZANDO O SISTEMA MSFIA-HG-AFS.....	127
4.4. CONTROLE DE QUALIDADE.....	129
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	130
4.5.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE AS E SB USANDO MSFIA-HG-AFS	130
4.5.2. PARÂMETROS DE DESEMPENHO DO MÉTODO ANALÍTICO	137
4.5.2.1. Limite de detecção e de quantificação	137
4.5.2.2. Exatidão e Precisão.....	137
4.5.3. APLICAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO EM TINTAS INFANTIS DO TIPO GUACHE/ TÊMPERAS	140
4.5.3.1. Determinação da concentração total de As e Sb em amostras de tintas infantis.....	140
4.5.3.2. Determinação das concentrações biodisponíveis de arsênio e antimônio em tintas infantis do tipo guache/têmperas	143

4.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	145
CAPÍTULO 5. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE UM PROCEDIMENTO DE PREPARO DE AMOSTRA DE BRINQUEDOS PLÁSTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO POR ICP OES E MSFIA-HG-AFS.....	146
5.1. INTRODUÇÃO.....	146
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	128
5.3. EXPERIMENTAL.....	147
5.3.1. INSTRUMENTAÇÃO	147
5.3.2. MATERIAIS E REAGENTES	149
5.3.3. AMOSTRAS DE BRINQUEDOS E CONTROLE DE QUALIDADE	149
5.3.4. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS DE BRINQUEDOS PLÁSTICOS.....	151
5.3.5. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	152
5.3.6. PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA O SISTEMA MSFIA-HG-AFS.....	153
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	154
5.4.1. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE DIGESTÃO PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO E POTENCIALMENTE TÓXICOS EM BRINQUEDOS PLÁSTICOS USANDO MSFIA-HG-AFS E ICPOES.....	154
5.4.2. PARAMÊTROS DE DESEMPENHO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS POR ICP OES E MSFIA-HG-AFS.....	158
5.5. APLICAÇÃO ANALÍTICA.....	161
5.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	164
CONCLUSÕES.....	165
PERSPECTIVAS DE TRABALHOS.....	167
APÊNDICE.....	168
REFERÊNCIAS.....	185

Introdução

A segurança dos brinquedos e objetos utilizados para o lazer infantil se tornou uma preocupação pública devido à crescente comercialização de brinquedos contaminados com substâncias e elementos tóxicos prejudiciais a saúde. Esta situação levou a uma conscientização da população sobre a prevenção dos riscos e proteção da saúde em todo o mundo. Na literatura, há artigos de revisão que abordam as necessidades de pesquisas voltadas para a determinação da concentração total, bem como da concentração biodisponível de elementos potencialmente tóxicos presentes na composição dos brinquedos, como os trabalhos publicados por [Guney e Zagury \(2012\)](#) e [Njati e Maguta \(2019\)](#), sendo o foco deste último a determinação para o chumbo, elemento presente em todas as normas e legislações referentes a brinquedos. Os trabalhos relataram resultados obtidos em diversos estudos e forneceram informações acerca das implicações que elementos tóxicos causam à saúde.

Sendo assim, métodos analíticos eficazes e confiáveis são necessários para a rápida identificação de elementos potencialmente tóxicos e nocivos à saúde das crianças, em brinquedos e objetos usados para o lazer infantil, com o intuito de garantir a segurança destas e fornecer brinquedos cada vez mais confiáveis. Para isto, técnicas analíticas específicas para a determinação de constituintes inorgânicos que apresentam precisão, exatidão, sensibilidade e seletividade têm sido empregadas, tais como a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF-AAS), espectrometria de fluorescência de raios-X (XRFS) e a espectrometria de emissão em plasma induzido por laser (LIBS), com o objetivo de determinar as concentrações dos diferentes elementos ([Guney e Zagury., 2014](#); [Cui et al., 2015](#); [Hillyer et al., 2014](#); [Rebelo et al., 2015](#); [Oyeyiola et al., 2017](#); [Zini et al., 2009](#); [Godoi et al., 2009](#)).

Para auxiliar na otimização do preparo de amostras, técnicas de planejamento de experimentos envolvendo planejamentos fatoriais completos e matriz Doehlert têm sido usados com a finalidade da redução de experimentos e quantidade de reagentes quando comparados aos métodos univariados ([Godoi et al., 2009](#)). Além dessas ferramentas quimiométricas, existem ainda as estratégias que permitem avaliar tendências ou

similaridades através da análise multivariada de dados, como análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA), que são utilizadas no controle de qualidade e na avaliação qualitativa e quantitativa de parâmetros químicos (Granato *et al.*, 2018; Esteki *et al.*, 2018; Porízka *et al.*, 2018).

A informação das concentrações totais dos elementos químicos, embora significativa, não fornece uma indicação das concentrações disponíveis, ou seja, não é suficiente para avaliar o risco que a ingestão ou contato com os brinquedos podem causar às crianças. Logo, faz-se necessária a determinação das concentrações biodisponíveis dos constituintes inorgânicos na composição dos brinquedos, pois através dessa análise será definida a fração que determinado elemento químico será absorvido pelo organismo e alcançará a circulação sanguínea tornando-se disponível para as funções fisiológicas. (Dong *et al.*, 2016; Cozzolino, 2016).

Assim, a presente Tese de Doutorado foi elaborada em cinco capítulos. No primeiro, será mostrada toda a parte de revisão das informações obtidas nas bases de dados, com a finalidade do levantamento de informações e resultados obtidos pelos trabalhos científicos sobre a determinação de constituintes inorgânicos em brinquedos e objetos de uso para lazer infantil. Estes voltados para o desenvolvimento de métodos analíticos, determinação das concentrações totais e biodisponíveis e dos valores máximos permitidos pelas agências reguladoras brasileiras e de outros países, como a americana e a europeia.

No segundo capítulo, através da utilização do planejamento Doehlert e detecção por meio das técnicas com plasma acoplado indutivamente (ICP) foram otimizados métodos analíticos para a determinação de vinte e dois elementos químicos presentes em massas de modelar infantil. No terceiro capítulo, são apresentados os resultados das concentrações totais e biodisponíveis com simulação da fase gástrica e da saliva dos vinte e dois elementos químicos determinados nas amostras de massas de modelar infantil. Neste capítulo também serão abordados os resultados aplicando a análise multivariada de dados para avaliar tendências e similaridades entre as amostras de diferentes marcas de massas de modelar.

No quarto capítulo foram realizadas as determinações das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb em tintas do tipo guache/têmperas para uso infantil após a otimização das condições de geração dos hidretos através do planejamento Doehlert e da análise por injeção em fluxo multiseringa acoplada à espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (MSFIA-HG-AFS). Este trabalho foi desenvolvido

durante um estágio de doutorado sanduíche na Universidade das Ilhas Baleares (UIB), em Palma de Mallorca, Espanha, sob a supervisão do Prof. Dr. Víctor Martín Cerdà.

O quinto capítulo descreveu a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb após a otimização das condições de decomposição das amostras de brinquedos plásticos empregando o planejamento Doehlert e determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e por MSFIA-HG-AFS. Este trabalho também foi desenvolvido durante um estágio de doutorado sanduíche na UIB, em Palma de Mallorca, Espanha.

Por fim, conclusões relevantes obtidas por esta Tese de Doutorado são descritas, com a finalidade de abordar a importância dos três trabalhos desenvolvidos para análise de brinquedos infantis usando técnicas espectroanalíticas. Além das perspectivas de trabalhos que potencialmente podem ser derivados deste trabalho científico.

Capítulo 1. Revisão da literatura

1.1. Brinquedos usados no lazer infantil

Brinquedos são pequenas representações de coisas familiares, como animais, pessoas e objetos que as crianças usam para seu lazer. O contato com os brinquedos é de fundamental importância para o processo de desenvolvimento físico e psicológico da criança, uma vez que brincar é uma parte essencial na evolução infantil, pois oferece oportunidade de socialização e conhecimento a respeito do seu mundo e de como lidar com o mesmo (Brasil^b, 2016; Brasil^c, 2002; Rebelo *et al.*, 2015; Diretiva 2009/48/CE., 2016; Oyeyiola *et al.*, 2017).

Muitos brinquedos têm apresentado mudanças na composição, na estrutura e no design porque as crianças passaram a usá-los por um intervalo de tempo maior, além de que com o passar do tempo, estes começaram a ganhar diferentes características, proporcionando um aumento da imaginação infantil, criando ambientes mais inovadores e educacionais (Yilmaz., 2016).

Os brinquedos são feitos de uma variedade de materiais, tais como: madeira, metais, tecidos, tintas, plásticos e ainda aqueles feitos de cloreto de polivinila (PVC) que são os mais comuns (Oyeyiola *et al.*, 2017; Njati e Maguta., 2019). De acordo com a Portaria nº 563/2016 do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), os brinquedos são definidos e separados por tipo para a sua comercialização, como exemplos temos: os acessórios de moda e joias de fantasias, animais de borracha, balões metalizados e bexigas de látex (bolas de festa), bambolê, barracas, casas ou cabanas, bolas, brinquedos que soltam bolas de sabão, boliches, jogos de argolas, bolsas de brinquedo, bonecos, animais com movimento vai e vem, bichinhos de primeira idade e bonecos interativos para vídeo game (Brasil^b, 2016).

Ainda neste contexto, temos os brinquedos aquáticos e de flutuação, de pelúcia ou tecido, os animais que giram, animais mecânicos, de balanço, construção com peças, de habilidade, de mesa e de chão, com projétil com energia armazenada e sem energia armazenada, de puxar, impulsionar e empurrar, brinquedos e objetos transformáveis, inflável portátil, os operados com pilhas (bateria) e os que simulam profissões. Há ainda aqueles para areia, para o banho, caixas de encaixe de formas e cores, caixas de música

para primeira idade, carimbos para brincadeira, carrinhos, casa de bonecas, chocalho, chupetas de brinquedo, fantoches ou marionetes de mão ou de dedo, instrumentos de sopros para festas, instrumentos musicais manuais de brinquedo, ioiô, maquiagem de boneca, massa de modelar, miniaturas de figuras simples, mordedor, petecas, pistolas d'água, tatuagens temporárias e quebra-cabeças (Brasil^b, 2016).

Estes brinquedos supracitados, são alguns dos tipos de produtos que nas legislações são disponibilizados valores de concentrações máximas permitidas para elementos potencialmente tóxicos. São produtos que devem apresentar resistência mecânica, ou seja, estabilidade necessária para resistir às pressões em que são submetidos durante a utilização. Devem ser fabricados com propriedades químicas compatíveis com o que regem os órgãos, de modo a não possuir riscos no uso e nem inflamabilidade (USEPA., 2005; CPSC., 2015).

A grande maioria dos brinquedos é fabricado com diversos tipos de produtos e materiais, nos quais o mais comum de se encontrar são à base de PVC, um tipo de polímero que é usado em produtos infantis para melhorar a estabilidade, suavidade, brilho e flexibilidade tornando-os mais atrativos para as crianças. Os brinquedos fabricados com PVC mais comuns são aqueles usados durante o banho, os usados para apertar e os de uso oral como os mordedores. Esses brinquedos durante sua fabricação requerem a adição de estabilizadores de metal porque contém cloro em sua composição, este quando não estabilizado pode degradar o produto formando ácido clorídrico (HCl) com o hidrogênio livre. Este ácido formado enfraquece completamente a superfície do PVC e eventualmente provoca a lixiviação de elementos químicos e substâncias tóxicas na superfície do plástico, que quando ingeridos/inalados tornam-se disponíveis na corrente sanguínea (Oyeyiola *et al.*, 2017; Njati e Maguta., 2019).

Na produção dos brinquedos, muitas vezes são aplicados também aditivos orgânicos e inorgânicos, tais como os pigmentos para dar coloração desejada ao material, os retardadores para que ocorra a redução da inflamabilidade, estabilizantes (Ba, Cd, Pb, Sn e Zn) para evitar a decomposição por aquecimento ou por raios ultravioleta solares, plastificantes para o aumento da flexibilidade, lubrificantes para a redução da viscosidade e de enchimentos, e os espumantes (Godoi *et al.*, 2009; Duarte *et al.*, 2010; Ionas *et al.*, 2014; Berto *et al.*, 2017).

Estes aditivos são adicionados com a finalidade de provocar mudanças de algumas propriedades, proporcionando vantagens e melhorias na estética, facilitando assim o processamento e garantindo novas características aos produtos, atendendo aos requisitos de estabilidade mecânica e inflamabilidade exigidos pelas legislações (Godoi *et al.*, 2009; Duarte *et al.*, 2010; Ionas *et al.*, 2014; Berto *et al.*, 2017).

Na indústria, muitos materiais ganham destaque em produção devido ao seu baixo custo e facilidade de fabricação, gerando assim um avanço do setor de tecnologia bem como altas quantidades de resíduos. Os termoplásticos, conhecidos como sendo os resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos de televisores, computadores e telefones celulares, são os mais usados para a produção de brinquedos, pois são produtos de fácil obtenção (Dimitrakakis *et al.*, 2009; Duarte *et al.*, 2010; Pérez-Belis *et al.*, 2013; Ionas *et al.*, 2014; Al-Natsheh *et al.*, 2015; Berto *et al.*, 2017).

1.2. Legislações – Controle da qualidade

Devido à crescente produção e inovação dos brinquedos no mercado nacional e mundial, tornou-se necessária a investigação da sua composição química, uma vez que o uso de diversos compostos químicos, aditivos e materiais para conferir novas propriedades e aplicações na fabricação dos brinquedos proporciona a presença de inúmeras substâncias e elementos potencialmente tóxicos (Cadore *et al.*, 2008). Assim, foram criadas por vários países algumas diretrizes com as exigências obrigatórias de segurança para produção e comercialização dos brinquedos, como proteção do consumidor contra os perigos decorrentes da presença de substâncias tóxicas (Brasil^c, 2002; USEPA, 2005; CPSC, 2015; Brasil^b, 2016; Directiva 2009/48/CE, 2016).

O INMETRO é o órgão brasileiro que estabelece as diretrizes e critérios para a atividade de avaliação da conformidade dos brinquedos produzidos e comercializados no país. Nos Estados Unidos da América (EUA), o órgão responsável é a Agência de Proteção Ambiental (EPA) e a Comissão de Segurança de Produtos de Consumo (CPSC), já nos países da União Europeia, os fabricantes de brinquedos devem seguir a Diretiva 2009/48/CE, elaborada pelos serviços competentes da Direção-Geral do Mercado Interno, da Indústria e do Empreendedorismo (Brasil^c, 2002; USEPA, 2005; CPSC, 2015; Brasil^b, 2016; Directiva 2009/48/CE, 2016).

As legislações brasileiras, INMETRO e ABNT, estabelecem valores de concentrações biodisponíveis apenas para As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb e Se, como mostrado na **Tabela 1**. As concentrações biodisponíveis dos elementos traço são calculadas através da **Equação 1**, que usa a concentração analítica biodisponível após a correção analítica, a qual é usada para reduzir o limite de migração para uma margem de segurança razoável, como é estabelecido pela legislação brasileira. Os valores de correção analítica para os elementos são mostrados na **Tabela 1** (Brasil^c, 2002; Brasil^b, 2016).

$$\text{Concentração analítica} = \frac{\text{Concentração analítica} \times \text{Valor de correção analítica}}{100} \quad \text{Eq. 1}$$

em que, a concentração analítica é a concentração biodisponível obtida na análise e o valor de correção analítica é o valor considerado pelo INMETRO e ABNT para calcular as concentrações para avaliação.

Tabela 1. Valores de migração máxima aceitável de elementos no material de brinquedo e valores da correção analítica (Brasil^c, 2002; Brasil^b, 2016).

Elementos	Qualquer material de brinquedo (exceto massa de modelar e tinta para pintar com os dedos) / (mgkg ⁻¹)	Massa de modelar e tinta para pintar com os dedos / (mg kg ⁻¹)	Valores de correção analítica (%)
Antimônio	60	60	60
Arsênio	25	25	60
Bário	1000	250	30
Cádmio	75	50	30
Chumbo	90	90	30
Cromo	60	25	30
Mercúrio	60	25	50
Selênio	500	500	60

No entanto, de acordo com a legislação europeia na Diretiva 2009/48/CE, os valores de migração máxima são estabelecidos para Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr e Zn, como mostrados na **Tabela 2** (Directiva 2009/48/CE., 2016).

Tabela 2. Valores de migração máxima aceitável de elementos no material de brinquedo (Directiva 2009/48/CE., 2016).

Elemento	Material de brinquedo seco, quebradiço, em pó ou maleável. (mg kg ⁻¹)	Material de brinquedo líquido ou viscoso (mg kg ⁻¹)	Material de brinquedo raspado (mg kg ⁻¹)
Alumínio	5625	1406	70000
Antimônio	45	11,3	560
Arsênio	3,8	0,9	47
Bário	1500	375	18750
Boro	1200	300	15000
Cádmio	1,3	0,3	17
Cromo (III)	37,5	9,4	460
Cromo (VI)	0,02	0,005	0,2
Cobalto	10,5	2,6	130
Cobre	622,5	156	7700
Chumbo	13,5	3,4	160
Manganês	1200	300	15000
Merúrio	7,5	1,9	94
Níquel	75	18,8	930
Selênio	37,5	9,4	460
Estrôncio	4500	1.125	56000
Estanho	15000	3.750	180000
Zinco	3750	938	46000

Já de acordo com a legislação americana USEPA e CSPC, os valores de migração máxima são estabelecidos somente para Cd e Pb. Para Cd o valor máximo de concentração é de 75 mg kg⁻¹ e para a concentração de Pb é de 90 mg kg⁻¹ (USEPA., 2005). No **Capítulo 3, seção 3.3.6** será discutido mais detalhadamente sobre os limites de migração para elementos presentes em brinquedos.

1.3. Apreensão de produtos para lazer infantil

Com a criação dos órgãos regulamentadores nos países, os quais estabelecem limites para a presença de certos elementos e substâncias na composição dos brinquedos, a fiscalização de brinquedos e estabelecimentos com suspeita de comercialização de produtos infantis sem o certificado de qualidade e de mercadorias estrangeiras que ingressam de forma ilícita, configurando suspeitas, aumentou

significativamente em todos os países ([Brasil^c, 2002](#); [USEPA, 2005](#); [CPSC, 2015](#); [Brasil^b, 2016](#); [Diretiva 2009/48/CE, 2016](#)).

No Brasil, as operações de apreensão de produtos são realizadas pela Receita Federal junto ao INMETRO ou até mesmo pelas polícias civil ou federal, com o intuito de retirar de circulação brinquedos que possam causar danos à saúde das crianças, bem como conscientizar a população para a importância de se adquirir produtos que atendam às normas técnicas.

Em outubro de 2006, a Receita Federal apreendeu em Santa Catarina R\$ 591.142,00 em brinquedos irregulares provenientes da China, um total de 2 milhões de unidades. Durante a fiscalização, ficou constatado que as mercadorias tinham etiquetas do INMETRO com certificado de outra empresa, sendo estes irregulares para comercialização ([Brasil^d, 2006](#)).

Em agosto de 2008, a Receita Federal registrou um aumento de 137% em apreensões de brinquedos em Foz do Iguaçu em relação a agosto de 2007([Brasil^e, 2008](#)). Já em agosto de 2010, a apreensão de brinquedos em Foz do Iguaçu cresceu 24% em relação ao mesmo período de 2009, totalizando mais de US\$ 1,1 milhão em mercadorias apreendidas ([Brasil^f, 2010](#)).

Em maio de 2012, a operação “bagagem regular”, realizada na Rodoviária de Taubaté (SP), apreendeu 20 volumes de mercadorias contendo dentre outros artigos, brinquedos. Ainda em 2012, cinco ônibus e três automóveis, com mercadorias importadas de forma irregular, foram apreendidos em Foz do Iguaçu, nas quais a maioria eram brinquedos ([Brasil^g, 2012](#)).

Em dezembro de 2015, um milhão de brinquedos falsificados foram apreendidos no Mercado de Madureira (RJ), com o intuito de proteger consumidores de produtos ilegais, pois estes são artigos falsificados, de baixa qualidade, eficiência, durabilidade, garantia, e que põem em risco a saúde e a segurança dos usuários ([Brasil^h, 2015](#)).

Em setembro de 2016, centenas de produtos infantis irregulares foram apreendidos pelo Instituto de Pesos e Medidas de Pernambuco (IPEM), por falta de conformidade com as normas de segurança e ausência do selo do INMETRO ([Brasilⁱ, 2016](#)). Em Salvador (BA), algumas lojas passaram por fiscalização, nas quais um total de 600 brinquedos também irregulares foram apreendidos pelo Instituto Baiano de Metrologia e Qualidade (IBAMETRO), órgão delegado do INMETRO na Bahia. Um total de 211 estabelecimentos foram fiscalizados, sendo que a quantidade de brinquedos apreendidos em 2016 foi 45% maior que em 2015, onde foi apreendido um total de 428 unidades([Brasil^j, 2016](#)).

Em Maio de 2017 três caminhões carregados de brinquedos pertencentes a um estabelecimento comercial de Belo Horizonte (MG) foram apreendidos pela Receita Federal devido à entrada irregular no país e a ausência do selo do INMETRO em todos eles ([Brasil^l, 2017](#)).

Em Junho de 2017, a polícia civil apreendeu quatro mil produtos infantis no centro de Fortaleza (CE). O valor dos produtos apreendidos chegou a R\$ 100 mil reais, sendo oriundos de produtos considerados de baixa qualidade e que proporcionam perigo para as crianças ([Brasil^m, 2017](#)). Ainda em 2017, foi apreendida pela Receita Federal em Paranaguá no litoral do Paraná (PR), uma carga de 13 contêineres onde continham brinquedos com 40 vezes mais Pb que o permitido pela legislação do INMETRO. Em um dos brinquedos apreendidos, o resultado para a concentração de Pb foi de 4.033 mg kg⁻¹, sendo o limite máximo recomendado pelo INMETRO, de 90 mg kg⁻¹ ([Brasilⁿ, 2017](#)).

Em Setembro de 2017, em São Paulo o Instituto de Pesos e Medidas (IPEM) apreendeu 40 mil brinquedos irregulares na galeria Pagé, no centro de São Paulo, onde os brinquedos apreendidos estavam sem notas fiscais e fora do padrão de segurança exigido pela legislação do INMETRO ([Brasil^o, 2017](#)).

Em Outubro de 2017 em Aracaju (SE), foram apreendidos pela Coordenadoria Estadual de Defesa do Consumidor (PROCON), mais de três mil brinquedos com baixa qualidade e com selos do INMETRO falsificados ([Brasil^p, 2017](#)).

Em Outubro de 2018 a Receita Federal (RF) apreendeu mais de três toneladas de brinquedos na fronteira do Brasil com a Bolívia, os brinquedos não apresentavam o certificado do INMETRO ([Brasil^q, 2018](#)). Cerca de 30 mil brinquedos falsificados foram apreendidos pela Delegacia Estadual de Repressão a Crimes contra o Consumidor do Estado de Goiás (Decon) em Goiânia ([Brasil^f, 2018](#)).

Em Março de 2019, depois de dois meses de investigação, a Receita em conjunto com a prefeitura de São Paulo (SP) apreendeu cerca de R\$ 10 milhões em brinquedos piratas na região do comércio popular da Rua 25 de Março ([Brasil^s, 2019](#)).

Em Abril de 2019, foram apreendidas cerca de 200 toneladas de brinquedos falsificados no Brás em São Paulo (SP) ([Brasil^t, 2019](#)).

Em Outubro de 2019 em São Paulo (SP), foram apreendidos cerca de mil brinquedos pelo IpeM, o qual identificou irregularidades nos objetos para o lazer infantil ([Brasil^u, 2019](#)). Ainda em outubro de 2019, a polícia civil apreendeu uma tonelada de brinquedos falsificados ou fora das normas de segurança em estabelecimentos do

comércio popular de São Paulo, muitos brinquedos apreendidos não apresentavam identificação, podendo ser tóxicos (Brasil^y, 2019).

Em Abril de 2020 em Dom Eliseu, Sudeste do Pará, foram apreendidos mais de 21 mil brinquedos sem nota fiscal, os quais em sua maioria eram brinquedos chineses, entre kits e bonecos (Brasil^x, 2020).

A maioria dos brinquedos apreendidos são destruídos e incinerados, uma vez que não podem ser doados, pois são altamente tóxicos. Aqueles que são apreendidos, mas contém o certificado original do INMETRO são leiloados ou doados.

As diversas operações formadas para apreensões de brinquedos no Brasil, mostram que a pirataria e o comércio ilegal de brinquedos aumentam a cada ano. No entanto, todos perdem com a pirataria, o consumidor, pois adquire produtos de qualidade duvidosa e com riscos para as crianças; a indústria, que deixa de vender e reduz seus investimentos e empregos; e o governo, que arrecada menos. A pirataria somente trás benefícios para o crime organizado. Assim, fica evidenciado que a criação de órgãos de fiscalização é de suma importância, uma vez que inúmeros brinquedos que seriam comercializados foram apreendidos e retirados antes de serem adquiridos e manuseados por crianças, evitando a ocorrência de acidentes e a intoxicação por elementos tóxicos e substâncias proibidas pela legislação (Brasil^c, 2002; Brasil^b, 2016).

1.4. Métodos de preparo de amostra

Muitas das técnicas espectroanalíticas usadas para a quantificação de elementos químicos requerem que a amostra esteja na sua forma líquida e isenta de matéria orgânica para introdução nos espectrômetros, logo, a determinação de constituintes inorgânicos nas amostras requer estratégias analíticas para um preparo eficiente como etapa que antecede a sua quantificação, esta etapa envolve a preparação para solubilizar e/ou decompor as amostras. (Cui *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2016; Oyeyiola *et al.*, 2017; Krug., 2008).

Quando se decompõe uma amostra, é possível que haja a obtenção de soluções límpidas que podem ou não ser compatíveis com os métodos analíticos de determinação selecionados. Em alguns casos, o analito pode estar na forma de um complexo solúvel que não interage com um reagente, interferindo na determinação. Esse tipo de caso ocorre quando se tem composição química da amostra desconhecida, desta forma, é imprescindível que se conheça previamente os procedimentos de decomposição a serem

empregados e suas limitações, bem como a natureza da amostra, a concentração dos analitos, propriedades químicas da amostra e a técnica química a ser empregada (Krug., 2008).

1.4.1. Decomposição ácida em sistema fechado

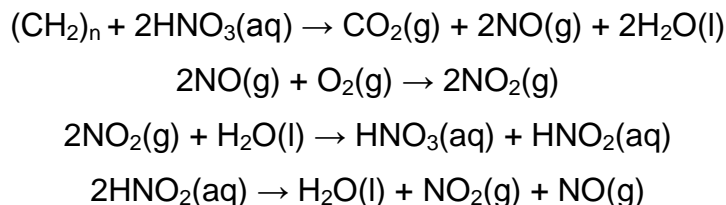
Decomposições de diversas matrizes podem ser feitas a pressão atmosférica, entretanto, as temperaturas alcançadas são, frequentemente, limitadas pela pressão ambiente, isto restringe a temperatura de decomposição para a temperatura de ebulição do solvente ou ácido empregado, aumentando o tempo de decomposição da amostra. Dessa forma, o uso do sistema fechado torna a decomposição da amostra mais rápida (Krug., 2008).

O procedimento usando digestão em frascos fechados tem sido bastante aplicado, pois melhora a eficiência da oxidação, minimiza a contaminação, reduz a perda de elementos voláteis e o tempo de digestão, uma vez que estes procedimentos usando reações em altas temperaturas e pressão podem promover uma redução da concentração de ácido sem alterar a eficiência da decomposição do material (Gonzalez *et al.*, 2009; Bizzi *et al.*, 2011; Barbosa *et al.*, 2015).

Reagentes concentrados ainda são bastante empregados para a digestão de amostras, no entanto, este uso requer a diluição dos digeridos antes da determinação dos analitos, porém, ainda assim gera altos volumes de ácidos no ambiente. Desta forma, o uso de ácidos diluídos no pré-tratamento de amostras vem sendo uma alternativa, principalmente em processos de digestão assistidos por radiação de micro-ondas em sistema pressurizado, com o intuito de melhorar a decomposição das amostras e diminuir o volume de resíduos no ambiente, colaborando com a Química Verde (Nóbrega *et al.*, 2002; Gonzalez *et al.*, 2009).

O uso de soluções diluídas de HNO₃ tem sido eficiente nas condições experimentais de digestão de diferentes amostras, este fato se deve ao gradiente de temperatura dentro dos frascos de reação durante os minutos iniciais da digestão da amostra, devido à presença de uma atmosfera rica em oxigênio dentro do frasco fechado, em função da adição de H₂O₂ ou do próprio O₂ já presente. Assim, o uso da atmosfera de oxigênio em conjunto com HNO₃ diluído leva a uma regeneração do ácido, como mostrado nas **Equações 1.1 a 1.4**, mantendo a eficiência de digestão das amostras e uma concentração residual adequada para introdução instrumental, sem elevadas

diluições, além de contribuir com os princípios da Química Verde. Além do HNO₃, também são geralmente empregados ácidos minerais como o clorídrico (HCl), fluorídrico (HF), perclórico (HClO₄) e sulfúrico (H₂SO₄) concentrados ou diluídos (Castro *et al.*, 2009; Godoi *et al.*, 2009; Bizzi *et al.*, 2011; Guney *et al.*, 2014; Rebelo *et al.*, 2015).



Na literatura, a decomposição de amostras de diversos tipos de brinquedos em sistema fechado usando HNO₃ e H₂O₂ é amplamente empregada (Godoi *et al.*, 2011; Rebelo *et al.*, 2015; Shen *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2018), além de misturas de HNO₃, HCl e HF (Silva *et al.*, 2016), misturas de HNO₃ e HCl também são empregadas para decomposição das amostras de brinquedos (Mateus-García e RamosBonilla., 2014). Contudo, há trabalho empregando decomposição em sistema fechado utilizando apenas HNO₃ concentrado (Hillyer *et al.*, 2014).

1.4.2. Decomposição das amostras de brinquedos

Os brinquedos em sua maioria são fabricados com materiais poliméricos. Desta forma, a determinação de constituintes inorgânicos (metais, metaloides e não metais) neste tipo de matriz, seja ele um elemento tóxico ou potencialmente tóxico, requer um procedimento de pré-tratamento da amostra adequado. (Ozbek *et al.*, 2015; Voss *et al.*, 2017).

A decomposição do material plástico é de fundamental importância para a análise química. No entanto, esta decomposição é extremamente laboriosa, devido à alta resistência e rigidez deste tipo de material o que torna difícil sua decomposição, pois os plásticos são produzidos com polímeros, os quais são formados através de ligações entre cadeias o que os tornam rígidos (Adelantado *et al.*, 1993; Voss *et al.*, 2017).

Uma dissolução eficiente dos materiais poliméricos é normalmente semelhante à de outros materiais. São usados ácidos concentrados e ou diluídos e um agente oxidante auxiliar em sistemas fechados ou abertos. No entanto, se o material do brinquedo for muito hidrofóbico, partículas sólidas sobrenadantes ou sobre a parede do recipiente do

líquido digerido podem aparecer, tornando-se necessário um pré-tratamento adequado das amostras ([Cadore et al., 2008](#); [Voss et al., 2017](#)).

1.5. Técnicas baseadas em plasma acoplado indutivamente (ICP)

Um plasma é um gás ionizado macroscopicamente neutro, ou seja, com o mesmo número de partículas positivas (íons) e partículas negativas (elétrons). O gás geralmente usado para gerar o plasma é o argônio, um elemento químico monoatômico com alta energia de ionização e quimicamente inerte, capaz de absorver energia suficiente de uma fonte externa na forma de um campo para ionizar o gás e sustentar o plasma, que por sua vez transmitirá parte dessa energia para a amostra atomizar, ionizar e excitar. No interior do plasma as temperaturas podem chegar a 10.000K, tornando-o assim uma alternativa altamente sensível e com capacidade para determinações de elementos químicos de difícil quantificação. Em teoria, a maioria dos elementos químicos da tabela periódica podem ser determinados através das técnicas baseadas em ICP, pois o argônio (15,6 eV) tem a capacidade de excitar e ionizar a maioria dos elementos da tabela periódica, uma vez que, não são formados compostos estáveis entre argônio e os analitos. No entanto, deve-se notar, que algumas espécies ionizadas ou excitadas moleculares instáveis podem ser formadas dentro do plasma, como o ArH, mas estas geralmente se dissociam após a excitação ([Montaser & Golightly., 1992](#); [Hill., 2007](#); [Novaes et al., 2016](#)).

Em técnicas nas quais são utilizados plasmas como ICP OES e ICP-MS, a maneira mais comum de introduzir amostras tem sido na forma líquida, pois é nessa forma que a amostra passa junto com uma corrente de gás de alta velocidade através de nebulizadores pneumáticos, no qual ocorre a formação de pequenas gotículas como aerossóis para introdução eficiente da amostra ([Bings et al., 2014](#)). Em ICP OES, a amostra na sua forma líquida é nebulizada formando um aerossol fino que é transportado para o plasma, onde sofrem os processos de dessolvatação, vaporização, dissociação, atomização, ionização, excitação, relaxação e emissão dos átomos e/ou íons. Já no ICP-MS, os analitos após a ionização, passam por lentes de colimação e são transportados para um analisador de massas, o qual, através da aplicação de campos elétricos e magnéticos e com base na razão massa/carga (m/z) distingue os íons e permite que atinja o detector ([Ojeda & Rojas., 2007](#); [Thomas., 2008](#)).

A maioria dos sistemas de introdução de amostras tendem a ser afetados pelos efeitos de matriz, contudo, esse efeito não provoca mudanças nas partículas de aerossol devido a concentração do analito ou a quantidade de sólidos dissolvidos ou ainda através das propriedades físicas da respectiva solução. No entanto, quanto menores as gotículas do aerossol e maior o grau de monodispersão, mais adequado para a introdução de amostras no ICP, uma vez que a eficiência da dessolvatação das gotículas à ionização dos átomos evaporados depende do tamanho da gota (Bings *et al.*, 2014).

Os métodos baseados em ICP, principalmente ICP OES e ICP-MS, são amplamente empregados para a determinação de elementos tóxicos e potencialmente tóxicos em diversos tipos de brinquedos, uma vez que possuem capacidade multielementar, análises rápidas e limites de detecção da ordem de mg L^{-1} para ICP OES, podendo atingir a ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, dependendo do tipo do analito determinado. E para ICP-MS detecções na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (Novaes *et al.*, 2016).

A técnica de ICP OES está entre as técnicas de espectrometria atômica comumente usada, sendo provavelmente a que apresenta menor número de interferências devido à alta temperatura do plasma, a qual ajuda a reduzir interferências químicas. Contudo, existem interferências no ICP OES, conhecidas como interferências espectrais e não espectrais, as quais podem ser detectadas através da análise de padrões de referência, avaliando os erros e os efeitos dos componentes da matriz sobre o sinal analítico. As interferências espectrais pode ocorrer devido à vasta quantidade de linhas atômicas e iônicas presentes para cada elemento químico, estas estão relacionadas a coincidências de estruturas espectrais de fundo com as linhas dos elementos empregadas para as determinações. A correção dessa interferência pode ser realizada através da escolha de uma outra linha analítica para o elemento que sofre a interferência e ainda por simulação de matriz. Já as interferências não espectrais são devido às propriedades físicas das amostras, como a tensão superficial e variações na viscosidade, estão associadas as etapas de nebulização, transporte e efeitos enérgicos no plasma. Esse tipo de interferência pode ser minimizada através da alta temperatura e atmosfera inerte do argônio no plasma, o que ajuda a melhorar a sensibilidade, precisão e exatidão da técnica (Montaser & Golightly.; 1992; Broekaert., 2002; Wiley e Sons., 2016).

Embora o ICP-MS seja uma técnica atraente, processos fundamentais que ocorrem durante a introdução e transporte da amostra para o ICP podem resultar em interferências espectrais e não espectrais.

As interferências espectrais ocorrem quando outro íon é detectado na mesma proporção massa/carga (m/z) que o analito, resultando em maiores contagens e um sinal maior para a razão m/z de interesse. Esse tipo de interferência pode ser minimizada usando estratégias como a seleção de outro isótopo, utilização de equações de correção matemática ou ainda por formas alternativas de introdução de amostras.

As interferências não espectrais, também conhecidas como efeitos de matriz, envolvem supressão ou aprimoramento do sinal do analito, este tipo de interferência pode ocorrer devido ao transporte da amostra, ionização no plasma e extração dos íons, os quais são influenciados pela composição e concentração dos concomitantes da matriz. Este tipo de interferência pode ser minimizada através de uma diluição da amostra, a qual dependerá da concentração dos analitos presentes, pois pode haver uma diluição excessiva das concentrações dos analitos, ou ainda pela escolha de uma técnica de calibração adequada ([Agatemor e Beauchemin., 2011](#)).

1.6. Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos e análise por injeção em fluxo multisingas

Um sistema para a espectrometria de fluorescência atômica (AFS) consiste no transporte do analito para um reservatório de átomos, que pode ser chama, plasma ou forno e neste é excitado pela absorção monocromática da radiação emitida por uma fonte primária. Esta fonte pode ser contínua (lâmpada de xenônio) ou uma fonte de linha (lâmpada de cátodo oco, lâmpada de descarga sem eletrodo ou um laser). A seguir, os elétrons que cercam o átomo absorvem a energia, sendo excitado para um nível de energia mais alto, posteriormente, o elétron retorna rapidamente ao estado fundamental original, e essa transição que ocorre com a perda de energia fornece a radiação de fluorescência, usada para fins analíticos ([Broekaert.; 2002](#); [Ferreira et al., 2019](#)).

A técnica de AFS utiliza propriedades espectroscópicas características de átomos gasosos para a quantificação dos analitos, o que envolve a detecção de emissões de fótons após a excitação de átomos livres em seus estados fundamentais por um feixe de luz de um comprimento de onda específico. Atualmente o principal dispositivo para injeção de amostras na AFS é a geração de vapor químico (CVG-AFS), que oferece excelentes sensibilidades, especialmente no caso de geração de hidretos (HG) para a

introdução de elementos químicos formadores de hidreto, como o As, Bi, Cd, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Zn e Hg (vapor frio) (Zou *et al.*, 2018; Ferreira *et al.*, 2019).

A análise por injeção em fluxo multiseringa (MSFIA) foi descrita pela primeira vez em 1999 por Cerdà e colaboradores com o objetivo de associar as características e vantagens da análise de injeção em fluxo (FIA) com a versatilidade e robustez da análise por injeção sequencial (SIA) e com o uso de válvulas solenóides empregadas nas técnicas de injeção em fluxo com multicomutação (MCFIA). O dispositivo principal de um sistema MSFIA é uma bureta automática, a qual está equipada com quatro seringas que se movem simultaneamente e suas respectivas válvulas solenóides de comutação rápida na parte superior. Estas válvulas solenóides presentes na parte superior de cada seringa direcionam o fluxo de reagente promovendo o retorno dos mesmos para o reservatório quando não são mais utilizados, promovendo a redução no consumo de reagentes e de amostras, devido à injeção ser realizada apenas no momento da análise. O funcionamento deste sistema será explicado mais detalhadamente no **Capítulo 4**, seção 4.3.3. (Cerdà *et al.*, 1999; Leal *et al.*, 2006; Cerdà *et al.*, 2018).

No sistema MSFIA, a bureta utilizada apresenta múltiplas saídas, o que pode proporcionar o acoplamento do MSFIA a diferentes técnicas para determinação, como o AFS, ICP OES, ICP-MS, AAS, cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), dentre outras. Essas combinações proporcionam seletividade, eficiência e rapidez devido à automação, uma vez que os métodos baseados em fluxo são excelentes para automatizar procedimentos analíticos devido à agilidade nas análises e redução no consumo de reagentes e amostras (Cerdà *et al.*, 2018).

Dessa forma, as determinações de elementos químicos em níveis traço exigem o uso de técnicas que permitam a obtenção de baixos limites de detecção. A geração de hidreto (HG) é uma técnica comumente usada para esses tipos de determinações, principalmente quando acoplada à espectrometria de fluorescência atômica (AFS), uma vez que oferece alta sensibilidade (Leal *et al.*, 2004; Ferreira *et al.*, 2019).

1.7. Biodisponibilidade e bioacessibilidade

As definições para biodisponibilidade na literatura são bastante numerosas e ainda não há uma definição verdadeiramente aceita. No entanto, este termo surgiu na Farmacologia com o objetivo de estabelecer a proporção em que determinada substância ativa (medicamento) era absorvida, alcançava a circulação e tornava-se disponível no

local de ação e o motivo pelo qual isto acontecia. A biodisponibilidade, então, podia variar devido à absorção e a extensão do metabolismo da substância, antes de atingir o órgão-alvo (Cozzolino., 2016).

No entanto, com o passar dos anos, esse termo também passou a ser utilizado pelos nutricionistas, uma vez que o conhecimento de que o nutriente presente no alimento quando ingerido não necessariamente eram utilizados pelo organismo, isto dependeria da forma química que este nutriente estaria presente, da quantidade ingerida e da presença de agentes ligantes ingeridos ao mesmo tempo (Cozzolino., 2016).

O conceito de biodisponibilidade também é bastante usado na análise de solos devido à poluição por metais e em vários testes *in vitro* validados contra estudos *in vivo* que são desenvolvidos para medir a bioacessibilidade em solo contaminado, sendo útil para cientistas e avaliadores para fazer uma melhor estimativa de risco após exposição a locais contaminados por metais (Guney e Zagure., 2012).

Porém, do ponto de vista da Química, a biodisponibilidade pode ser definida como a fração/proporção em que determinada substância/elemento químico é absorvido, ingerido e metabolizado pelo organismo e alcança a circulação, tornando-se disponível para uso ou armazenamento. Entretanto, os elementos químicos nem sempre necessitam serem digeridos para serem absorvidos, uma vez que algumas substâncias podem ser absorvidas, mas não metabolizadas sendo subsequentemente excretadas pelo organismo (Cozzolino., 2016; Dong *et al.*, 2016).

A bioacessibilidade também é de suma importância a ser determinada, esta pode ser definida como sendo a fração do elemento químico/substância que é liberada da matriz no fluido gastrointestinal após a ingestão, mas não necessariamente biodisponível. Esse tipo de análise é realizada utilizando uma solução simulada da fase gástrica por procedimentos *in vitro*, e envolvem também as três áreas dos sistema digestivo (boca, estômago e intestino).(Carbonell-Capela *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015; Dahab *et al.*, 2016).

Dessa maneira, através das determinações das frações biodisponíveis e bioacessíveis são possíveis às avaliações do verdadeiro risco que a ingestão de determinada substância/elemento pode causar à saúde.

1.8. Planejamento de experimentos

As ferramentas quimiométricas estão sendo amplamente aplicadas à otimização de métodos analíticos, uma vez que seu uso reduz o número de experimentos, que por

consequência, reduz a quantidade de reagentes e o trabalho laboral. Além disso, o planejamento de experimentos permite que funções matemáticas sejam desenvolvidas para avaliar a importância, significância dos fatores, bem como avaliar os efeitos da interação entre eles (Ferreira., 2007).

Em inúmeras áreas e subáreas da ciência, a realização de experimentos exige o uso de métodos verdadeiros. Desta forma, para o planejamento, otimização, validação e investigação do procedimento e do conjunto de alternativas que devem continuar ou serem desprezadas em um método, existem as ferramentas estatísticas, ou seja, o planejamento de experimentos, pois é através deste que os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis, realizando um mínimo de experimentos. A metodologia para o planejamento de experimentos depende da maneira como os resultados da análise foram obtidos. Então, existem procedimentos experimentais adequados para específicas situações (Neto., 2010; Ferreira., 2015; Ferreira., 2018).

Na Química a aplicação de técnicas de planejamento de experimentos têm sido amplamente empregadas para a otimização e validação de métodos analíticos, como em métodos espectrométricos atômicos, eletroanalíticos e cromatográficos (Lopes et al., 2009; Da Costa et al., 2013; Souza et al., 2014; Silva Júnior et al., 2017; Bezerra et al., 2020). No entanto, para a aplicação dos planejamentos experimentais, existem os variados tipos de combinações entre os fatores e suas interações que são aplicados, tais como fatorial completo de dois níveis que não necessita essencialmente de programas estatísticos para a avaliação dos dados obtidos, e o fatorial fracionário, o qual possibilita a avaliação preliminar dos fatores com uma redução significativa dos experimentos, ambos usados para a obtenção das variáveis mais significativas para o sistema proposto.

Após a determinação dos fatores significativos para o método, as condições ideais de operação são obtidas usando a metodologia da superfície de resposta, através dos planejamentos Doehlert, fatorial de três níveis, composto central e Box-Behnken. No entanto, quando é necessário avaliar um conjunto de respostas que são obtidas em propostas onde são aplicados os planejamentos e garantir que o método analítico se enquadre perfeitamente aos objetivos pretendidos, usa-se a função resposta múltipla e a desejabilidade (Ferreira., 2018; Bezerra., 2019; Ferreira., 2019) .

1.9. Análise multivariada de dados

A análise multivariada de dados refere-se à análise estatística de uma série de variáveis aleatórias, em que seu objetivo é a redução de dimensões. Apesar de inicialmente ser desenvolvida para fins de testes de hipóteses, nos últimos anos vêm se desenvolvendo devido ao aumento na quantidade de dados gerados através de pesquisas em diversas áreas de estudo (Miller & Miller., 2010; Maione., 2019).

O processamento de um conjunto de dados de amostras analisadas em grande escala é uma tarefa que exige o uso da quimiometria, a qual define-se como uma disciplina que usa dados estatísticos, métodos matemáticos e computacionais para obter uma avaliação objetiva dos dados, extraindo informações significativas de informações relacionadas ou não aos dados químicos. O uso das ferramentas quimiométricas são rápidas e eficientes, como é o caso dos métodos estatísticos multivariados, que incluem as análises de componentes principais (PCA) e as análises de agrupamento hierárquico (HCA), as quais podem ser aplicadas no controle de qualidade e na determinação qualitativa e quantitativa de parâmetros químicos (Granato et al., 2018; Esteki et al., 2018; Porízka et al., 2018).

A análise multivariada agrega conceitos da ciência da computação, o que lhes permite realizar análises exploratórias ou preditas de dados em um conjunto de informações úteis de uma variedade de informações. A PCA e a HCA são métodos não supervisionados aplicados em um conjunto de dados composto por amostras descritas pelo mesmo conjunto de variáveis para extrair informações de um conjunto de dados (Granato et al., 2018; Esteki et al., 2018; Porízka et al., 2018).

A PCA é uma ferramenta matemática para reduzir a quantidade de dados quando houver correlação entre as variáveis. Logo, é uma técnica que visa representar a variação presente em um conjunto de dados usando um pequeno número de fatores, permite que amostras sejam caracterizadas e visualizadas em espaços bidimensionais ou tridimensionais tendo os eixos, ou seja, as componentes principais como os fatores que explicam a variância dentro dos dados. Cada PC é uma combinação linear das respostas originais, sendo estas ortogonais entre si. A PCA é bastante indicada quando se tem um grande número de amostras com dados bastante complexos (Miller & Miller., 2010; Granato., 2018; Panchuk et al., 2018; Porízka et al., 2018).

No entanto, nem sempre a PCA é bem sucedida para revelar os grupos de objetos semelhantes formados. Desta forma, usa-se o método cujo objetivo é mostrar a formação

dos grupos, chamado HCA, um método usado para dividir um grupo de objetos em classes para que objetos semelhantes se agrupem na mesma classe, ou seja, organiza as amostras em grupos que apresentam semelhanças (Lima., 2010; Miller & Miller., 2010; Granato., 2018; Panchuk et al., 2018; Porízka et al., 2018).

Esse método baseia-se no cálculo de distâncias entre amostras, tentando minimizar a soma dos quadrados de quaisquer agrupamentos que poderiam ser formados em cada etapa. Os resultados para a HCA são mostrados através de um dendograma, um gráfico que exhibe a organização das amostras e suas relações entre grupos, ou seja, cada grupo é um subgrupo de um grupo de ordem superior. (Lima., 2010; Miller & Miller., 2010; Granato., 2018; Panchuk et al., 2018; Porízka et al., 2018). Sendo assim, a PCA e HCA são técnicas que se complementam e são bastante usadas para solucionar problemas de classificação entre as amostras, sendo bastante empregadas em análise química (Lima., 2010; Ferreira., 2015).

1.10. Objetivos

Esta Tese de Doutorado teve como objetivo geral:

□ Desenvolver e otimizar procedimentos de preparo de amostras de brinquedos infantis (massa de modelar, tintas guaches/têmperas e brinquedos plásticos) para a determinação multielementar por técnicas espectrométricas (ICP OES e ICP-MS) e por MSFIA-HG-AFS, com o auxílio de ferramentas quimiométricas para otimização dos métodos analíticos e avaliação dos dados obtidos.

Os objetivos específicos serão descritos em mais detalhes nos seus respectivos capítulos.

Capítulo 2. Otimização de procedimentos de preparo de amostra para determinação de constituintes inorgânicos em massas de modelar infantil usando métodos baseados em ICP

2.1. Introdução

O aumento significativo na produção, importação e exportação por parte das indústrias de brinquedos, tanto no mercado brasileiro como no mundial (ABDI., 2011) fez com que fossem criadas em alguns países diretrizes com exigências de segurança para a comercialização e fabricação de brinquedos, para evitar riscos de contaminação com substâncias e elementos tóxicos na composição dos brinquedos a saúde do consumidor (EPA., 2005; CPSC., 2015; Directiva 2009/48/CE., 2016; Brasil^b., 2016).

Desta forma, com a criação e vigilância dos órgãos de fiscalização citados no **Capítulo 1**, seção 1.2, diversos brinquedos passaram a ser retirados das lojas de todo o mundo, como também apreendidos antes mesmo de serem colocados à venda nas prateleiras do comércio, devido ao não cumprimento das exigências das normas criadas. Em 2007 e 2008, vários brinquedos, a maioria originados da China, foram retirados do mercado, principalmente em países da União Europeia por apresentarem concentrações elevadas de Pb proveniente do uso de corantes, aditivos em tinta e estabilizadores de plásticos, bem como outros metais tóxicos. Além da presença de diversos compostos perigosos para a saúde infantil e por falhas de fabricação (Baer *et al.*, 2011; Mateus-García *et al.*, 2014).

Cerca de 74% de um total de 87% dos produtos que representam o mercado de brinquedos destinados ao lazer infantil são importados da China, pois são facilmente atraídos pelos mercados por apresentarem menor valor aquisitivo, uma vez que na fabricação utiliza-se matéria prima de baixo custo, substâncias tóxicas, e em alguns casos objetos reciclados de resíduos eletrônicos (Hillyer *et a.*, 2014; Song & Li., 2015). O uso destes materiais na fabricação dos brinquedos os tornam mais propensos a conter em sua composição elementos/substâncias tóxicas, sendo que a exposição a estas substâncias podem ocasionar diversos problemas à saúde das crianças, como deficiências e problemas nos desenvolvimentos cognitivos, neurológicos e comportamentais, tornando-se muitas vezes poluentes, quando descartados no meio ambiente (Hillyer *et a.*, 2014; Cui *et al.*, 2015).

Assim, diferentes trabalhos têm sido reportados na literatura com o intuito de avaliar as concentrações de elementos considerados tóxicos presentes na composição dos brinquedos.

Cui et al., 2015, avaliaram as concentrações totais de As, Cd, Cr, Ni, Pb e Sb em brinquedos e joias de crianças, usando a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Oyeyiola et al., 2017, determinaram a concentração de Pb, Cd, Ni, Cr e Cu em brinquedos importados da China e vendidos em diferentes mercados no estado de Lagos, na Nigéria, utilizando a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

Guney et al., 2014, determinaram as concentrações de Cd, Cu, Ni e Pb em brinquedos metálicos e joias, empregando espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). As concentrações de Pb e Cd excederam os limites das legislações dos EUA, Canadá e da União Européia, onde para Pb excedeu cerca de 65% e para Cd cerca de 37%.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos analíticos empregando a decomposição assistida por radiação de micro-ondas para a determinação de constituintes inorgânicos em massas de modelar infantil usando para quantificação técnicas baseadas em plasma acoplado indutivamente (ICP), como ICP OES e ICP-MS.

2.2. Objetivos específicos

- Estabelecer um procedimento de decomposição ácida assistida por radiação de micro-ondas de amostras de massas de modelar infantil;
- Aplicar o planejamento de experimentos no estabelecimento das condições experimentais;
- Determinar os parâmetros de desempenho dos métodos analíticos propostos através da análise de materiais de referência certificados e testes de recuperação.

2.3. Experimental

2.3.1. Instrumentação

A digestão ácida das amostras foi realizada usando um forno de radiação micro-ondas com cavidade (Milestone Ethos 1600 Microwave Labstation, Sorisole, Itália) equipado com 10 tubos de politetrafluoretileno modificado (PTFE-TFM-Teflon), com um volume máximo de 100 mL. As amostras foram pesadas em balança analítica (Adventurer OHAUS, EUA).

Um sistema de destilação sub-boiling de quartzo DuoPUR (Milestone, Helping Chemists) foi usado para a bidestilação do HNO₃ antes da utilização. A água deionizada utilizada foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm.

Um liofilizador (Liofilizador, LIOTOP modelo L 101) foi usado para a total secagem das amostras de massas de modelar.

Para a determinação multielementar, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com vista axial (Vista Pro, Varian, Mulgrave, Austrália), composto de um detector do estado sólido resfriado a -35 °C por um sistema *Peltier* para as análises. O equipamento também possui um policromador Echelle purgado com o gás argônio com pureza mínima de 99,9999% (White Martins, São Paulo, Brasil), com detector de estado sólido que permite medidas na faixa espectral entre 167 e 785 nm. As condições utilizadas estão na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1. Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica utilizado para otimização das condições de digestão das amostras de massas de modelar infantil.

Parâmetro	Condição	
Potência de radiofrequência (kW)	1,3	
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5	
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	0,8	
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,0	
Tipo de nebulizador	Concêntrico (<i>OneNeb</i>)	
Câmara de nebulização	Ciclônica de passo simples	
Replicatas	3	
Tempo de integração do sinal (s)	1,0	
Comprimento de onda (nm)	Al (I) 396,152	Ca (II) 317,933
	Fe (II) 238,204	K (I) 766,491
	Mg (II) 279,553	Na (I) 588,995
	P (I) 177,434	S (II) 181,972
	Mn (II) 257,610	Cu (I) 324,754
	Ba (II) 455,403	Zn (II) 206,200
(I) Linha atômica / (II) Linha iônica		

Um espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente, modelo Thermo XSeries 2, Thermo Scientific, Alemanha) com tecnologia de célula de colisão (CCT – Collision Cell Technology) foi utilizado para quantificar os isótopos estáveis de ⁷⁵As, ¹¹⁴Cd, ⁵³Cr, ⁵⁹Co, ⁵⁵Mn, ⁶⁰Ni, ²⁰⁸Pb, ¹²¹Sb, ⁸²Se, ⁸⁸Sr, ⁵¹V e ⁶⁸Zn. As condições operacionais com o modo padrão do espectrômetro foram otimizadas utilizando uma solução *tunning* padrão de Ba, Ce, Co, In, Li, U de 10 µg L⁻¹, permitindo a obtenção da intensidade máxima para a razão massa/carga dos isótopos (⁷Li, ⁵⁹Co, ¹¹³In, ¹³⁷Ba e ²³⁸U), monitorando a formação

do óxido de cério ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}$) abaixo de 1,5% e a formação de dupla carga ($^{140}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+$) abaixo de 3,0%. As condições utilizadas são mostradas na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2. Condições operacionais do espectrômetro de massas utilizado para otimização das condições de digestão das amostras de massas de modelar infantil.

Parâmetro	Condição
Potência de radiofrequência (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	13
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,0
Tipo de nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Cônica
<i>Skimmer</i>	Níquel
Isótopos	^{75}As , ^{114}Cd , ^{53}Cr , ^{59}Co , ^{55}Mn , ^{60}Ni , ^{208}Pb , ^{121}Sb , ^{82}Se , ^{88}Sr , ^{51}V e ^{68}Zn .

Para minimizar a possibilidade de interferências espectrais moleculares ou poliatômicas para os elementos ^{75}As e ^{82}Se foram empregadas as seguintes equações matemáticas de correção: $^{75}\text{As} = -3,13220 * ^{77}\text{ArCl}^+$ e $^{82}\text{Se} = -1,00100 * ^{83}\text{Kr}$.

2.3.2. Materiais, reagentes e soluções

Neste trabalho, todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. O ácido nítrico 65% m m⁻¹ (HNO₃, Merck, Darmstadt, Alemanha) e o peróxido de hidrogênio 30% m m⁻¹ (H₂O₂, Merck, Darmstadt, Alemanha) foram empregados como reagentes no preparo das amostras de massas de modelar infantil.

As vidrarias utilizadas nos experimentos foram previamente descontaminadas com solução de ácido nítrico (HNO₃ 10% v v⁻¹) por 24 horas, em seguida lavadas com água deionizada e secas a temperatura ambiente (Dantas *et al.*, 2013).

Para análise por ICP OES, as curvas de calibração externas foram preparadas através de diluições adequadas, de acordo com a faixa de trabalho, a partir de soluções

estoques monoelementares de 1000 mg L⁻¹ (Specsol®, São Paulo-SP, Brasil). Para Al, Ba, Cu, Fe, Mn e Zn foi utilizado uma solução multielementar de 20 mg L⁻¹ para o preparo de soluções diluídas em uma faixa de concentração entre 0,2 e 2,0 mg L⁻¹. Para Ca, K, Mg, Na, P e S foram estabelecidas curvas de calibração externas entre 20 e 400 mg L⁻¹ usando soluções monoelementares de 4000 mg L⁻¹ (Specsol®, São Paulo-SP, Brasil).

Para análise por ICP-MS, a curva de calibração externa foi preparada a partir de uma solução de 500 µg L⁻¹, obtida de uma solução estoque multielementar de 100 mg L⁻¹ dos elementos As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn. A concentração da curva de calibração foi entre 0,25 a 50 µg L⁻¹. Os isótopos ⁷²Ge, ¹⁰³Rh, ⁴⁵Sc e ²⁰⁵Tl em concentração de 20 µg L⁻¹, foram adicionados nas soluções do branco analítico e nos padrões da curva de calibração como padrões internos para monitoramento das interferências.

2.3.3. Preparo das amostras de massa de modelar

As amostras de massas de modelar foram inicialmente secas em liofilizador (Liofilizador, LIOTOP modelo L 101) durante um período de 120 horas (5 dias), tempo necessário para secagem total da amostra. Após a liofilização, as amostras foram trituradas manualmente com o auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana, para uma maior superfície de contato, melhor homogeneização e para a obtenção de partículas menores.

Em seguida, as amostras foram digeridas em forno de micro-ondas, às quais foram submetidas a um procedimento que foi otimizado usando um planejamento Doehlert.

O procedimento otimizado consistiu na pesagem de aproximadamente 0,2000 (± 0,0001) g da amostra de massa de modelar pulverizada e transferida para os tubos de politetrafluoretileno (PTFE). Em seguida, foram adicionados 1,4 mL de HNO₃ (65% m m⁻¹), 0,5 mL de H₂O₂ (30 % m m⁻¹) e 8,1 mL de água deionizada para um volume final de 10 mL no frasco reacional. Os tubos foram submetidos a uma temperatura de 180 °C, um tempo de 20 minutos e uma potência de 800 W. Após o tempo de digestão, os digeridos foram transferidos para tubos tipo falcon/ centrífuga e avolumados com água deionizada para um volume final de 15 mL.

Todo o procedimento de preparo das amostras foi realizado em triplicata, inclusive para as soluções do branco analítico e materiais de referência certificados (CRM). As

análises por ICP OES foram realizadas diretamente nos digeridos preparados. Entretanto, para a análise por ICP-MS, as amostras foram diluídas empregando um fator de diluição de 3:10 com o intuito de reduzir ao máximo o teor de sólidos dissolvidos, em que para análises por ICP-MS o recomendável é ser menor do que 2% (m v⁻¹).

2.3.4. Controle de Qualidade

A precisão e exatidão dos métodos baseados em ICP foram avaliadas através da análise dos materiais de referência certificados (CRM) de Tecido de ostra (NIST 1566b), Farinha de arroz (1568b), Folha de pessegueiro (NIST 1547) e Folha de tomateiro (1573a), adquiridos pela National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA), o uso desses CRM são devido a ausência de CRM específicos para amostras de massas de modelar, dessa forma, como os CRM analisados apresentam similaridades com a composição das amostras de massas de modelar (material alimentar, farinha de trigo e amido), e um alto teor de matéria orgânica, estes CRM foram usados para a validação do método proposto. A precisão e exatidão também foram avaliadas através de testes de recuperação em quatro níveis de concentração (22,5; 37,5; 375; 750 mg kg⁻¹) para elementos determinados por ICP OES e em dois níveis de concentração (7,5; 22,5 mg kg⁻¹) para elementos determinados por ICP-MS.

2.3.5. Otimização das condições experimentais

As concentrações de reagentes usados para digestão de amostras são variáveis importantes no processo de decomposição, pois possibilita o uso de ácidos diluídos, os quais têm sido viáveis em sistemas pressurizados no procedimento de preparo de amostras (Nóbrega *et al.*, 2002; Gonzalez *et al.*, 2009; Bizzi *et al.*, 2014).

Para a otimização das condições de digestão das amostras de massas de modelar assistida por radiação micro-ondas foi aplicado um planejamento Doehlert para as seguintes variáveis: concentração de HNO₃ (1,0 – 3,0 mol L⁻¹) e H₂O₂ (1,0 – 2,0 % m m⁻¹), estas variáveis otimizadas são tidas como importantes, uma vez que são as comumente investigadas e otimizadas para digestões de amostras de brinquedos e objetos para uso infantil (Godoi *et al.*, 2009; Guney e Zagury., (2014); Matheus-García e Ramos-Bonilla.,

2014; Shen et al., 2018). A resposta para o planejamento foi avaliada através do conceito de resposta múltipla (RM) para as concentrações de Al, Cu, Mg, Pb, Se, Sr e Zn obtido a partir de uma amostra de massa de modelar infantil (Santos et al., 2009; Da Costa et al., 2013; Ferreira., 2015).

O planejamento experimental simultâneo foi realizado com triplicata do ponto central para avaliar o erro experimental do planejamento. Os dados experimentais foram processados utilizando o *software* Statistica[®] 6.0.

2.4. Resultados e discussão

2.4.1. Otimização das condições de digestão das amostras

A escolha da proporção dos reagentes é sempre oportuna no preparo da amostra, uma vez que o uso de ácidos diluídos em sistemas fechados proporcionam um menor custo da análise, bem como menores concentrações ácidas residuais, tornando-se assim um excelente procedimento de decomposição de amostras, além de colaborar com os princípios da Química Verde (Santos et al., 2009; Da Costa et al., 2013; Mello et al., 2012; Bizzi et al., 2014; Ferreira., 2015).

Neste trabalho, um planejamento Doehlert com triplicata do ponto central foi empregado para identificar as melhores proporções dos reagentes HNO₃ e H₂O₂ que viabilizasse a decomposição das amostras de massa de modelar, como mostrado na **Tabela 2.3**. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória. A triplicata do ponto central foi adicionada ao planejamento proposto para estimar o erro experimental.

Tabela 2.3. Matriz do planejamento Doehlert com triplicata do ponto central utilizada na avaliação das condições para a decomposição das amostras assistida por radiação micro-ondas.

Experimentos	Valores codificados / Valores reais		Resposta Múltipla
	HNO ₃ (mol L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (% m m ⁻¹)	
1	(0) / 2,0	(0) / 1,5	6,142
2	(1) / 3,0	(0) / 1,5	5,242
3	(0,5) / 2,5	(0,866) / 2,0	5,833
4	(-1) / 1,0	(0) / 1,5	6,116
5	(-0,5) / 1,5	(-0,866) / 1,0	5,728
6	(0,5) / 2,5	(-0,866) / 1,0	5,765
7	(-0,5) / 1,5	(0,866) / 2,0	5,975
8	(0) / 2,0	(0) / 1,5	5,824
9	(0) / 2,0	(0) / 1,5	6,129
10	(0) / 2,0	(0) / 1,5	6,053

Valores codificados / valores reais

Após a aplicação do planejamento, as concentrações de Al, Cu, Mg, Pb, Se, Sr e Zn foram obtidas como resposta para cada experimento do planejamento proposto, sendo estas usadas para o cálculo da resposta múltipla (RM). Esta foi aplicada para a avaliação e determinação das condições de uma decomposição eficiente da amostra, solubilizando todos os elementos presentes nas massas de modelar infantil. A resposta múltipla (RM) foi calculada de acordo com a **Equação 2.1**:

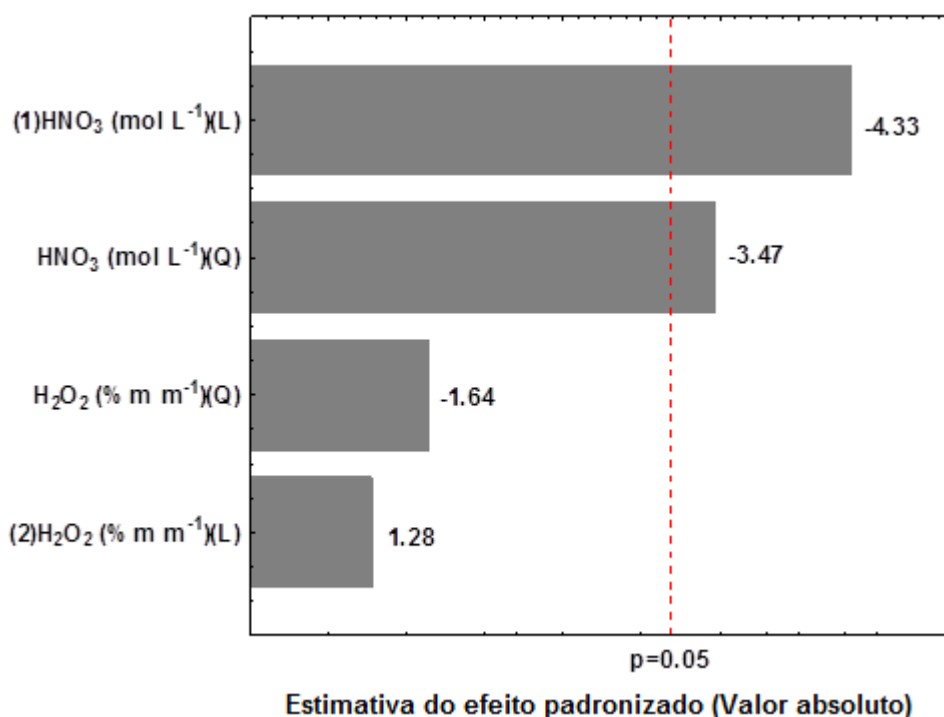
$$RM = \frac{Conc. Al}{Máx. Conc. Al} + \frac{Conc. Cu}{Máx. Conc. Cu} + \frac{Conc. Mg}{Máx. Conc. Mg} + \frac{Conc. Pb}{Máx. Conc. Pb} + \frac{Conc. Se}{Máx. Conc. Se} + \frac{Conc. Sr}{Máx. Conc. Sr} + \frac{Conc. Zn}{Máx. Conc. Zn} \quad \text{Eq. 2.1}$$

em que, “Conc. Al” é a concentração do alumínio obtida em cada experimento do planejamento proposto, e “Máx. conc. Al” é a máxima concentração do alumínio

encontrada em cada experimento do planejamento. O mesmo cálculo se aplica para os elementos Cu, Mg, Pb, Se, Sr e Zn usados para o somatório da resposta múltipla.

Após a avaliação e análise do planejamento Doehlert foi gerado o gráfico de Pareto para avaliar quais variáveis seriam significativas para o sistema, conforme mostrado na **Figura 2.1**. Considerando as variáveis avaliadas, a concentração de HNO₃ foi significativa, tanto a função matemática linear quanto a quadrática. Já a variável da concentração de H₂O₂ não foi significativa em nenhuma das funções matemáticas (linear e quadrática), isso pode ter ocorrido devido as massas de modelar ser uma matriz de fácil decomposição, então somente o poder oxidante do ácido nítrico pode ter sido suficiente para proporcionar uma digestão eficiente das amostras.

Figura 2.1. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento Doehlert.

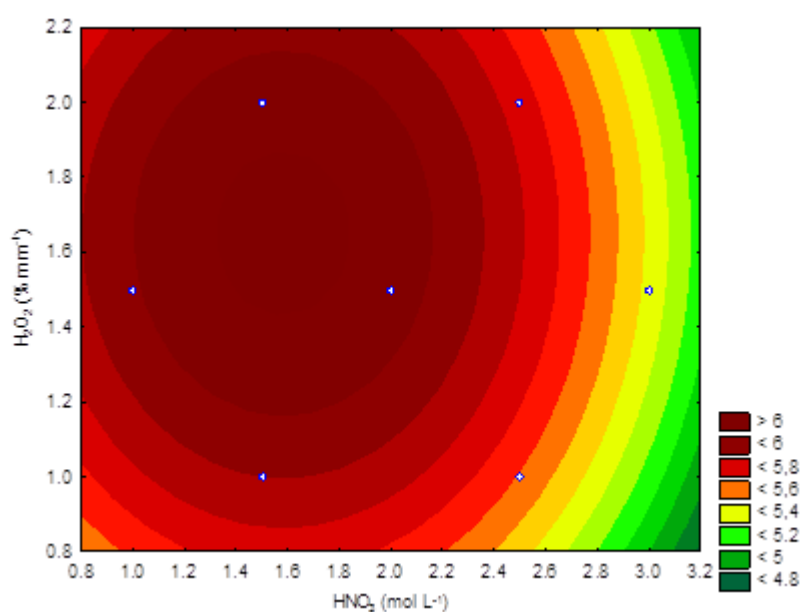


Foram obtidos também através do planejamento Doehlert o gráfico de contorno e um gráfico de superfície de resposta, como mostradas na **Figura 2.2 (a) e (b)** respectivamente. Foi possível perceber que o experimento que apresentou valores mais próximos dos valores críticos obtidos através de equações matemáticas foi o que apresenta condição de decomposição da amostra usando uma concentração para HNO₃ de 2,0 mol L⁻¹ e H₂O₂ de 1,5 % m m⁻¹, sendo este o experimento 1 do planejamento

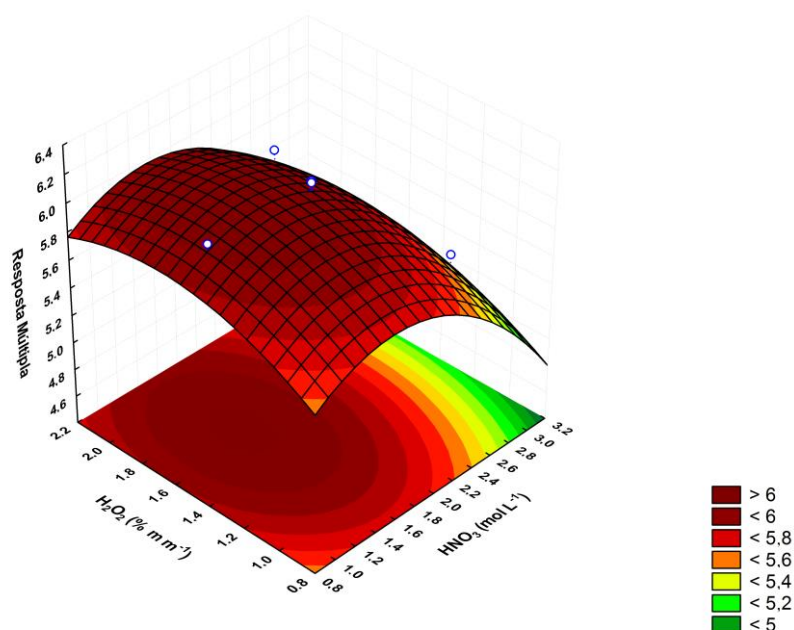
proposto. Este experimento foi também o que apresentou maior valor de resposta múltipla, evidenciando os valores mais adequados para uma decomposição eficiente das amostras de massa de modelar.

Figura 2.2.

(a) Gráfico de contorno obtido entre as concentrações de HNO₃ e H₂O₂ para o planejamento Doehlert na decomposição de uma amostra comercial de massa de modelar.



(b) Gráfico de superfície de resposta obtido entre as concentrações de HNO₃, H₂O₂ e a resposta múltipla do planejamento Doehlert na decomposição de uma amostra comercial de massa de modelar.



Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos pelo planejamento proposto, foi aplicada a Análise de variância (ANOVA) conforme **Tabela 2.4**

Tabela 2.4. Resultados da ANOVA obtidos para o planejamento Doehlert.

	Soma dos Quadrados	Graus de liberdade	Média Quadrática	Valor-F	Valor-p
(1) HNO ₃ (mol L ⁻¹)(L)	2,90×10 ⁻¹	1	2,90 ×10 ⁻¹	18,8	2,26×10 ⁻²
HNO ₃ (mol L ⁻¹) (Q)	1,80×10 ⁻¹	1	1,80 ×10 ⁻¹	12,0	4,04×10 ⁻²
(2) H ₂ O ₂ (% m m ⁻¹) (L)	2,48×10 ⁻²	1	2,48×10 ⁻²	1,63	2,90 ×10 ⁻¹
H ₂ O ₂ (% m m ⁻¹) (Q)	4,11×10 ⁻²	1	4,11×10 ⁻²	2,70	2,00 ×10 ⁻¹
Falta de ajuste	1,10×10 ⁻¹	2	5,33×10 ⁻²	3,50	1,60 ×10 ⁻¹
Erro puro	4,57×10 ⁻²	3	1,52×10 ⁻²		
Somatório total	6,70×10 ⁻¹	9			

Na **Tabela 2.4** foi possível observar que o valor-p para a concentração de HNO₃ foi menor do que 0,05, evidenciando também que a concentração de HNO₃ foi uma variável significativa para ambas às funções matemáticas (linear e quadrática). Já a concentração de H₂O₂ apresentou valor-p maior do que 0,05, mostrando que esta não é uma variável significativa. Os valores foram calculados para um nível de confiança de 95%.

Foi possível também identificar através do planejamento Doehlert, que o modelo proposto não apresenta falta de ajuste ($p=0,16$), uma vez que o valor-p foi maior do que 0,05, comprovando que os valores preditos são correlacionados com os valores experimentais das respostas múltiplas encontradas no planejamento proposto.

2.4.2. Parâmetros de desempenho dos métodos analíticos propostos

Os parâmetros de desempenho são atribuições que qualificam o método de ensaio quanto as suas qualidades funcionais (EC., 2002). Então, para o método analítico baseado na análise por ICP OES, os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram obtidos usando a concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e a razão sinal/ruído (SBR), de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (IUPAC., 1978). Os valores dos parâmetros de mérito foram calculados, sendo $BEC = C_{\text{padrão}} / SBR$, com $SBR = (I_{\text{padrão}} - I_{\text{branco}}) / I_{\text{branco}}$, em que, $C_{\text{padrão}}$ é a concentração do elemento de referência na solução, $I_{\text{padrão}}$ é a intensidade do elemento de referência e I_{branco} é a intensidade do elemento de referência na solução branco no comprimento de onda escolhido.

Os valores obtidos para LoD foram calculados como $[(3 \times RSD_{\text{branco}} \times BEC) / 100]$, e os valores de LoQ foram obtidos como $[(10 \times RSD_{\text{branco}} \times BEC) / 100]$, sendo RSD_{branco} o desvio padrão relativo das intensidades de emissão obtido de dez medidas das soluções dos brancos analíticos no comprimento de onda escolhido (IUPAC., 1978).

Na **Tabela 2.5** estão mostrados os valores obtidos dos LoD e LoQ para análise de massas de modelar infantil por ICP OES, que variaram entre $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cu) e $0,16 \text{ g kg}^{-1}$ (Ca) para os valores de LoD e entre $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cu) e $0,54 \text{ g kg}^{-1}$ (Ca) para os valores de LoQ.

Para análises por ICP-MS, os valores de LoD foram calculados realizando a multiplicação de 3 vezes o desvio padrão de dez medidas das soluções dos brancos analíticos, dividido pela inclinação da curva analítica para cada elemento ($LoD = 3 \times RSD_{\text{branco}}/s$). Já os LoQ foram calculados como sendo a multiplicação de 10 vezes o desvio padrão de dez medidas das soluções dos brancos analíticos, dividido pela inclinação da curva de calibração analítica para cada elemento ($LoQ = 10 \times RSD_{\text{branco}}/s$). A solução branco foi preparada após a preparação da amostra proposta diluída em um fator de 3:10. Os LoD obtidos variaram entre $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd, Co, Sb e V, e $0,08$

mg kg⁻¹ para Se. Os LoQ variaram de 0,003 mg kg⁻¹ para Cd, Co, Sb e V, e 0,26 mg kg⁻¹ para Se, como mostrado também na **Tabela 2.5**.

Tabela 2.5. Valores de limite de detecção (LoD) e limites de quantificação (LoQ) para elementos determinados pelos métodos baseados em ICP.

Técnica	Elementos	LoD*	LoQ*
ICP OES	Al (g kg ⁻¹)	0,040	0,14
	Ba (mg kg ⁻¹)	0,60	1,9
	Ca (mg kg ⁻¹)	0,16	0,54
	Cu (mg kg ⁻¹)	0,090	0,30
	Fe (mg kg ⁻¹)	1,6	5,3
	K (g kg ⁻¹)	0,040	0,14
	Mg (g kg ⁻¹)	0,0008	0,003
	Mn (mg kg ⁻¹)	0,40	1,2
	Na (g kg ⁻¹)	0,010	0,030
	P (g kg ⁻¹)	0,0080	0,030
	S (g kg ⁻¹)	0,030	0,10
	Zn (mg kg ⁻¹)	1,3	4,4
ICP-MS	As (mg kg ⁻¹)	0,01	0,03
	Cd (mg kg ⁻¹)	0,001	0,003
	Co (mg kg ⁻¹)	0,001	0,003
	Cr (mg kg ⁻¹)	0,01	0,03
	Mn (mg kg ⁻¹)	0,07	0,23
	Ni (mg kg ⁻¹)	0,01	0,03
	Pb (mg kg ⁻¹)	0,003	0,010
	Sb (mg kg ⁻¹)	0,001	0,003
	Se (mg kg ⁻¹)	0,08	0,26
	Sr (mg kg ⁻¹)	0,003	0,010
	V (mg kg ⁻¹)	0,001	0,005
	Zn (mg kg ⁻¹)	0,05	0,17

*Valores de concentrações calculadas para uma massa de 0,2g e um volume final de 15 mL

A exatidão dos métodos analíticos propostos baseados em ICP foi confirmada através das análises dos materiais de referência certificado (CRM) de tecido de ostra (NIST 1566b), farinha de arroz (NIST 1568b), folha de pessegueiro (NIST 1547) e folha

de tomateiro (1573a) bem como através de testes de recuperação em cinco níveis de concentração ($7,5 \text{ mg kg}^{-1}$, $22,5 \text{ mg kg}^{-1}$, $37,5 \text{ mg kg}^{-1}$, 375 mg kg^{-1} e 750 mg kg^{-1}).

As concordâncias entre os valores certificados e os valores encontrados dos CRM variaram entre $83 \pm 13\%$ (Al) a $118 \pm 10\%$ (P) para os elementos determinados por ICP OES, para os isótopos estáveis quantificados por ICP-MS os valores de concordância variaram entre $80 \pm 16\%$ (Sr) a $118 \pm 10\%$ (Sb), sendo estes valores aceitáveis para análises quantitativas que é de 80 a 120% (IUPAC., 2002; Schiavo *et al.*, 2009; Miller & Miller., 2010). Os resultados obtidos estão apresentados nas **Tabelas 2.6, 2.7 e 2.8**.

A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (%RSD), sendo menor do que 10% (n=3) para os elementos químicos determinados por ICP OES e menor do que 19% para os isótopos estáveis quantificados por ICP-MS. Os valores mais altos de RSD para análise pelo ICP-MS podem ser explicados pelas baixas concentrações de Sb nas amostras de massas de modelar, bem como da proximidade dos valores das concentrações obtidas com os LoQ do método proposto. Dessa forma, o método analítico proposto pode ser considerado preciso (IUPAC., 2002).

As **Tabelas 2.9 e 2.10** mostram os valores obtidos através de testes de recuperação usando amostras de massas de modelar em diferentes níveis de concentração para a avaliação da exatidão do método analítico proposto. A **Tabela 2.9** mostra os valores para os elementos Fe, Mn e Zn onde os testes de recuperação foram realizados em dois níveis de concentração $22,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e $37,5 \text{ mg kg}^{-1}$, já para Ba, Ca, K, Mg, P e S os níveis de concentração usados foram de 375 mg kg^{-1} e 750 mg kg^{-1} . Estes elementos químicos foram quantificados por ICP OES. As concordâncias obtidas através dos testes de recuperação variaram de $82 \pm 1\%$ (Ba) a $109 \pm 11\%$ (Fe). Na **Tabela 2.10** são mostrados os valores do teste de recuperação para os elementos As, Cd, Cr, Ni, Pb, Sb e Se em dois níveis de concentração ($7,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e $22,5 \text{ mg kg}^{-1}$), estes quantificados por ICP-MS, com recuperações entre $91 \pm 10\%$ (Cr) e $110 \pm 16\%$ (As), sendo aceitáveis para análise quantitativa de massas de modelar infantil. Vale ressaltar que as concentrações adicionadas para os elementos no teste de recuperação, foram adicionadas antes da digestão.

Desta forma, os métodos analíticos propostos foram considerados adequados podendo ser aplicados para a determinação de constituintes inorgânicos presentes em massas de modelar infantil (Schiavo *et al.*, 2009). A aplicação do método otimizado neste capítulo em amostras de massas de modelar de variadas marcas e colorações são apresentadas no **Capítulo 3**.

Tabela 2.6. Resultados obtidos para a análise dos materiais de referência certificado NIST 1566b (tecido de ostra) e NIST 1568b (farinha de arroz) para avaliação da exatidão e precisão obtidos pela técnica de ICP OES.

Elementos	NIST 1568b				Elementos	NIST 1566b			
	Valor encontrado	Valor certificado	Concordância %	RSD %		Valor encontrado	Valor certificado	Concordância %	RSD %
Ca (mg kg⁻¹)	122,1 ± 3,9	118,4 ± 3,1	103 ± 3	1,3	Al (mg kg⁻¹)	164,4 ± 40,3	197,2 ± 6,0	83 ± 13	9,9
Cu (mg kg⁻¹)	2,41 ± 0,37	2,35 ± 0,16	102 ± 16	6,2	Ca (%)	0,0820 ± 0,0015	0,0832 ± 0,0020	98 ± 2	0,8
Fe (mg kg⁻¹)	7,16 ± 0,41	7,42 ± 0,44	96 ± 6	2,3	Cd (mg kg⁻¹)	2,39 ± 0,03	2,48 ± 0,08	96 ± 1	0,6
K (mg kg⁻¹)	1207 ± 105	1282 ± 11	94 ± 8	3,5	Cu (mg kg⁻¹)	78,4 ± 0,3	71,6 ± 1,6	110 ± 1	0,2
Mg (mg kg⁻¹)	615 ± 13	559 ± 10	110 ± 2	0,8	Fe (mg kg⁻¹)	220,3 ± 1,9	205,8 ± 6,8	107 ± 1	0,3
Mn (mg kg⁻¹)	20,2 ± 0,7	19,2 ± 1,8	105 ± 4	1,4	K (%)	0,751 ± 0,061	0,652 ± 0,009	115 ± 9	3,3
P (mg kg⁻¹)	1494 ± 72	1530 ± 40	98 ± 5	1,9	Mg (%)	0,1212 ± 0,0040	0,1085 ± 0,0023	112 ± 4	1,3
S (mg kg⁻¹)	1013 ± 9	1200 ± 10	84 ± 1	0,4	Mn (mg kg⁻¹)	18,9 ± 0,1	18,5 ± 0,2	102 ± 1	0,2
Zn (mg kg⁻¹)	18,14 ± 0,98	19,42 ± 0,26	93 ± 5	2,2	Na (%)	0,2934 ± 0,0055	0,3297 ± 0,0053	89 ± 2	0,8
					S (%)	0,607 ± 0,019	0,689 ± 0,014	88 ± 3	1,3
					Zn (mg kg⁻¹)	1286 ± 38	1424 ± 46	90 ± 3	1,2

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança a 95% (n=3) // *Valores informados.

Tabela 2.7. Resultados obtidos para a análise dos materiais de referência certificado NIST 1547 (folha de pessegueiro) e NIST 1573a (folha de tomateiro) para avaliação da exatidão e precisão obtidos pela técnica de ICP OES.

NIST 1547					NIST 1573a				
Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Concordância %	RSD %	Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Concordância %	RSD %
Al (mg kg ⁻¹)	240,2 ± 16,1	248,9 ± 6,5	96 ± 6	2,7	Al (mg kg ⁻¹)	580,8 ± 142	598,4 ± 7,1	97 ± 24	2,7
Ba (mg kg ⁻¹)	128,3 ± 7,2	123,7 ± 5,5	104 ± 5	2,2	Ba (mg kg ⁻¹)	60 ± 10	63*	96 ± 16	1,9
Ca (%)	1,680 ± 0,071	1,559 ± 0,016	108 ± 4	1,6	Ca (%)	4,754 ± 0,44	5,045 ± 0,055	94 ± 9	1,0
Cu (mg kg ⁻¹)	3,45 ± 0,91	3,75 ± 0,37	92 ± 23	10,0	Cu (mg kg ⁻¹)	5,00 ± 0,41	4,70 ± 0,14	106 ± 8	0,9
Fe (mg kg ⁻¹)	247,2 ± 11,1	219,8 ± 6,8	113 ± 5	1,8	Fe (mg kg ⁻¹)	431,5 ± 39,2	367,5 ± 4,3	117 ± 11	1,0
K (%)	2,037 ± 0,17	2,433 ± 0,038	84 ± 7	3,3	K (%)	2,568 ± 0,151	2,676 ± 0,048	96 ± 6	0,7
Mg (%)	0,429 ± 0,012	0,432 ± 0,015	99 ± 3	1,2	Mn (mg kg ⁻¹)	281,6 ± 16	246,3 ± 7,1	114 ± 6	0,6
Mn (mg kg ⁻¹)	110,8 ± 1	97,8 ± 1,8	113 ± 1	0,5	P (%)	0,2561 ± 0,0210	0,2161 ± 0,0028	118 ± 10	0,9
P (%)	0,1578 ± 0,0070	0,1371 ± 0,0082	115 ± 5	1,8	S (%)	0,97 ± 0,04	0,96*	101 ± 4	0,5
Zn (mg kg ⁻¹)	15,06 ± 0,6	17,97 ± 0,53	84 ± 4	1,7	Zn (mg kg ⁻¹)	29,28 ± 1,42	30,94 ± 0,55	95 ± 5	0,5

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança a 95% (n=3) // *Valores informados.

Tabela 2.8. Resultados obtidos para a análise dos materiais de referência certificado NIST 1566b (tecido de ostra) e NIST 1568b (farinha de arroz), NIST 1547 (folha de pessegueiro) e NIST 1573a (folha de tomateiro) para avaliação da exatidão e precisão obtidos pela técnica de ICP-MS.

NIST 1568b					NIST 1573a				
Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Concordância %	RSD %	Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Concordância %	RSD %
As (mg kg ⁻¹)	0,246 ± 0,014	0,285 ± 0,014	86 ± 5	2,37	Cd (mg kg ⁻¹)	1,286 ± 0,242	1,517 ± 0,027	85 ± 16	2,07
Cd (mg kg ⁻¹)	0,023 ± 0,001	0,022 ± 0,001	104 ± 6	2,51	Cr (mg kg ⁻¹)	1,779 ± 0,861	1,988 ± 0,034	89 ± 43	19,51
Mn (mg kg ⁻¹)	19,9 ± 0,8	19,8 ± 1,8	100 ± 4	1,70	Mn (mg kg ⁻¹)	204,3 ± 11,0	246,3 ± 7,1	83 ± 5	2,19
Se (mg kg ⁻¹)	0,333 ± 0,034	0,365 ± 0,029	91 ± 9	4,11	Ni (mg kg ⁻¹)	1,826 ± 0,543	1,582 ± 0,041	115 ± 34	11,93
Zn (mg kg ⁻¹)	16,53 ± 1,08	19,42 ± 0,26	85 ± 6	2,62	Sb (mg kg ⁻¹)	0,0551 ± 0,0081	0,0619 ± 0,0032	89 ± 12	5,48
					Zn (mg kg ⁻¹)	33,62 ± 1,23	30,94 ± 0,55	109 ± 4	0,38
NIST 1566b					NIST 1547				
Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Concordância %	RSD %	Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Concordância %	RSD %
As (mg kg ⁻¹)	6,17 ± 0,56	7,65 ± 0,65	81 ± 7	3,67	Cr (mg kg ⁻¹)	1,18 ± 0,05	1,00*	118 ± 5	1,54
Cd (mg kg ⁻¹)	2,10 ± 0,21	2,48 ± 0,08	85 ± 8	4,08	Co (mg kg ⁻¹)	0,069 ± 0,001	0,070*	99 ± 1	0,46
Co (mg kg ⁻¹)	0,352 ± 0,021	0,371 ± 0,009	95 ± 6	2,40	Mn (mg kg ⁻¹)	111,2 ± 6,31	97,8 ± 1,8	114 ± 6	2,20
Ni (mg kg ⁻¹)	0,879 ± 0,028	1,04 ± 0,09	85 ± 3	1,26	Ni (mg kg ⁻¹)	0,797 ± 0,092	0,689 ± 0,095	116 ± 12	4,36
Pb (mg kg ⁻¹)	0,256 ± 0,040	0,308 ± 0,009	83 ± 12	5,87	Pb (mg kg ⁻¹)	0,768 ± 0,012	0,869 ± 0,018	88 ± 1	0,43
Sb (mg kg ⁻¹)	0,009 ± 0,003	0,011 ± 0,002	83 ± 3	15,03	Sb (mg kg ⁻¹)	0,024 ± 0,002	0,020*	118 ± 10	3,56
Se (mg kg ⁻¹)	2,27 ± 0,16	2,06 ± 0,15	110 ± 7	2,78	Sr (mg kg ⁻¹)	42,6 ± 8,1	53,0 ± 5,0	80 ± 16	8,03
V (mg kg ⁻¹)	0,598 ± 0,021	0,577 ± 0,023	104 ± 4	1,43	Zn (mg kg ⁻¹)	21,18 ± 1,56	17,97 ± 0,53	118 ± 9	2,96
					V (mg kg ⁻¹)	0,40 ± 0,04	0,37 ± 0,03	109 ± 11	4,14

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança a 95% (n=2) para 1573^a e 1547; (n=3) para 1568b e 1566b // *Valores informados.

Tabela 2.9. Valores de concordância e desvio padrão relativo para o teste de recuperação para os macrominerais e microminerais determinados por ICP OES em amostra de massa de modelar.

Elementos	Nível 1 (22,5 µg g ⁻¹)	RSD %	Nível 2 (37,5 µg g ⁻¹)	RSD%
Fe	n.d	n.d	109 ± 11	4,2
Mn	101 ± 5	2,1	87 ± 7	3,2
Zn	105 ± 12	4,7	92 ± 5	2,3

Elementos	Nível 1 (375 µg g ⁻¹)	RSD %	Nível 2 (750 µg g ⁻¹)	RSD%
Ba	85 ± 10	4,8	82 ± 1	0,6
Ca	106 ± 17	5,4	-	-
K	83 ± 0,1	0,05	93 ± 4	2,4
Mg	97 ± 3	1,7	87 ± 3	2,1
P	101 ± 4	2,2	98 ± 5	2,7
S	85 ± 5	1,8	86 ± 9	5,4

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança para nível de 95% (n=3). N.d – não determinado.

Tabela 2.10. Valores de concordância e desvio padrão relativo para o teste de recuperação para os microminerais e elementos traço determinados por ICP-MS em amostra de massa de modelar.

Elementos	Nível 1 (7,5 µg g ⁻¹)	RSD (%)	Nível 2 (22,5 µg g ⁻¹)	RSD (%)
As	110 ± 16	5,9	94 ± 11	4,6
Cd	101 ± 15	6,1	97 ± 10	4,0
Cr	93 ± 20	8,7	91 ± 10	4,6
Ni	102 ± 17	6,6	94 ± 11	4,6
Pb	96 ± 13	5,6	92 ± 9	4,0
Sb	98 ± 17	6,9	101 ± 10	4,1
Se	107 ± 16	5,9	103 ± 10	3,8

Resultados expressos como média ± intervalo de confiança para nível de 95% (n=3).

A análise de regressão linear foi aplicada com o objetivo de avaliar os dados dos resultados obtidos para análise dos CRM. Os gráficos foram construídos a partir da análise da regressão linear do logaritmo dos valores das concentrações encontradas versus o logaritmo dos valores certificados das concentrações. As **figuras 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6** mostram os gráficos para os quatro CRM analisados, expressos com um intervalo de confiança de 95% por médias de linhas pontilhadas. Podem ser observados nestas

figuras que os quatro conjuntos de CRM são ideais, com valores de interceptação iguais a zero ($b=0$), enquanto a inclinação da curva e os coeficientes de correlação são iguais à unidade ($a=1$) (Miller & Miller., 2010; Ferreira., 2015). A partir do parâmetro de regressão, verificou-se que existe uma boa correlação entre o logaritmo dos valores certificados e o logaritmo dos valores encontrados, evidenciando a precisão e exatidão dos métodos. No entanto, no CRM de tecido de ostras, **Figura 2.3**, um pequeno resíduo foi observado em relação aos valores encontrados para o método, devido ao valor da concentração de Sb, mas isso não implica prejuízo nos resultados ($b=0,0374 \pm 0,0320 > 0$).

Figura 2.3. Gráfico de regressão linear para análise do CRM de tecido de Ostra (NIST 1566B): As, Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, V e Zn.

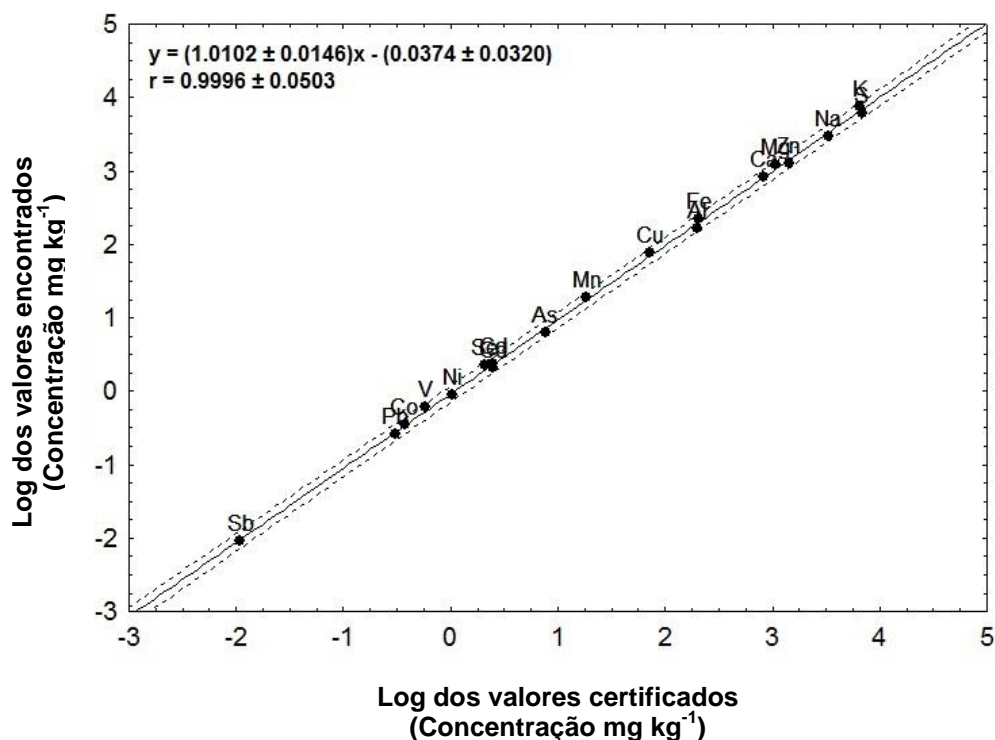


Figura 2.4. Gráfico de regressão linear para análise do CRM de Farinha de arroz (NIST 1568B): As, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Se e Zn.

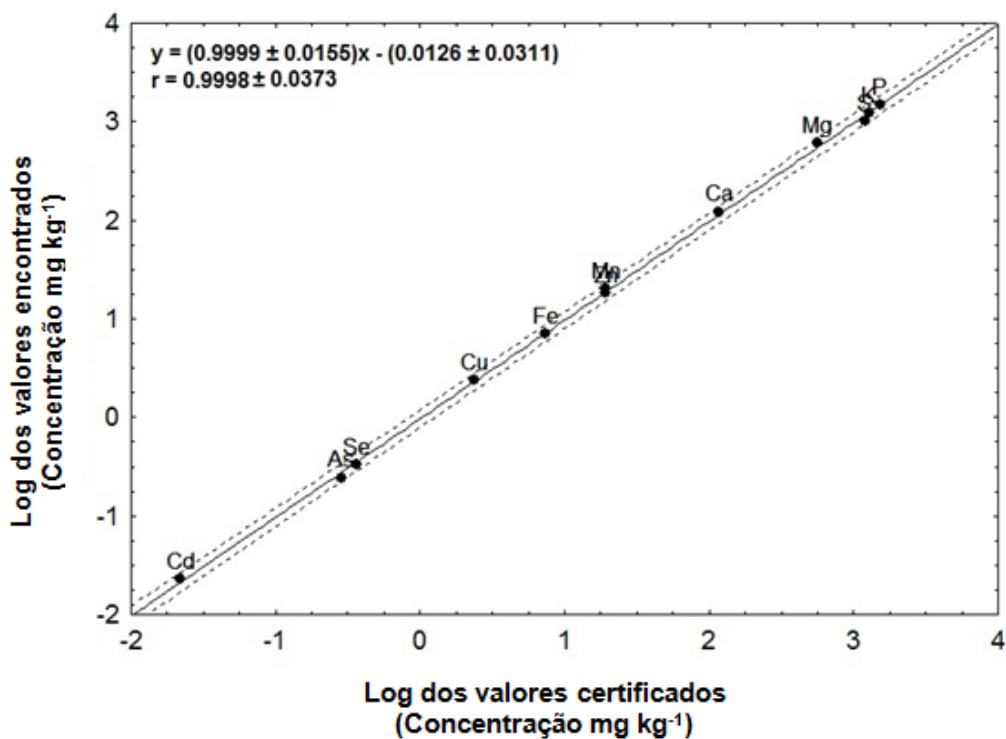


Figura 2.5. Gráfico de regressão linear para análise do CRM de Folha de pessegueiro (NIST 1547): Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sr, V e Zn.

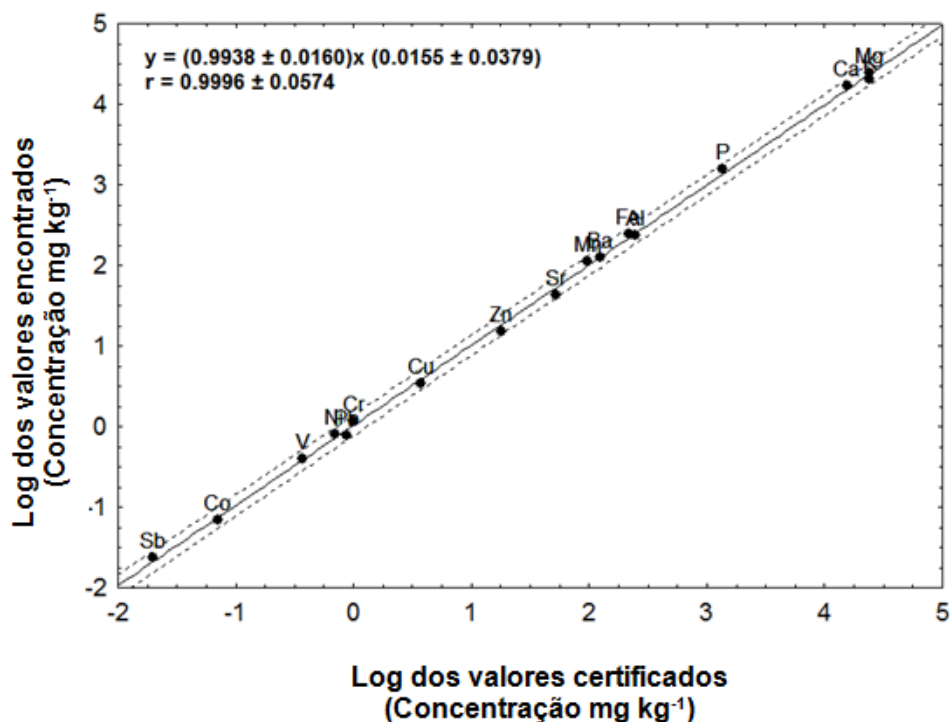
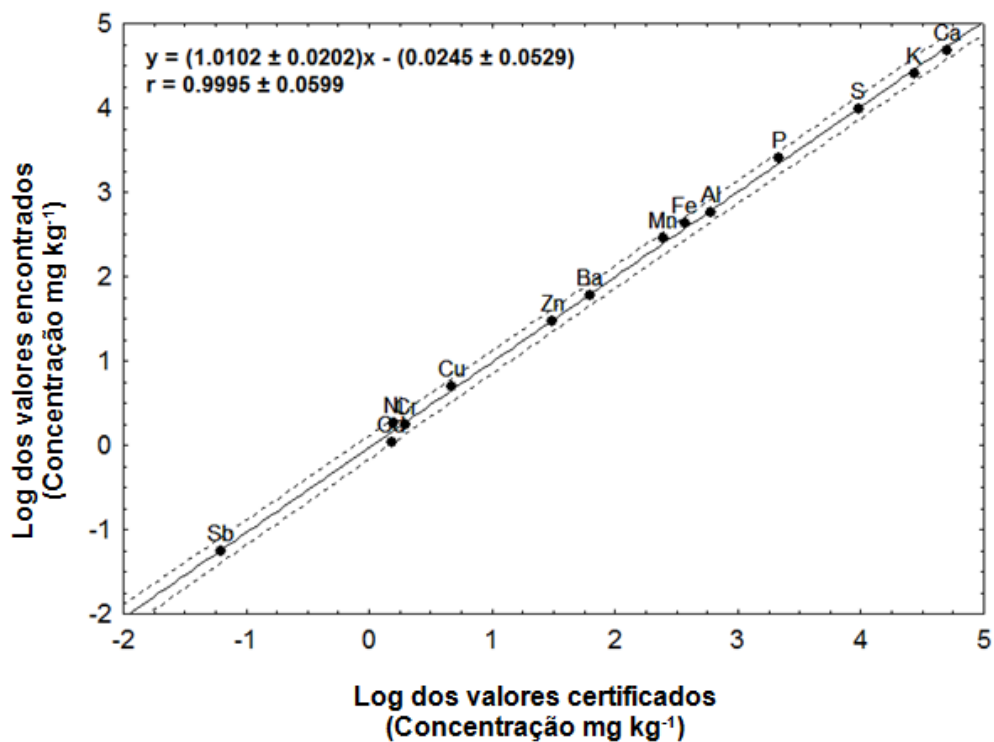


Figura 2.6. Gráfico de regressão linear para análise do CRM de Folha de tomateiro (NIST 1573a): Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Sb e Zn.



2.5. Considerações finais

Neste trabalho, o planejamento Doehlert mostrou ser eficaz na otimização das condições de digestão das amostras de massa de modelar infantil assistida por radiação micro-ondas para a obtenção das condições ótimas estabelecidas.

A proporção dos reagentes gerou soluções com concentrações ácidas residuais de $1,3 \text{ mol L}^{-1}$, podendo assim ser introduzidas diretamente para análise por ICP OES e com uma diluição (3:10) serem introduzidas por ICP-MS.

Os métodos baseados em ICP (ICP OES e ICP-MS) foram exatos e precisos para a determinação das concentrações de (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, V e Zn) presentes nas massas de modelar infantil, levando a resultados confiáveis.

Neste trabalho, a elevada capacidade analítica dos métodos baseados em ICP mostrou-se eficaz na determinação de 22 elementos, evidenciando uma excelente aplicação de rotina para análise de massas de modelar.

Capítulo 3. Determinação de metais e metaloides em massas de modelar infantil usando métodos baseados em ICP, após a lixiviação em fase gástrica e saliva simulada

3.1. Introdução

A determinação de elementos potencialmente tóxicos e a níveis traço é considerado de grande importância em diversas matrizes, como alimentos, agricultura, ambientais e também em muitos materiais de uso comum, como os brinquedos, uma vez que a manipulação destes pode levar à exposição de substâncias ou misturas químicas de alta toxicidade no organismo dos seres vivos (Erbas *et al.*, 2017).

Então, para avaliar com confiabilidade o risco que determinados elementos químicos causam à saúde, faz-se necessário a análise das concentrações totais e biodisponíveis dos metais, não metais e metaloides potencialmente tóxicos presentes na composição química dos brinquedos. (Carbonell-Capela *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015; Dahab *et al.*, 2016; Dong *et al.*, 2016; Cozzolino, 2016).

Assim, as determinações com precisão das concentrações totais, bem como biodisponíveis e bioacessíveis têm grande importância, uma vez que a presença de elementos potencialmente tóxicos nos brinquedos gera uma preocupação em relação ao crescente impacto que a migração destes pode causar à saúde infantil, pois as mesmas tendem a levar com facilidade os brinquedos à boca, mastigando ou até mesmo chupando-os (Al-Natsheh *et al.*, 2015 e Dahab *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, trabalhos têm sido publicados com o intuito de investigar as concentrações totais, biodisponíveis e bioacessíveis de elementos tóxicos e potencialmente tóxicos presentes na composição dos brinquedos e em materiais empregados para a fabricação de produtos destinados ao lazer infantil. Guney e Zagure., 2014 determinaram as concentrações totais e bioacessíveis de Cd, Cu, Ni, e Pb em joias e brinquedos metálicos por ICP OES, Dahab *et al.*, 2016 quantificaram as concentrações totais e bioacessíveis de metais tóxicos em bicos de mamadeira por ICP OES.

No entanto, não há trabalhos na literatura que determinam as concentrações totais, biodisponíveis e bioacessíveis de inúmeros metais e metaloides em massas de modelar infantil, empregando métodos baseados em ICP para quantificação. Porém, no

trabalho realizado por [Erbas et al., 2017](#), foram determinadas as concentrações totais de Cd, Co, Cu Mn, Ni, Pb em amostras de massas de modelar e tintas para face e dedos, entretanto, usando a extração em fase sólida para pré-concentração e FAAS para quantificação. Os valores obtidos variaram entre <LoD a $2,0 \pm 0,0$ (Cd), <LoD (Co), <LoD a 158 ± 9 (Cu), <LoD a $13,0 \pm 0,7$ (Mn), $1,2 \pm 0,0$ a $5,3 \pm 0,3$ (Ni) e de <LoD a $8,0 \pm 0,8$ (Pb).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo determinar as concentrações totais e biodisponíveis com simulação na fase gástrica e na saliva de Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, V e Zn em massas de modelar infantil de variadas cores e marcas, usando as técnicas de ICP OES e ICP-MS para quantificação.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar as concentrações totais de metais e metaloides potencialmente tóxicos na composição de amostras de massas de modelar infantil;
- Determinar e avaliar as concentrações biodisponíveis (lixiviadas) através da simulação gástrica e salivar de metais e metaloides potencialmente tóxicos na composição de amostras de massas de modelar infantil;
- Utilizar ferramentas quimiométricas como PCA e HCA para investigar quantitativamente as relações entre os valores dos dados obtidos para as amostras;
- Avaliar as concentrações dos elementos químicos conforme normas/legislações vigentes.

3.3. Experimental

3.3.1. Instrumentação

Toda a parte de otimização e configuração instrumental utilizada neste trabalho foi escrita detalhadamente no **Capítulo 2**, seção 2.3.1.

3.3.2. Materiais, reagentes e soluções

Para a etapa de digestão das amostras de massas de modelar infantil os reagentes utilizados foram os mesmos citados no **Capítulo 2**, seção 2.3.2.

Foi utilizado ácido clorídrico 37% m m⁻¹ (HCl, Merck, Darmstadt, Alemanha) para preparação de uma solução de HCl 0,07 mol L⁻¹ e Cloreto de sódio (NaCl, Merck, Darmstadt, Alemanha) para o preparo de uma solução de NaCl 9% m v⁻¹ para o procedimento de biodisponibilidade (lixiviação) com simulação da fase gástrica e da saliva, respectivamente. A água deionizada utilizada foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm.

As vidrarias utilizadas nos experimentos foram previamente descontaminadas com solução de ácido nítrico (10% v v⁻¹) por 24 horas, depois lavadas com água deionizada e secas a temperatura ambiente ([Lopes et al., 2009](#); [Dantas et al., 2013](#)).

Para as análises no ICP OES e no ICP-MS para a determinação das concentrações totais dos elementos, as curvas de calibração externas foram preparadas da mesma maneira de como foi descrita no **Capítulo 2**, seção 2.3.2. Para as determinações das concentrações biodisponíveis simulando a fase salivar e gástrica, as curvas analíticas foram realizadas através de simulação de matriz.

Para a simulação de matriz para análises dos elementos na fase salivar, o NaCl (9%) usado passou por uma diluição com água deionizada para que a concentração de 9% m v⁻¹ passasse a uma concentração de 3% m v⁻¹ para as quantificações no ICP OES. Após uma nova diluição da solução 3% m v⁻¹ por um fator de 1:10 as curvas analíticas foram construídas para análises no ICP-MS. Já para as determinações simulando a fase gástrica, as curvas analíticas foram construídas usando a solução de HCl 0,07 mol L⁻¹. As diluição e reagentes usados são detalhados nas seções 3.3.4 e 3.3.5.

3.3.3. Preparo das amostras de massas de modelar

Para a análise da investigação do risco que a presença de metais potencialmente tóxicos em massas de modelar infantil causa à saúde das crianças, 115 amostras de massas de modelar infantil de variadas cores e marcas em formas de bastão/rolinhos e algumas em potes foram compradas em estabelecimentos comerciais de cidades do Brasil, da Espanha e de Portugal. No Brasil, as amostras foram compradas nas cidades de Salvador / Bahia, João Pessoa / Paraíba e Florianópolis / Santa Catarina, as amostras da Espanha foram compradas em Vigo / Galiza. Já as amostras de Portugal, foram compradas em Aveiro, como mostra a **Tabela A1** no apêndice. As composições químicas das massas de modelar variam de acordo com o fabricante, como mostrado na **Tabela A2** no apêndice.

Todas as amostras de massas de modelar de variadas cores e marcas foram usadas para a determinação da concentração total dos elementos químicos. No entanto, para a determinação das concentrações biodisponíveis (lixiviação) na simulação da fase gástrica, três amostras de coloração variada de cada marca foram usadas, e para a determinação da concentração biodisponível (lixiviação) na simulação da saliva uma amostra de cada marca foi utilizada.

O processo de secagem das amostras de massa de modelar infantil ocorreu da mesma maneira que foi descrita no **Capítulo 2**, seção 2.3.3. Em seguida, 0,2000 (\pm 0,0001) g de amostras foram pesadas em balança analítica e digeridas em forno com radiação micro-ondas, usando HNO₃ e H₂O₂ cujos volumes usados estão na metodologia descrita no **Capítulo 2**, seção 2.3.3 (Ávila et al., 2018).

As concentrações de Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S e Zn foram determinadas usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com vista axial. As concentrações dos elementos As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn foram determinadas empregando um espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente após a diluição das amostras digeridas com água deionizada em uma proporção de 3:10, uma vez que o conteúdo máximo de sólidos recomendado para análises em ICP-MS é de menor do que 2% ($m\ v^{-1}$) (Barros et al., 2018). As linhas usadas para a determinação dos elementos químicos por ICP OES e os isótopos estáveis usados para determinação por ICP-MS foram os mesmos utilizados, validados e descritos no **Capítulo 2**, seção 2.3.1 (Ávila et al., 2018).

3.3.4. Biodisponibilidade (lixiviação) de metais e metaloides usando simulação em fase gástrica com HCl

Durante o manuseio das massas de modelar, as crianças podem levá-las à boca e acidentalmente ingerí-las por serem brinquedos fáceis de obter pequenas partes e bastantes atrativos por sua estrutura macia. Então, os elementos potencialmente tóxicos presentes nas massas podem ser dissolvidos em fluido gástrico ácido e tornar-se biodisponível no organismo (Zhao et al., 2018).

Sendo assim, foram selecionadas três amostras de cada marca. Estas amostras foram usadas para a extração com simulação da fase gástrica, usando HCl 0,07 mol L⁻¹. O procedimento utilizado faz parte do protocolo recomendado pelas legislações brasileiras (INMETRO e ABNT, Norma Mercosul NM 300-3:2002, Segurança de brinquedos Parte 3: Migração de certos elementos) e pelo Parlamento Europeu e do conselho na Diretiva 2009/48/CE relativa à segurança dos brinquedos (Brasil^{c.}, 2002; Guney et al., 2014; Brasil^{b.}, 2016; Diretiva 2009/48/CE., 2016).

Neste trabalho, o procedimento consistiu na medida da massa de 0,2000 (\pm 0,0001)g de amostra pulverizada em balança analítica usando tubos do tipo falcon de 50 mL, em que foi adicionado as amostras 10 mL de HCl 0,07 mol L⁻¹ para uma proporção de 1:50. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma incubadora (Tecnal modelo TE-4200, São Paulo, Brasil) sem a presença da luz e agitadas por 1 minuto, em uma rotação de 230 rpm. Posteriormente foi medido o pH das amostras os quais estavam entre 1 e 1,5 e em seguida colocadas sob agitação por 1 hora em uma velocidade de (230 rpm) a uma temperatura de 37 \pm 2°C. Após esse tempo, as amostras foram deixadas em repouso por mais 1 hora e em seguida colocadas em uma centrífuga (Marconi MA-1810, São Paulo, Brasil) para separar o particulado e retirar o sobrenadante. Posteriormente o sobrenadante foi analisado por ICP OES para a determinação das concentrações biodisponíveis (lixiviação) de Al, Ba, Ca, Co, Fe, K, Mg, Na, P e S e por ICP-MS para a determinação das concentrações biodisponíveis (lixiviação) dos elementos As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn. Os brancos analíticos foram preparados seguindo o mesmo procedimento das amostras de massas de modelar, no entanto, sem conter as amostras na solução. Todas as amostras e brancos analíticos foram realizados em triplicatas.

3.3.5. Biodisponibilidade (lixiviação) de metais e metaloides usando simulação da saliva com NaCl

Para a avaliação dos riscos que a solubilização de elementos potencialmente tóxicos causam à saúde, foi utilizada uma amostra de massa de modelar de cada marca, as quais foram submetidas a um estudo em saliva simulada, representando o cenário de exposição que o contato da massa de modelar com a boca pode causar.

O procedimento de extração da saliva simulada foi realizado baseando-se no método utilizado por [Weidenhame et al., 2011](#) ; [Oyeyiola et al., 2017](#). O procedimento consistiu na medida da massa de $0,1000 \pm (0,0001)$ g da amostra pulverizada de massa de modelar infantil em balança analítica usando tubos do tipo falcon de 50 mL, nos quais foram adicionados junto à amostra 5 mL de NaCl 9 % $m v^{-1}$ e introduzidos em uma incubadora sob agitação em uma velocidade de 230 rpm por 1 hora em uma temperatura de 37 ± 2 °C. Após esse tempo, as amostras foram deixadas em repouso por 1 hora, e em seguida levadas à centrifuga para separar o particulado e retirar o sobrenadante. O sobrenadante foi então aferido com água deionizada para 15 mL, com o intuito de reduzir a concentração do NaCl de 9% $m v^{-1}$ para 3% $m v^{-1}$, nas injeções das amostras para quantificação no ICP OES e no ICP-MS. Entretanto, na análise por ICP-MS, as amostras foram novamente diluídas numa proporção 1:10 para reduzir ainda mais a concentração do NaCl. Os brancos analíticos foram preparados seguindo o mesmo procedimento e diluições das amostras de massas de modelar, no entanto, sem conter as amostras na solução. Todas as amostras foram realizadas em triplicatas.

3.3.6. Estudo de avaliação de risco

Após a determinação das concentrações totais das amostras de massas de modelar infantil foram determinadas as concentrações biodisponíveis dos elementos químicos nas amostras usando o procedimento em saliva simulada e em fase gástrica. Os valores das concentrações biodisponíveis para os elementos foram calculados de acordo com a legislação brasileira, com a legislação europeia e com a legislação americana.

As legislações brasileiras, INMETRO e ABNT, estabelecem valores de concentrações biodisponíveis apenas para As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb e Se, como mostrado na **Tabela 3.1**. As concentrações biodisponíveis dos elementos traço são calculadas através da **Equação 3.1**, que usa a concentração analítica biodisponível após a correção analítica, a qual é usada para reduzir o limite de migração para uma margem de segurança razoável, como é estabelecido pela legislação brasileira. Os valores de correção analítica para os elementos são mostrados na **Tabela 3.1** (Brasil^c, 2002; Brasil^b, 2016).

$$\text{Concentração analítica} = \frac{\text{Concentração analítica} \times \text{Valor de correção analítica}}{100} \quad \text{Eq. 3.1}$$

em que, a concentração analítica é a concentração biodisponível obtida na análise e o valor de correção analítica é o valor considerado pelo INMETRO e ABNT para calcular as concentrações para avaliação.

Tabela 3.1. Valores de migração máxima aceitável de elementos no material de brinquedo e valores da correção analítica (Brasil^c, 2002; Brasil^b, 2016).

Elementos	Qualquer material de brinquedo (exceto massa de modelar e tinta para pintar com os dedos) / (mgkg ⁻¹)	Massa de modelar e tinta para pintar com os dedos / (mg kg ⁻¹)	Valores de correção analítica (%)
Antimônio	60	60	60
Arsênio	25	25	60
Bário	1000	250	30
Cádmio	75	50	30
Chumbo	90	90	30
Cromo	60	25	30
Mercúrio	60	25	50
Selênio	500	500	60

No entanto, de acordo com a legislação europeia na Diretiva 2009/48/CE, os valores das concentrações biodisponíveis dos elementos químicos são calculadas de acordo com os valores de ingestão diária química (CDI) e do índice de perigo (HI), o qual não pode exceder o valor de 1, pois se HI for maior do que 1 o valor é significativo, evidenciando a não conformidade da amostra. Esta legislação estabelece valores de

migração máxima para Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr e Zn, os valores de máximo são mostrados na **Tabela 3.2** ([Directiva 2009/48/CE., 2016](#)).

Tabela 3.2. Valores de migração máxima aceitável de elementos no material de brinquedo ([Directiva 2009/48/CE., 2016](#)).

Elemento	Material de brinquedo seco, quebradiço, em pó ou maleável. (mg kg ⁻¹)	Material de brinquedo líquido ou viscoso (mg kg ⁻¹)	Material de brinquedo raspado (mg kg ⁻¹)
Alumínio	5625	1406	70000
Antimônio	45	11,3	560
Arsênio	3,8	0,9	47
Bário	1500	375	18750
Boro	1200	300	15000
Cádmio	1,3	0,3	17
Cromo (III)	37,5	9,4	460
Cromo (VI)	0,02	0,005	0,2
Cobalto	10,5	2,6	130
Cobre	622,5	156	7700
Chumbo	13,5	3,4	160
Manganês	1200	300	15000
Mercúrio	7,5	1,9	94
Níquel	75	18,8	930
Selênio	37,5	9,4	460
Estrôncio	4500	1125	56000
Estanho	15000	3750	180000
Zinco	3750	938	46000

Vale ressaltar que os valores-limite da **Tabela 3.2** acima, não se aplicam aos brinquedos ou componentes dos brinquedos que, em virtude da sua acessibilidade, função, massa ou do seu volume excluem claramente qualquer perigo decorrente das ações de sorver, lambar ou ingerir ou de um contato prolongado com a pele, quando utilizados para que se destinam ou quando for feita uma utilização previsível, tendo em conta o comportamento das crianças ([Directiva 2009/48/CE., 2016](#)).

As concentrações biodisponíveis do CDI e do HI são calculadas de acordo com as **Equações 3.2 e 3.3**, respectivamente, como estabelecido pela legislação europeia.

$$CDI = \frac{Q_{bio} \times ED}{BW} \quad \text{Eq. 3.2}$$

em que, CDI é a ingestão diária química, Q_{bio} é a fração biodisponível, ED é a duração da exposição e BW é o peso médio infantil. Estes valores foram calculados para todas as amostras levando em consideração que o peso infantil médio de uma criança entre 3 e 4 anos de idade (idade mínima permitida para fazer uso das massas de modelar) é de aproximadamente 15 kg e o tempo de exposição usado foi de 60 min ($0,042 \text{ d}^{-1}$).

$$HI = \frac{CDI}{RFD} \quad \text{Eq. 3.3}$$

em que, HI é o índice de perigo, CDI é a ingestão diária química, RFD são os valores referência, como mostrado na **Tabela 3.3** Estes valores de RFD são encontrados em publicações de (Guney e Zagury., 2014; Van Engelen et al., 2015; Cui et al., 2015; Zhao et al., 2018).

Tabela 3.3. Valores de referência diário (RFD) em $\mu\text{g kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$, valores obtidos na literatura (Guney e Zagury., 2014; Van Engelen et. al. ; Cui et.al., 2015; Zhao et. al., 2018).

Elemento	RFD ($\mu\text{g kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$)
Alumínio	750
Antimônio	6
Arsênio	1
Bário	600
Boro	160
Cádmio	0,5
Cromo	5
Cobalto	1,4
Cobre	83
Chumbo	3,6
Manganês	160
Mercúrio	2
Níquel	10
Selênio	5
Prata	5
Estrôncio	600
Zinco	500

Já de acordo com a legislação americana USEPA e CSPC, os valores de migração máxima são estabelecidos somente para Cd e Pb. As concentrações biodisponíveis também são calculadas através do CDI e do HI, como exige a legislação europeia, de acordo com as **Equações 3.2 e 3.3** respectivamente. Para Cd o valor máximo de

concentração biodisponível é de 75 mg kg^{-1} e para a concentração de Pb é de 90 mg kg^{-1} , em que a ingestão diária para Cd em crianças de até 1 ano é de $9,2 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$, para 3 anos é de $13,5 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$, e para 6 anos é de $20,2 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$. Para o elemento Pb, esse valor de ingestão diária não pode ultrapassar $15 \text{ } \mu\text{g dia}^{-1}$ para qualquer faixa etária (USEPA., 2005).

3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Parâmetros de desempenho do método analítico

Para a determinação dos parâmetros de desempenho nas concentrações totais e biodisponíveis dos elementos químicos nas massas de modelar infantil a digestão ácida foi realizada sem massa de amostra, ou seja, foi realizada usando a solução do branco analítico. No método analítico baseado na análise por ICP OES, os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram calculados usando a concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC) e a razão sinal/ruído (SBR), de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (IUPAC., 1978). Os valores dos parâmetros de desempenho foram calculados da mesma maneira como foi discutido no **Capítulo 2, seção 2.4.2.**

Na **Tabela 2.4** mostrada detalhadamente no **Capítulo 2, seção 2.4.2**, estão mostrados os valores obtidos dos LoD e LoQ para análise das concentrações totais de massas de modelar infantil por ICP OES, que variaram entre $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cu) e $0,16 \text{ g kg}^{-1}$ (Ca) para os valores de LoD e entre $0,30 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cu) e $0,54 \text{ g kg}^{-1}$ (Ca) para os valores de LoQ.

Já os valores de LoD e LoQ para as concentrações solúveis simulando a fase gástrica com HCl determinadas nas amostras por ICP OES variaram entre $0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fe) e $0,36 \text{ g kg}^{-1}$ (Al) para os LoD e de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fe) e $1,20 \text{ g kg}^{-1}$ (Al) para os LoQ. Já nas análises simulando a saliva usando NaCl, os valores para LoD variaram entre $2 \times 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1}$ (Ba) e $1,51 \text{ g kg}^{-1}$ (Na), já para os valores de LoQ a variação foi entre $6,0 \times 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1}$ (Ba) e $5,03 \text{ g kg}^{-1}$ (Na). Estes valores são mostrados na **Tabela 3.4.**

Tabela 3.4. Valores de LoD e LoQ para as concentrações biodisponíveis simulando a fase gástrica e na saliva para os elementos determinados por ICP OES.

Elementos	Fase Gástrica		Fase na Saliva	
	LoD	LoQ	LoD	LoQ
Al (g kg ⁻¹)	0,36	1,20	0,01	0,004
Ba (mg kg ⁻¹)	0,01	0,05	2,0 x 10 ⁻⁵	6,0 x 10 ⁻⁵
Ca (g kg ⁻¹)	0,21	0,71	9,0 x 10 ⁻⁴	3,1 x 10 ⁻³
Cu (mg kg ⁻¹)	0,18	0,61	8,5 x 10 ⁻⁴	2,8 x 10 ⁻³
Fe (mg kg ⁻¹)	0,002	0,01	1,3 x 10 ⁻⁴	4,4 x 10 ⁻⁴
K (g kg ⁻¹)	0,0004	0,001	0,037	0,122
Mg (g kg ⁻¹)	0,01	0,04	1,6 x 10 ⁻³	5,4 x 10 ⁻³
Na (g kg ⁻¹)	0,001	0,005	1,51	5,03
P (g kg ⁻¹)	0,004	0,01	0,007	0,023
S (g kg ⁻¹)	0,04	0,14	0,013	0,044

Para as análises por ICP-MS, os valores de LoD foram calculados realizando a multiplicação de 3 vezes o desvio padrão de dez medidas das soluções dos brancos analíticos, dividido pela inclinação da curva analítica para cada elemento ($LoD = 3 \times RSD_{branco/s}$) e os LoQ foram calculados como sendo a multiplicação de 10 vezes o desvio padrão de dez medidas das soluções dos brancos analíticos, dividido pela inclinação da curva analítica para cada elemento ($LoQ = 10 \times RSD_{branco/s}$).

Os LoD calculados para as concentrações totais dos elementos por ICP-MS variaram entre 0,001 mg kg⁻¹ para Cd, Co, Sb e V e 0,08 mg kg⁻¹ para Se. Os LoQ obtidos variaram de 0,003 mg kg⁻¹ para Cd, Co, Sb e V a 0,26 mg kg⁻¹ para Se, como mostrado detalhadamente na **Tabela 2.4**, no **Capítulo 2**, seção 2.4.2.

Para as concentrações solúveis das amostras determinadas por ICP-MS simulando a fase gástrica com HCl variaram entre 0,005 mg kg⁻¹ (As) e 0,20 mg kg⁻¹ (Zn) para os LoD e de 0,015 mg kg⁻¹ (As) e 0,65 mg kg⁻¹ (Zn) para os LoQ. Já nas análises simulando a saliva usando NaCl, os valores para LoD variaram entre 0,0001 mg kg⁻¹ (Cd e Se) e 3,15 mg kg⁻¹ (Ni), já para os valores de LoQ a variação foi entre 0,0004 mg kg⁻¹ (Cd e Se) e 10,49 mg kg⁻¹ (Ni). Estes valores são mostrados na **Tabela 3.5**.

Tabela 3.5. Valores de LoD e LoQ para as concentrações biodisponíveis simulando a fase gástrica e na saliva para os elementos determinados por ICP-MS.

Elementos	Fase Gástrica		Fase na Saliva	
	LoD	LoQ	LoD	LoQ
As (mg kg ⁻¹)	0,005	0,015	0,01	0,002
Cd (mg kg ⁻¹)	0,08	0,27	0,0001	0,0004
Co (mg kg ⁻¹)	0,01	0,02	0,05	0,16
Cr (mg kg ⁻¹)	0,01	0,02	0,002	0,006
Mn (mg kg ⁻¹)	0,09	0,31	0,18	0,61
Ni (mg kg ⁻¹)	0,13	0,45	3,15	10,49
Pb (mg kg ⁻¹)	0,15	0,52	0,01	0,05
Sb (mg kg ⁻¹)	0,12	0,42	0,08	0,26
Se (mg kg ⁻¹)	0,14	0,47	0,0001	0,0004
Sr (mg kg ⁻¹)	0,04	0,13	0,22	0,73
V (mg kg ⁻¹)	0,01	0,03	0,001	0,004
Zn (mg kg ⁻¹)	0,20	0,65	0,26	0,86

3.4.2. Controle de qualidade

O método usado para digestão das amostras de massa de modelar infantil foi descrito detalhadamente no **Capítulo 2**, seção 2.3.3. Os valores das concentrações de alguns elementos determinados por ICP OES e ICP-MS apresentaram valores inferiores ou muito próximos dos valores obtidos para os limites de quantificação. Dessa forma, quatro materiais de referência certificados (Farinha de arroz - NIST 1568b, Tecido de ostra – NIST 1566b, Folha de pessegueiro – NIST 1547, Folha de tomateiro – 1573a) foram analisados para avaliar a precisão e exatidão do método de digestão proposto, bem como testes de recuperação. Estes CRM foram usados, considerando que as composições das amostras de massa de modelar são de materiais utilizados como alimentos, sendo estes, farinha de trigo ou o amido de milho, conforme são especificados nos rótulos e descritos na **Tabela A2** no apêndice, os quais apresentam alto teor de matéria orgânica. Dessa forma, os CRM escolhidos também possuem grande quantidade de matéria orgânica sendo assim adequados para a validação do método analítico.

Os valores de % RSD também foram calculados para rastrear a variabilidade dos resultados, em que para a técnica de ICP OES os valores variaram entre 0,4 (S) – 6,2 (Cu) % para o CRM (NIST 1568b), entre 0,2 (Mn e Cu) – 9,9 (Al) % (NIST 1566b), 0,5 (Mn) – 10,0 (Cu) % (NIST 1547) e de 0,5 (S e Zn) – 2,7 (Al) % (NIST 1573a). Já para a técnica de ICP-MS os valores de %RSD variaram entre 1,70 (Mn) – 4,11 (Se) % (NIST 1568b), 0,38 (Zn) – 19,51 (Cr) % (NIST 1573a), 1,26 (Ni) – 15,03 (Sb) % (NIST 1566b) e de 0,43 (Pb) – 8,03 (Sr) % (NIST 1547), como mostrado detalhadamente no **Capítulo 2** nas **Tabelas 2.5, 2.6 e 2.7**. Os altos valores de %RSD obtidos podem ser explicados devido às baixas concentrações de Sb nos CRM e a proximidade dos valores das concentrações com os LoQ obtidos para método proposto.

Contudo, os valores obtidos para os materiais de referência certificados foram considerados satisfatórios, indicando que o método utilizado para a análise das amostras de massas de modelar infantil, bem como as técnicas de análise, apresentam precisão e exatidão para as medidas.

Para os testes de recuperação, os valores de %RSD variaram de 0,05 % (K) – 5,4 % (S e Ca) para análises realizadas por ICP OES. Já nas análises realizadas por ICP-MS os valores de %RSD variaram entre 3,8 % (Se) – 8,7 % (Cr), como mostrados no **Capítulo 2** nas **Tabelas 2.8 e 2.9** respectivamente.

Para a avaliação da reprodutibilidade do método utilizado para a determinação das concentrações biodisponíveis (simulação da fase gástrica e saliva), foram realizados testes de recuperação, usando uma amostra de massa de modelar como referência.

Na avaliação das concentrações biodisponíveis com simulação da fase gástrica foram realizados testes de recuperação em quatro níveis (5,0; 10; 25 e 50 $\mu\text{g g}^{-1}$) para Fe e nos níveis (3000; 5000; 15000; 30000 $\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos Al, Ca, K, Mg, P e S ([Brasil^c, 2002](#); [Directiva 2009/48/CE, 2016](#); [Brasil^b, 2016](#)). Na simulação da saliva ([Weidenhame et al., 2011](#); [Oyeyiola et al., 2017](#)), os testes de recuperação foram realizados em quatro níveis (1500; 2500; 7500; 15000 $\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos químicos Al, Na, P e S, todos determinados por ICP OES, como mostrado nas **Tabelas 3.6 e 3.7** respectivamente.

Tabela 3.6. Valores de percentagem de concordância para o teste de recuperação da biodisponibilidade (Simulação na fase gástrica) das amostras de massa de modelar infantil por ICP OES.

Elementos	5,0 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	50 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	100 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Fe	95 \pm 2	108 \pm 5	89 \pm 7	96 \pm 3
Elementos	3000 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5000 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15000 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	30000 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	88 \pm 4	93 \pm 8	85 \pm 2	85 \pm 3
Ca	108 \pm 9	104 \pm 5	84 \pm 3	82 \pm 1
K	100 \pm 3	103 \pm 5	85 \pm 2	86 \pm 6
Mg	99 \pm 6	95 \pm 6	95 \pm 4	86 \pm 4
P	89 \pm 4	84 \pm 2	84 \pm 2	86 \pm 5
S	101 \pm 6	104 \pm 1	86 \pm 5	81 \pm 1

Resultados expressos como média \pm desvio padrão (s) // (n=3) para um nível de 95% de confiança.

Tabela 3.7. Valores de percentagem de concordância para o teste de recuperação da biodisponibilidade (Simulação na saliva) das amostras de massa de modelar infantil por ICP OES.

Elementos	1500 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2500 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7500 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	15000 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	91 \pm 6	83 \pm 4	82 \pm 4	82 \pm 1
Na	86 \pm 8	n.d	n.d	98 \pm 3
P	105 \pm 7	106 \pm 1	89 \pm 6	84 \pm 2
S	97 \pm 2	95 \pm 2	91 \pm 5	90 \pm 1

Resultados expressos como média \pm desvio padrão (s) // (n=3) para um nível de 95% de confiança// n.d- não determinado.

Na determinação dos elementos por ICP-MS, o teste com simulação na fase gástrica foi realizado em três níveis (1,5; 2,5 e 5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$) para os elementos Co, Cr, Mn, Ni, Sr, V e Zn (Brasil^c, 2002; Directiva 2009/48/CE, 2016; Brasil^b, 2016;). Na simulação na saliva (Weidenhame et al., 2011; Oyeyiola et al., 2017), o teste de recuperação foi realizado em três níveis (3,0; 5,0; e 10 $\mu\text{g g}^{-1}$) para Cr, Mn, Sr, V e Zn, todos determinados por ICP-MS, como mostrado nas Tabelas 3.8 e 3.9 respectivamente.

Tabela 3.8. Valores de percentagem de concordância para o teste de recuperação da biodisponibilidade (simulação na fase gástrica) das amostras de massa de modelar infantil por ICP-MS.

Elementos	1,5 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2,5 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,0 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Co	98 ± 1	100 ± 5	93 ± 3
Cr	110 ± 4	85 ± 4	83 ± 2
Mn	95 ± 6	115 ± 6	n.d
Ni	103 ± 6	95 ± 1	102 ± 5
Sr	n.d	90 ± 5	115 ± 5
V	90 ± 1	105 ± 2	94 ± 3
Zn	106 ± 5	105 ± 3	93 ± 2

Resultados expressos como média ± desvio padrão (s) // (n=3) para um nível de 95% de confiança// n.d- não determinado.

Tabela 3.9. Valores de percentagem de concordância para o teste de recuperação da biodisponibilidade (Simulação na saliva) das amostras de massa de modelar infantil por ICP-MS.

Elementos	3,0 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5,0 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	10,0 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cr	90 ± 5	106 ± 1	91 ± 1
Mn	103 ± 5	98 ± 1	96 ± 1
Sr	94 ± 2	96 ± 4	93 ± 1
V	94 ± 5	95 ± 8	94 ± 1
Zn	100 ± 7	88 ± 3	96 ± 1

Resultados expressos como média ± desvio padrão (s) // (n=3) para um nível de 95% de confiança.

Os resultados mostram que na avaliação da reprodutibilidade das concentrações biodisponíveis através de testes de recuperação nas massas de modelar simulando a fase gástrica para os elementos determinados por ICP OES, os valores de concordância variaram de 81 ± 1 (S) a 108 ± 9 (Ca), como mostrado na **Tabela 3.6**. Na simulação da saliva, os valores de concordância para os elementos determinados por ICP OES variaram de 82 ± 4 (Al) a 106 ± 1 (P), como mostrado na **Tabela 3.7**.

Para os elementos determinados por ICP-MS com simulação na fase gástrica, os valores de concordância variaram de 83 ± 2 (Cr) a 115 ± 5 (Sr), como mostrado na

Tabela 3.8. Já na simulação da saliva, a concordância variou de 88 ± 3 (Zn) a 106 ± 1 (Cr), como mostrado na **Tabela 3.9**.

Dessa forma, fica em evidência que o método analítico utilizado para a determinação das concentrações biodisponíveis simulando a fase gástrica e a salivar é satisfatório.

3.4.3. Aplicação Analítica

3.4.3.1. Concentração total dos elementos em massas de modelar

As amostras analisadas incluem um total de 115 amostras de massas de modelar infantil de coloração e marcas variadas, nas quais foram determinadas as concentrações de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S e Zn determinados por ICP OES e para os elementos químicos As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn determinados por ICP-MS. As concentrações dos elementos são apresentadas na **Tabela 3.10** para os elementos determinados por ICP OES e na **Tabela 3.11** para os elementos determinados por ICP-MS.

Na **Tabela 3.10** os valores das concentrações obtidas variaram entre $<133 \text{ mg kg}^{-1}$ e $11,04 \pm 3,00 \text{ g kg}^{-1}$ (Al), $<1,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,17 \pm 0,01 \text{ g kg}^{-1}$ (Ba), $<0,54$ e $75,86 \pm 3,09 \text{ g kg}^{-1}$ (Ca), $< 0,30$ e $94,95 \pm 3,62 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cu), $<5,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e $1,59 \pm 0,30 \text{ g kg}^{-1}$ (Fe), $< 0,14$ e $33,47 \pm 0,75 \text{ g kg}^{-1}$ (K), $< 0,003$ e $15,24 \pm 0,44 \text{ g kg}^{-1}$ (Mg), $<0,03$ e $36,77 \pm 0,50 \text{ g kg}^{-1}$ (Na), $<0,030$ e $57,43 \pm 0,88 \text{ g kg}^{-1}$ (P), $<0,10$ e $48,49 \pm 1,02 \text{ g kg}^{-1}$ (S).

Já as concentrações dos elementos determinados por ICP-MS na **Tabela 3.11** obtiveram concentrações variando entre $<0,03$ e $1,42 \pm 0,51 \text{ mg kg}^{-1}$ (As), $<0,003$ e $0,32 \pm 0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd), $<0,003$ e $0,53 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ (Co), $< 0,03$ e $9,33 \pm 0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cr), $<0,25$ e $121,05 \pm 1,88 \text{ g kg}^{-1}$ (Mn), $<0,03$ e $19,06 \pm 4,92 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ni), $<0,010$ e $7,55 \pm 0,86 \text{ mg kg}^{-1}$ (Pb), $<0,003$ e $0,06 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sb), $<0,26$ e $0,53 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ (Se), $0,91 \pm 0,38$ e $334,17 \pm 37,52 \text{ mg kg}^{-1}$ (Sr), $<0,005$ e $3,35 \pm 0,75 \text{ mg kg}^{-1}$ (V) e de $<0,18$ e $11,82 \pm 0,49 \text{ g kg}^{-1}$ (Zn).

De acordo com a legislação brasileira (INMETRO), os valores obtidos para as concentrações totais estão dentro dos limites para os elementos (As, Ba, Cd, Cr, Pb, Se e Sr), os quais são estabelecidos os valores de máximo pela legislação do INMETRO. Já de acordo com a legislação europeia (Directiva 2009/48/CE) a amostra do grupo "O"

apresentou concentração de “Al” acima do permitido pela legislação, cerca de 700 vezes acima do valor permitido, evidenciando que esta amostra não tem permissão para ser comercializada nos países europeus. De acordo com a legislação americana, as amostras estão com concentrações dentro do permitido para Cd e Pb, únicos elementos que são estabelecidos valores de máximo pela USEPA.

A concentração de “Al” obtida para a amostra “O” difere bastante das concentrações para as demais amostras, isto pode ser explicado devido a composição dessa amostra ser diferente das demais, pois esta apresenta argila em sua composição, as demais apresentam material alimentício como amido e farinha de trigo, isso pode ter influenciado no alto valor de concentração para Al.

Foi observado através das concentrações obtidas para as amostras de massas de modelar, que algumas amostras apresentaram variações significativas entre as concentrações de algumas elementos em função da coloração, como nas amostras das marcas A, B, D, E, F,G, H, J, K, L e M para as análises por ICP OES. Já para as análises por ICP-MS, as amostras de marcas A, C, D, F, G, J e L apresentaram variações significativas entre as concentrações para alguns elementos químicos em função da coloração. Isto pode ser explicado devido aos constituintes das amostras, como por exemplo, o tipo de corante utilizado para dar coloração. Vale ressaltar que as amostras descritas de mesma marca, pertencem ao mesmo lote e embalagem.

As concentrações totais de todas as amostras de massas de modelar analisadas para os elementos que apresentam concentrações estabelecidas nas legislações são melhores visualizadas através dos gráficos das **Figuras A1 a A14** no apêndice, nos quais foi possível confirmar que apenas uma amostra apresentou concentração acima do permitido, baseada nos valores das legislações utilizadas, sendo esta a concentração do elemento alumínio, a qual apresentou valor acima do limite máximo permitido pela legislação dos países europeus.

Já nas figuras **A15 e A16** no apêndice são mostradas as variações das concentrações totais obtidas para os elementos nas massas de modelar determinados por ICP OES e ICP-MS respectivamente. Através dessas figuras foi possível observar que há variações significativas entre as concentrações dos elementos para amostras de diferentes colorações e marcas, mostrando que a composição das amostras influenciam nas concentrações de elementos químicos presentes.

Tabela 3.10 Concentrações totais para os elementos determinados por ICP OES em amostras de massas de modelar infantil.

Marcas	Coloração	Al (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)
A	Amarelo (A.1)	2,77±0,12*	<1,9	16,24±0,81	<0,30	<5,3	32,40±1,32	1,00±0,05	35,36±1,20	55,39±2,21	45,97±1,84
	Laranja (A.2)	2,89±0,06*	<1,9	16,21±0,28	<0,30	<5,3	32,66±3,48	1,03±0,01	36,53±0,23	57,43±0,88	47,12±5,41
	Verde (A.3)	2,84±0,11*	<1,9	16,09±0,20	<0,30	<5,3	32,97±1,29	1,02±0,03	35,73±1,25	56,25±2,95	46,91±1,98
	Roxo (A.4)	2,91±0,04*	<1,9	16,40±0,22	<0,30	<5,3	33,47±0,75	1,04±0,02	36,77±0,50	57,10±1,45	48,49±1,02
	Branco (A.5)	0,91±0,02*	<1,9	21,64±0,62	<0,30	12,06±0,56	1,41±0,05	0,93±0,01	12,07±0,88	1,04±0,04	3,57±0,77
	Azul (A.6)	0,99±0,01*	<1,9	21,68±0,40	0,89±0,21	8,84±0,98	1,51±0,02	0,95±0,02	12,15±0,41	1,11±0,04	4,33±0,90
	Verde Ec (A.7)	1,23±0,01*	<1,9	21,84±1,03	1,04±0,04	8,36±0,57	1,40±0,03	0,90±0,04	12,60±0,26	1,03±0,02	5,37±0,97
	Rosa Ec (A.8)	0,87±0,01*	<1,9	24,56±1,00	0,99±0,19	11,32±0,27	2,06±0,23	1,10±0,06	12,47±1,75	1,20±0,06	4,27±0,46
	Preto (A.9)	0,89±0,07*	<1,9	21,66±1,07	0,81±0,02	13,21±3,94	1,47±0,03	0,95±0,04	12,53±0,99	1,15±0,07	4,07±1,14
	Azul Ec (A.10)	0,87±0,04*	<1,9	24,33±1,82	1,05±0,13	12,67±0,27	1,96±0,05	1,06±0,02	12,91±0,37	1,16±0,04	4,44±0,57
	Amarelo Alj (A.11)	0,83±0,12*	<1,9	21,98±1,58	0,78±0,06	9,75±3,00	1,31±0,33	0,91±0,14	12,29±0,24	1,00±0,13	5,70±1,16
	Vermelho (A.12)	1,03±0,04*	<1,9	21,58±0,80	0,94±0,13	10,70±0,58	1,43±0,03	0,98±0,01	12,15±0,25	1,12±0,01	5,64±0,97
	Rosa (A.13)	0,92±0,01*	<1,9	22,22±1,48	0,71±0,29	10,16±0,77	1,38±0,06	0,97±0,02	12,50±0,97	1,15±0,06	4,73±0,24
	Marrrom (A.14)	0,68±0,01*	<1,9	24,28±0,47	1,00±0,15	13,40±0,64	1,72±0,19	0,46±0,02	14,64±1,62	0,90±0,03	2,71±0,19
	Amarelo Cla (A.15)	0,54±0,01*	<1,9	23,65±0,61	0,98±0,15	11,96±0,90	1,75±0,06	0,45±0,01	15,27±0,14	0,93±0,01	2,78±0,19
	Lilás (A.16)	0,57±0,01*	<1,9	23,53±0,91	5,88±0,31	14,50±1,04	1,61±0,16	0,47±0,01	15,31±0,15	0,91±0,03	2,34±0,08
B	Amarelo Cla (B.1)	135,61±6,67	50,54±2,10	75,86±3,09	<0,30	115,60±3,69	<0,14	2,65±0,17	0,06±0,01	0,15±0,01	<0,10
	Laranja (B.2)	133,97±8,10	51,67±0,29	75,52±4,58	<0,30	126,33±5,41	<0,14	2,43±0,14	0,07±0,02	0,16±0,01	<0,10
	Lilás (B.4)	0,60±0,03*	51,75±4,12	75,20±4,75	<0,30	122,46±7,25	<0,14	2,47±0,21	0,88±0,02	0,15±0,02	<0,10
	Branco (B.5)	156,43±6,78	39,62±0,34	73,35±1,80	<0,30	122,72±2,21	<0,14	2,42±0,06	0,049±0,001	0,16±0,01	<0,10
	Azul Cla (B.6)	150,93±6,80	48,84±2,24	73,37±5,94	8,22±0,65	122,30±2,76	<0,14	2,41±0,16	0,06±0,02	0,16±0,02	<0,10
	Bege (B.10)	203,62±17,25	55,18±2,38	72,95±12,95	<0,30	202,19±16,79	<0,14	2,43±0,42	0,07±0,03	0,15±0,01	<0,10
	Marrom (B.11)	<133	51,05±3,20	68,26±1,26	0,52±0,25	382,08±56,34	<0,14	2,46±0,40	0,05±0,01	0,15±0,01	<0,10
Vermelho (B.12)	133,37±4,22	39,02±1,23	70,61±2,25	<0,30	119,57±2,36	<0,14	2,26±0,13	0,05±0,01	0,16±0,03	<0,10	
C	Laranja (C.1)	2,97±0,34*	2,28±0,12	24,17±1,78	0,80±0,19	74,03±5,15	1,40±0,11	0,43±0,03	15,21±1,00	1,24±0,11	7,71±0,35
	Azul Cla (C.2)	3,11±0,05*	2,59±0,31	25,14±1,14	0,87±0,08	94,01±2,17	1,44±0,20	0,44±0,01	14,79±0,87	1,35±0,02	6,48±0,09
	Vermelho (C.3)	2,96±0,16*	2,59±0,11	24,02±0,80	0,77±0,06	32,87±1,05	1,59±0,10	0,48±0,01	14,82±0,73	1,43±0,03	7,23±0,06
	Marrom (C.6)	3,16±0,25*	2,74±0,30	24,64±1,73	1,49±0,41	<5,3	1,67±0,10	0,48±0,02	15,19±1,22	1,53±0,05	6,37±0,20
	Rosa (C.7)	3,02±0,18*	2,34±0,12	23,82±0,74	0,74±0,13	61,77±1,21	1,37±0,04	0,44±0,01	15,43±0,30	1,41±0,04	7,30±0,31
Roxo (C.8)	3,09±0,04*	2,56±0,13	24,57±0,86	0,86±0,06	36,46±2,22	1,58±0,02	0,47±0,01	15,67±0,31	1,49±0,01	8,22±0,31	

 Valores expressos como média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança // *Valores mostrados em g kg⁻¹. Ec - escuro // Alj – alaranjado // Cla – claro.

Tabela 3.10. (continuação).

Marcas	Coloração	Al (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)
D	Vermelho (D.1)	<133	<1,9	28,90±0,97	0,38±0,20	7,94±5,25	4,04±0,30	0,43±0,01	12,68±0,25	1,71±0,03	0,66 ± 0,03
	Laranja (D.2)	<133	<1,9	26,80±1,19	0,55±0,08	5,70±0,32	3,36±0,19	0,44±0,01	12,41±0,25	1,75±0,11	0,72±0,04
	Amarelo (D.3)	<133	<1,9	29,17±0,58	0,42±0,07	6,75±1,03	3,62±0,09	0,427±0,005	12,78±0,48	1,76±0,03	0,60±0,02
	Branco (D.4)	147,22±5,47	<1,9	26,80±0,88	0,46±0,10	8,21±2,93	3,36±0,13	0,40±0,02	12,69±0,46	1,76±0,03	0,57±0,04
	Azul Ec (D.5)	<133	1,92±0,19	27,53±0,55	0,49±0,11	8,49±0,13	3,47±0,13	0,42±0,02	13,22±0,07	1,83±0,05	0,63±0,01
	Preto (D.6)	<133	1,90±0,33	27,08±0,45	0,46±0,11	9,61±3,29	3,30±0,22	0,40±0,01	12,20±0,39	1,75±0,06	0,62±0,06
	Azul Cla (D.7)	<133	2,26±0,30	27,83±1,18	24,65±0,46	9,28±0,26	3,42±0,32	0,43±0,01	12,66±0,21	1,80±0,06	0,57±0,03
	Verde (D.8)	<133	<1,9	21,50±1,26	3,74±0,32	7,09±2,32	2,95±0,35	0,43±0,02	12,43±0,45	1,97±0,06	0,65±0,04
E	Marrom (E.1)	<133	<1,9	60,01±0,40	0,59±0,20	0,43±0,02*	<0,14	2,08±0,04	0,07±0,01	0,08±0,01	<0,10
	Azul Ec (E.3)	<133	<1,9	56,38±4,08	94,95±3,62	0,53±0,02*	<0,14	1,73±0,24	0,057±0,004	0,07±0,01	<0,10
	Vermelho (E.4)	145,76±17,81	<1,9	61,36±5,11	<0,30	0,42±0,03*	<0,14	2,05±0,08	0,087±0,001	0,07±0,01	<0,10
	Amarelo (E.5)	<133	<1,9	59,16±2,44	<0,30	0,41±0,01*	<0,14	1,94±0,25	0,06±0,01	0,09±0,01	<0,10
	Branco (E.6)	192,12±9,98	<1,9	59,30±3,07	<0,30	0,89±0,02*	<0,14	1,90±0,07	0,06±0,01	0,06±0,01	<0,10
F	Preto (F.1)	<133	4,07±0,84	12,18±0,15	17,09±1,62	31,25±5,45	1,11±0,13	0,30±0,02	13,68±0,32	1,22±0,06	1,26±0,06
	Vermelho (F.2)	<133	2,51±0,14	12,35±0,65	1,49±0,31	13,66±1,55	1,01±0,08	0,31±0,02	14,37±0,04	1,08±0,03	1,08±0,03
	Amarelo (F.3)	<133	3,34±0,17	12,21±1,36	1,43±0,02	13,04±0,99	0,94±0,07	0,30±0,01	14,00±0,07	1,07±0,03	1,17±0,03
	Azul Ec (F.4)	<133	2,22±0,23	12,37±0,46	59,42±1,25	13,18±4,03	0,96±0,15	0,31±0,01	13,84±0,44	1,07±0,05	1,04±0,03
	Verde Ec (F.5)	<133	2,40±0,15	12,75±0,68	5,17±3,50	15,84±0,39	1,02±0,02	0,35±0,01	13,94±0,23	1,69±0,02	1,56±0,07
	Branco (F.6)	<133	2,02±0,17	11,74±0,58	1,53±0,29	11,20±2,19	0,90±0,16	0,30±0,01	13,71±0,37	1,07±0,12	1,03±0,07
	Vinho (F.7)	<133	2,39±0,26	12,30±1,16	1,45±0,12	12,66±0,21	1,04±0,52	0,32±0,02	14,02±0,43	1,06±0,05	1,06±0,15
	Verde Cla (F.8)	<133	2,52±0,21	12,15±0,15	1,78±1,34	13,51±3,00	0,99±0,14	0,33±0,03	13,53±0,65	1,33±0,04	1,80±0,13
	Azul Cla (F.9)	<133	3,06±0,33	11,90±0,37	17,15±1,42	12,43±0,36	0,95±0,11	0,30±0,01	13,39±0,19	1,58±0,07	1,46±0,08
	Bege (F.10)	<133	2,84±0,34	11,65±0,24	1,81±0,44	12,34±1,78	0,88±0,05	0,29±0,01	13,62±0,26	1,07±0,03	1,11±0,04
	Laranja (F.11)	<133	4,14±0,07	12,52±0,36	1,40±0,17	14,38±0,42	0,92±0,08	0,303±0,003	14,07±0,20	1,11±0,05	1,16±0,03
	Marrom (F.12)	<133	7,20±1,20	11,85±0,29	4,26±0,77	14,37±1,50	0,87±0,01	0,31±0,02	13,41±0,39	1,39±0,02	1,25±0,03

Valores expressos como média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança // *Valores mostrados em g kg⁻¹. Ec - escuro // Alj – alaranjado // Cla – claro

Tabela 3.10. (continuação).

Marcas	Coloração	Al (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)
G	Branco (G.1)	185,75±12,67	7,33±0,58	63,80±6,30	<0,30	41,56±4,38	<0,14	1,99±0,40	0,03±0,02	0,26±0,01	0,108±0,004
	Bege (G.2)	195,22±14,34	7,41±0,27	64,33±3,62	<0,30	40,85±1,32	<0,14	2,18±0,39	0,03±0,01	0,26±0,05	0,10±0,02
	Laranja (G.4)	186,38±20,26	6,86±0,51	65,54±1,17	<0,30	42,22±4,94	<0,14	2,30±0,05	0,030±0,003	0,27±0,01	0,10±0,02
	Amarelo (G.5)	131,92±32,17	8,05±1,10	65,04±10,70	<0,30	44,32±4,59	<0,14	2,14±0,10	0,04±0,01	0,30±0,02	0,11±0,01
	Azul Cla (G.8)	205,82±18,98	33,37±0,19	68,71±1,97	4,59±1,96	38,62±0,45	<0,14	2,39±0,06	0,04±0,01	0,20±0,01	<0,10
	Rosa (G.10)	187,90±12,77	7,44±0,32	60,15±2,52	<0,30	40,48±0,97	<0,14	2,00±0,20	0,03±0,01	0,27±0,02	<0,10
	Marrom (G.11)	195,66±12,20	7,61±0,10	58,92±0,96	2,69±0,20	490,65±157,44	<0,14	1,94±0,07	<0,03	0,27±0,02	<0,10
	Preto (G.12)	191,11±6,82	20,15±0,24	62,26±4,80	17,47±0,38	53,14±5,64	<0,14	2,14±0,28	0,05±0,01	0,23±0,01	<0,10
H	Preto (H.1)	<133	4,13±0,18	<0,54	6,77±0,16	45,24±2,50	13,48±0,07	0,384±0,004	17,67±1,36	1,32±0,02	1,09±0,03
	Marrom (H.2)	<133	4,04±0,16	<0,54	0,69±0,07	39,14±22,34	11,30±1,16	0,39±0,01	17,23±0,05	1,26±0,07	0,83±0,06
	Azul Ec (H.3)	<133	3,69±0,66	<0,54	38,26±3,86	31,50±3,22	13,19±1,53	0,39±0,03	17,23±0,38	1,26±0,03	0,84±0,12
	Azul Cla (H.4)	<133	4,01±0,33	<0,54	22,49±0,73	27,37±1,54	11,31±1,43	0,39±0,02	18,51±0,04	1,44±0,07	0,87±0,04
	Verde Ec (H.5)	<133	4,24±0,08	<0,54	28,33±0,60	25,95±1,76	12,58±1,74	0,37±0,03	16,92±0,16	1,28±0,04	0,86±0,02
	Verde Cla (H.6)	<133	4,09±0,08	<0,54	0,83±0,06	35,07±2,24	11,23±2,38	0,37±0,02	17,66±2,02	1,31±0,04	1,37±0,06
	Vermelho (H.7)	<133	4,05±0,04	<0,54	0,75±0,03	32,19±5,40	11,15±1,47	0,37±0,01	19,23±1,17	1,32±0,01	0,88±0,01
	Rosa (H.8)	<133	4,35±0,36	<0,54	0,61±0,04	32,32±0,75	11,69±1,08	0,37±0,01	16,75±0,85	1,25±0,08	1,46±0,10
	Laranja (H.9)	<133	3,62±0,16	<0,54	0,76±0,09	26,38±1,38	12,57±2,21	0,38±0,01	17,09±1,15	1,32±0,03	1,68±0,02
	Bege (H.10)	<133	3,39±0,15	<0,54	0,82±0,11	26,72±3,75	12,07±0,87	0,39±0,03	18,26±2,08	1,40±0,14	1,04±0,07
	Amarelo (H.11)	<133	4,18±0,15	<0,54	0,77±0,09	26,20±0,83	11,70±1,86	0,37±0,02	16,72±0,04	1,22±0,07	1,40±0,11
	Branco (H.12)	<133	4,17±0,80	<0,54	0,82±0,08	39,74±0,19	10,84±1,19	0,38±0,03	17,59±1,01	1,36±0,03	0,86±0,03
I	Branco (I.1)	3,05±0,09*	2,75±0,28	20,34±0,41	0,60±0,10	31,41±1,01	0,42±0,06	0,31±0,01	13,02±0,33	1,27±0,03	6,29±0,17

Valores expressos como média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança // *Valores mostrados em g kg⁻¹. Ec - escuro // Alj – alaranjado // Cla – claro

Tabela 3.10. (continuação).

Marcas	Coloração	Al (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)
J	Verde (J.1)	2,78±0,22*	2,59±0,12	20,91±0,03	0,67±0,07	35,29±0,70	0,55±0,07	0,40±0,01	13,09±0,36	1,56±0,04	6,62±0,14
	Vermelho (J.2)	2,64±0,05*	2,48±0,05	19,68±1,16	0,63±0,09	25,77±1,05	0,41±0,06	0,39±0,01	13,21±0,13	1,45±0,04	6,94±0,24
	Laranja (J.3)	2,70±0,14*	2,54±0,31	20,39±1,44	0,78±0,16	29,79±2,67	0,40±0,14	0,40±0,02	13,48±0,36	1,48±0,07	6,82±0,02
	Marrom (J.4)	2,77±0,11*	2,71±0,35	20,38±1,87	1,49±0,23	<5,3	0,64±0,09	0,43±0,01	13,01±0,76	1,63±0,02	6,18±0,04
	Verde Cla (J.6)	2,89±0,40*	2,58±0,50	20,84±0,16	0,82±0,09	31,48±4,14	0,55±0,16	0,41±0,02	13,14±0,12	1,53±0,07	6,59±0,60
K	Bege (K.1)	<133	<1,9	1,66±0,17	0,80±0,05	<5,3	<0,14	0,13±0,01	12,61±0,41	0,66±0,06	0,56±0,05
	Azul Cla (K.2)	<133	<1,9	2,81±0,24	5,45±0,26	5,69±0,34	<0,14	0,136±0,004	12,30±0,40	0,65±0,03	0,62±0,01
	Verde Cla (K.3)	<133	<1,9	1,35±0,02	3,27±0,41	<5,3	<0,14	0,14±0,01	12,73±0,94	0,60±0,03	0,55±0,03
	Branco (K.4)	<133	<1,9	1,18±0,08	0,44±0,25	6,96±0,26	<0,14	0,13±0,01	12,72±0,48	0,70±0,05	0,58±0,03
	Amarelo (K.5)	<133	<1,9	1,22±0,08	0,57±0,40	7,61±2,22	<0,14	0,15±0,02	12,82±0,20	0,591±0,004	1,23±0,08
	Vermelho (K.6)	<133	<1,9	0,93±0,24	0,43±0,03	<5,3	<0,14	0,131±0,001	12,60±0,59	0,55±0,01	1,16±0,04
	Azul Ec (K.7)	<133	<1,9	<0,54	12,87±0,33	8,73±0,28	<0,14	0,14±0,01	12,95±0,05	0,59±0,05	1,65±0,03
	Marrom (K.9)	<133	<1,9	<0,54	2,22±0,05	<5,3	<0,14	0,14±0,01	12,73±0,54	0,61±0,03	0,56±0,03
	Laranja (K.10)	<133	<1,9	<0,54	0,62±0,08	14,20±10,31	<0,14	0,139±0,004	12,51±0,30	0,60±0,02	0,56±0,03
	Rosa (K.11)	<133	<1,9	<0,54	0,60±0,11	8,13±0,78	<0,14	0,13±0,01	13,06±0,12	0,64±0,06	1,18±0,07

 Valores expressos como média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança // *Valores mostrados em g kg⁻¹. Ec - escuro // Alj – alaranjado // Cla – claro

Tabela 3.10. (continuação).

Marcas	Coloração	Al (mg kg ⁻¹)	Ba (mg kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Fe (mg kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)	
L	Bege (L.1)	<133	<1,9	<0,54	4,15±0,47	<5,3	<0,14	0,24±0,02	11,98±0,27	0,92±0,05	0,48±0,04	
	Vermelho (L.2)	<133	<1,9	<0,54	4,32±0,34	<5,3	<0,14	0,25±0,01	12,34±0,41	0,90±0,03	0,69±0,05	
	Amarelo Ec (L.3)	<133	<1,9	<0,54	4,42±0,56	<5,3	<0,14	0,26±0,02	12,13±0,11	0,90±0,02	0,49±0,02	
	Azul Ec (L.4)	<133	<1,9	<0,54	22,63±0,81	<5,3	<0,14	0,26±0,01	12,74±0,65	0,96±0,02	0,49±0,01	
	Verde Ec (L.5)	<133	<1,9	<0,54	17,36±1,45	<5,3	<0,14	0,25±0,01	11,64±0,96	0,94±0,06	0,47±0,04	
	Amarelo Cla (L.8)	<133	<1,9	<0,54	7,85±0,37	<5,3	<0,14	0,25±0,01	12,38±0,67	0,93±0,02	0,57±0,02	
	Rosa Cla (L.9)	<133	<1,9	<0,54	8,02±0,28	<5,3	<0,14	0,22±0,01	10,62±1,18	0,82±0,04	0,44±0,02	
	Azul Cla (L.10)	<133	<1,9	<0,54	9,28±0,56	<5,3	<0,14	0,24±0,03	11,19±0,52	0,90±0,04	0,64±0,04	
	Preto (L.11)	<133	<1,9	<0,54	9,01±0,44	<5,3	<0,14	0,23±0,01	11,16±0,71	0,84±0,04	0,41±0,02	
	M	Branco (M.1)	<133	<1,9	<0,54	1,09±0,02	8,63±0,91	<0,14	0,30±0,01	10,44±0,30	1,29±0,07	0,58±0,04
		Laranja Cla (M.2)	<133	<1,9	<0,54	1,23±0,15	10,89±1,57	<0,14	0,319±0,003	10,86±0,61	1,37±0,02	0,60±0,02
Amarelo Ec (M.3)		<133	<1,9	<0,54	1,50±0,14	9,19±0,19	<0,14	0,31±0,03	10,50±0,33	1,31±0,04	0,58±0,01	
Laranja Ec (M.4)		<133	<1,9	<0,54	1,17±0,12	8,82±0,85	<0,14	0,30±0,01	10,49±0,15	1,30±0,06	0,62±0,04	
Vermelho Cla (M.5)		<133	<1,9	<0,54	1,16±0,21	10,41±0,41	<0,14	0,28±0,01	10,61±0,43	1,23±0,06	0,57±0,01	
Vinho (M.6)		<133	<1,9	<0,54	0,98±0,29	10,68±3,51	<0,14	0,28±0,02	10,99±0,48	1,24±0,03	<0,10	
Verde Ec (M.8)		<133	<1,9	<0,54	1,58±0,44	7,51±0,45	<0,14	0,30±0,02	10,72±0,74	1,32±0,12	0,57±0,02	
Azul Cla (M.9)		<133	<1,9	<0,54	8,77±1,39	7,92±0,75	<0,14	0,31±0,02	10,68±0,94	1,32±0,05	0,56±0,05	
Azul Ec (M.10)		<133	<1,9	<0,54	46,16±1,62	15,55±0,66	<0,14	0,32±0,01	10,77±0,28	1,36±0,03	0,63±0,03	
N		Laranja (N.1)	1,59±0,23*	<1,9	2,85±0,43	<0,30	<5,3	<0,14	<0,003	6,22±0,21	0,08±0,02	0,36±0,07
	Amarelo (N.2)	1,54±0,07*	<1,9	2,62±0,02	<0,30	<5,3	<0,14	<0,003	6,52±0,58	0,072±0,002	0,40±0,01	
	Verde (N.3)	1,56±0,09*	<1,9	2,51±0,23	<0,30	<5,3	<0,14	<0,003	6,67±0,41	0,066±0,004	0,38±0,02	
O	Cinza Ec (O.1)	11,04±3,00*	0,17±0,01*	49,46±2,21	0,88±0,17	1,59±0,30*	0,73±0,16	1,18±0,08	1,27±0,02	0,29±0,01	<0,10	
P	Branco (P.1)	3,13±0,09*	8,26±1,37	70,06±17,63	<0,30	0,97±0,04*	0,55±0,25	15,24±0,44	1,77±0,04	<0,030	0,08±0,02	
Q	Roxo (Q.1)	0,97±0,09*	<1,9	24,11±2,28	30,01±2,11	9,61±0,31	2,26±0,08	1,36±0,05	12,78±1,29	1,45±0,09	6,07±0,93	

 Valores expressos como média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança // *Valores mostrados em g kg⁻¹. Ec - escuro // Alj - alaranjado // Cla - claro

Tabela 3.11. Concentrações totais dos elementos determinados por ICP-MS em amostras de massas de modelar infantil.

Marca	Coloração	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Se (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	V (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
A	Amarelo (A.1)	0,40±0,05	< 0,003	0,020±0,001	0,35±0,10	116,55±4,80*	0,39±0,09	0,097±0,036	<0,003	<0,26	4,41±0,26	0,26±0,05	<4,4*
	Laranja (A.2)	0,39±0,05	< 0,003	0,020±0,003	0,34±0,05	121,05±1,88*	0,24±0,02	0,082±0,021	0,020±0,004	<0,26	4,23±0,47	0,25±0,07	<4,4*
	Verde (A.3)	0,49±0,03	< 0,003	0,020±0,002	0,42±0,12	117,40±5,13*	<0,03	0,072±0,018	0,009±0,002	<0,26	4,30±0,48	0,28±0,02	<4,4*
	Roxo (A.4)	0,51±0,03	< 0,003	0,020±0,001	0,44±0,04	120,11±2,87*	0,27±0,01	0,084±0,020	0,013±0,002	<0,26	4,35±0,14	0,28±0,02	<4,4*
	Branco (A.5)	1,06±0,15	< 0,003	0,050±0,010	3,34±0,02	3,86±0,17*	1,22±0,01	<0,010	0,007±0,003	0,31±0,04	16,22±2,32	0,91±0,03	4,57±0,28*
	Azul (A.6)	1,42±0,51	< 0,003	0,060±0,020	3,77±1,49	3,79±0,10*	1,33±0,46	<0,010	<0,003	0,32±0,12	22,43±6,95	0,99±0,35	<4,4*
	Verde Ec (A.7)	1,31±0,29	< 0,003	0,050±0,010	3,67±0,03	3,32±0,10*	1,18±0,18	0,059±0,012	0,007±0,001	0,34±0,05	19,90±3,88	1,01±0,17	5,16±0,26*
	Rosa Ec (A.8)	0,94±0,11	< 0,003	0,050±0,010	2,41±0,60	4,64±0,10*	1,01±0,31	<0,010	<0,003	0,27±0,01	16,57±2,10	0,65±0,15	5,93±0,41*
	Preto (A.9)	1,02±0,10	< 0,003	0,040±0,001	2,77±0,14	3,99±0,20*	0,93±0,07	<0,010	<0,003	<0,26	15,30±1,12	0,71±0,02	4,79±0,25*
	Azul Ec (A.10)	1,02±0,03	< 0,003	0,050±0,001	2,59±0,02	4,43±0,18*	1,09±0,03	<0,010	<0,003	<0,26	17,29±0,04	0,68±0,01	5,64±0,31*
	Amarelo Alj (A.11)	1,12±0,04	< 0,003	0,050±0,001	3,30±0,27	3,37±0,56*	1,01±0,03	0,027±0,007	0,009±0,001	<0,26	17,43±0,08	0,85±0,02	9,42±1,87*
	Vermelho (A.12)	1,14±0,06	< 0,003	0,040±0,010	3,47±0,13	3,99±0,20*	0,95±0,01	<0,010	<0,003	<0,26	16,22±1,00	0,86±0,03	11,82±0,49*
	Rosa (A.13)	1,07±0,01	< 0,003	0,040±0,001	3,17±0,02	4,11±0,22*	0,90±0,03	<0,010	<0,003	<0,26	15,99±0,36	0,81±0,03	6,92±0,56*
	Marrrom (A.14)	0,13±0,02	<0,003	0,072±0,002	1,18±0,10	5,02±0,06	0,83±0,06	<0,010	<0,003	<0,26	9,60±0,40	0,45±0,02	10,61±0,76
	Amarelo Cla (A.15)	0,13±0,06	<0,003	0,070±0,005	1,26±0,16	5,35±0,10	0,68±0,28	<0,010	<0,003	<0,26	9,32±0,24	0,49±0,03	7,86±0,61
	Lilás (A.16)	0,12±0,02	<0,003	0,070±0,008	1,33±0,16	5,08±0,03	0,76±0,08	<0,010	<0,003	<0,26	9,18±0,39	0,55±0,05	9,62±0,49
B	Amarelo Cla (B.1)	<0,03	<0,003	0,650±0,113	1,26±0,24	6,82±0,17	7,73±1,26	<0,010	<0,003	<0,26	39,30±3,45	0,60±0,08	3,82±0,80
	Laranja (B.2)	<0,03	<0,003	0,522±0,100	0,79±0,13	6,06±0,91	6,35±1,06	<0,010	<0,003	<0,26	34,48±5,53	0,41±0,07	1,69±0,87
	Lilás (B.4)	<0,03	<0,003	0,436±0,037	0,87±0,15	5,16±0,42	5,17±0,39	<0,010	<0,003	<0,26	29,52±1,87	0,55±0,09	0,91±0,37
	Branco (B.5)	<0,03	<0,003	0,419±0,010	0,73±0,08	4,90±0,30	5,03±0,04	<0,010	<0,003	<0,26	28,59±0,69	0,40±0,02	<0,18
	Azul Cla (B.6)	<0,03	<0,003	0,392±0,005	0,59±0,17	4,38±0,11	4,82±0,08	<0,010	<0,003	<0,26	26,41±0,47	0,30±0,02	<0,18
	Bege (B.10)	<0,03	<0,003	0,398±0,009	0,66±0,03	4,31±0,22	4,76±0,24	<0,010	<0,003	<0,26	25,73±1,29	0,33±0,01	0,37±0,18
	Marrrom (B.11)	<0,03	<0,003	0,428±0,034	0,67±0,03	10,61±0,99	5,14±0,28	<0,010	<0,003	<0,26	25,04±2,29	0,30±0,02	0,41±0,18
	Vermelho (B.12)	<0,03	<0,003	0,438±0,036	0,53±0,24	4,18±0,55	5,29±0,48	<0,010	<0,003	<0,26	25,36±1,61	0,34±0,03	<0,18

*Amostras analisadas por ICP OES // Valores expressos em (mg kg⁻¹) média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança. Ec - escuro // Alj – alaranjado // Cla – claro

Tabela 3.11. (Continuação).

Marca	Coloração	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Se (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	V (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
C	Laranja (C.1)	<0,03	<0,003	0,048±0,007	4,66±0,97	8,84±0,27	0,71±0,06	<0,010	<0,003	<0,26	286,64±14,97	0,90±0,23	11,74±0,99
	Azul Cla (C.2)	<0,03	<0,003	0,059±0,009	4,72±0,12	9,45±1,25	1,14±0,08	0,25±0,15	<0,003	<0,26	312,28±31,94	0,82±0,08	14,79±2,68
	Vermelho (C.3)	<0,03	<0,003	0,043±0,003	3,77±0,13	10,76±0,59	0,67±0,06	<0,010	<0,003	<0,26	320,04±26,04	0,79±0,04	21,09±1,54
	Marrom (C.6)	<0,03	<0,003	0,180±0,054	5,84±1,69	59,51±25,03	1,84±0,74	<0,010	<0,003	<0,26	334,17±37,52	0,63±0,03	12,25±6,03
	Rosa (C.7)	<0,03	<0,003	0,044±0,009	4,17±0,33	8,87±1,89	0,99±0,29	<0,010	<0,003	<0,26	273,73±53,33	0,70±0,12	19,09±4,25
	Roxo (C.8)	<0,03	<0,003	0,047±0,004	4,70±0,15	10,64±0,89	0,99±0,15	<0,010	<0,003	<0,26	301,47±33,48	0,83±0,02	28,62±3,64
D	Vermelho (D.1)	<0,03	<0,003	0,105±0,026	2,44±0,49	9,99±2,54	1,98±0,53	<0,010	<0,003	<0,26	64,26±6,37	0,52±0,12	7,46±2,35
	Laranja (D.2)	<0,03	<0,003	0,099±0,009	2,40±0,35	12,23±1,72	2,02±0,28	<0,010	<0,003	<0,26	62,32±5,96	0,51±0,09	10,01±0,93
	Amarelo (D.3)	<0,03	<0,003	0,076±0,014	2,17±0,30	7,41±1,38	1,23±0,34	<0,010	<0,003	0,41±0,11	56,09±10,61	0,45±0,07	3,60±0,84
	Branco (D.4)	0,57±0,23	<0,003	0,063±0,017	1,87±0,99	6,88±1,04	1,31±0,16	<0,010	<0,003	0,44±0,15	50,02±12,93	0,40±0,23	21,54±3,84
	Azul Ec (D.5)	<0,03	<0,003	0,068±0,018	2,24±0,47	7,70±0,24	1,23±0,19	<0,010	<0,003	0,47±0,21	51,71±3,18	0,42±0,07	6,37±1,38
	Preto (D.6)	<0,03	<0,003	0,074±0,031	2,15±0,26	7,83±1,63	1,53±0,70	0,21±0,14	<0,003	0,53±0,04	55,86±7,18	0,35±0,08	6,14±0,54
	Azul Cla (D.7)	<0,03	<0,003	0,067±0,018	1,89±0,43	6,81±1,24	1,22±0,38	<0,010	<0,003	0,46±0,09	50,88±9,86	0,33±0,03	5,19±0,18
	Verde (D.8)	<0,03	<0,003	0,043±0,009	1,36±0,35	10,84±1,99	1,10±0,24	<0,010	<0,003	0,34±0,12	43,33±10,03	0,25±0,06	8,82±0,89
E	Marrom (E.1)	<0,03	<0,003	0,451±0,018	0,48±0,41	200,49±5,00	6,36±0,43	0,30±0,12	<0,003	<0,26	164,60±14,02	0,45±0,09	2,56±1,06
	Azul Ec (E.3)	<0,03	<0,003	0,459±0,115	0,49±0,09	252,55±31,43	6,43±1,93	0,21±,11	<0,003	<0,26	177,85±61,44	0,53±0,08	1,94±0,96
	Vermelho (E.4)	<0,03	<0,003	0,489±0,044	0,60±0,34	209,63±22,21	7,05±0,58	0,42±0,14	<0,003	<0,26	180,32±27,04	0,46±0,04	3,10±0,94
	Amarelo (E.5)	<0,03	<0,003	0,460±0,084	0,25±0,06	200,28±45,44	6,96±1,28	0,34±0,15	<0,003	<0,26	179,37±44,25	0,44±0,08	1,64±0,40
	Branco (E.6)	<0,03	<0,003	0,510±0,007	0,43±0,10	383,73±18,89	7,22±0,29	0,10±0,05	<0,003	0,31±0,19	159,67±6,16	0,99±0,08	3,59±0,39
F	Preto (F.1)	<0,03	<0,003	0,028±0,004	2,53±0,01	6,97±0,20	0,51±0,05	<0,010	<0,003	0,27±0,15	38,94±1,74	0,54±0,01	9,87±1,79
	Vermelho (F.2)	<0,03	<0,003	0,026±0,018	2,23±0,43	7,07±2,37	0,43±0,29	<0,010	<0,003	0,45±0,19	47,13±13,66	0,48±0,12	6,89±2,87
	Amarelo (F.3)	<0,03	<0,003	0,026±0,022	2,44±1,14	7,40±1,73	<0,03	<0,010	<0,003	0,39±0,03	42,66±7,24	0,51±0,14	6,97±4,29
	Azul Ec (F.4)	<0,03	<0,003	0,027±0,003	2,09±0,20	6,92±0,01	0,59±0,37	<0,010	<0,003	0,37±0,17	41,03±2,36	0,46±0,06	7,42±1,44
	Verde Ec (F.5)	<0,03	<0,003	<0,003	0,49±0,13	2,07±0,23	0,11±0,07	<0,010	<0,003	<0,26	8,38±0,62	0,10±0,01	3,01±0,48
	Branco (F.6)	<0,03	<0,003	<0,003	0,47±0,14	1,36±0,33	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	7,65±1,94	0,09±0,03	1,37±0,42
	Vinho (F.7)	<0,03	<0,003	<0,003	<0,03	3,13±0,37	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	12,95±1,36	0,16±0,12	<0,18

*Amostras analisadas por ICP OES // Valores expressos em (mg kg⁻¹) média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança. Ec - escuro // Alj – alaranjado // Cla – claro

Tabela 3.11. (Continuação).

Marca	Coloração	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Se (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	V (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
F	Verde Cla (F.8)	<0,03	<0,003	<0,003	0,89±0,04	3,53±0,72	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	17,07±2,14	0,26±0,03	0,73±0,56
	Azul Cla (F.9)	<0,03	<0,003	<0,003	1,41±0,67	4,02±1,61	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	17,71±9,41	0,40±0,16	<0,18
	Bege (F.10)	<0,03	<0,003	<0,003	1,49±0,39	3,22±0,26	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	16,05±5,65	0,42±0,08	<0,18
	Laranja (F.11)	<0,03	<0,003	<0,003	1,54±0,23	3,25±0,21	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	15,29±1,44	0,47±0,04	<0,18
	Marrom (F.12)	<0,03	<0,003	<0,003	2,01±0,87	3,75±1,15	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	16,52±7,56	0,47±0,18	<0,18
G	Branco (G.1)	<0,03	<0,003	0,18±0,03	0,12±0,01	2,88±0,36	2,00±0,20	<0,010	<0,003	<0,26	72,93±5,04	0,06±0,01	<0,18
	Bege (G.2)	<0,03	<0,003	0,20±0,05	<0,03	2,92±0,75	2,74±1,65	<0,010	<0,003	<0,26	73,74±19,38	0,06±0,02	<0,18
	Laranja (G.4)	<0,03	<0,003	0,23±0,01	0,16±0,04	3,11±0,12	2,54±0,31	<0,010	<0,003	<0,26	75,30±3,45	0,07±0,01	<0,18
	Amarelo (G.5)	<0,03	<0,003	0,29±0,01	0,25±0,03	3,90±0,28	3,42±0,50	<0,010	<0,003	<0,26	94,15±7,93	0,09±0,02	<0,18
	Azul Cla (G.8)	<0,03	<0,003	0,27±0,03	0,20±0,02	2,51±0,16	2,69±0,93	0,26±0,09	<0,003	<0,26	87,12±5,86	0,11±0,09	<0,18
	Rosa (G.10)	0,06±0,03	<0,003	0,27±0,02	0,22±0,11	3,26±0,44	2,93±0,34	0,11±0,04	<0,003	<0,26	80,37±9,40	0,07±0,01	<0,18
	Marrom (G.11)	0,17±0,12	<0,003	0,37±0,21	1,23±0,52	4,34±2,20	4,12±2,61	0,43±0,20	<0,003	<0,26	94,09±53,42	0,13±0,07	<0,18
	Preto (G.12)	<0,03	0,06±0,02	0,39±0,04	0,45±0,06	3,86±0,54	4,40±0,59	<0,010	<0,003	<0,26	107,72±10,16	0,15±0,02	<0,18
H	Preto (H.1)	<0,03	<0,003	<0,003	2,89±0,48	5,40±0,28	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,88±0,21	0,76±0,11	3,31±0,35
	Marrom (H.2)	<0,03	<0,003	<0,003	2,43±0,20	4,66±0,78	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,77±0,55	0,63±0,09	2,20±1,82
	Azul Ec (H.3)	<0,03	<0,003	<0,003	3,67±0,51	5,02±0,10	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,84±0,40	0,96±0,09	4,14±3,62
	Azul Cla (H.4)	<0,03	<0,003	<0,003	2,81±0,22	4,74±0,20	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,37±0,06	0,76±0,06	0,78±0,44
	Verde Ec (H.5)	<0,03	<0,003	<0,003	2,67±0,10	3,98±0,07	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,41±0,06	0,71±0,04	0,92±0,34
	Verde Cla (H.6)	<0,03	<0,003	<0,003	2,38±0,19	4,05±0,32	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,25±0,21	0,65±0,05	0,87±0,31
	Vermelho (H.7)	<0,03	<0,003	<0,003	2,46±0,23	4,24±0,31	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,17±0,06	0,65±0,08	1,06±0,33

*Amostras analisadas por ICP OES // Valores expressos em (mg kg⁻¹) média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança. Ec - escuro // Alj - alaranjado // Cla - claro

Tabela 3.11. (Continuação).

Marca	Coloração	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Se (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	V (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
H	Rosa (H.8)	<0,03	<0,003	<0,003	2,12±0,55	3,95±1,04	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,35±0,18	0,58±0,16	2,64±1,58
	Laranja (H.9)	<0,03	<0,003	<0,003	2,29±0,22	4,23±0,37	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,35±0,23	0,62±0,07	1,70±0,17
	Bege (H.10)	<0,03	<0,003	<0,003	2,09±0,26	4,57±0,17	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,23±0,09	0,56±0,06	0,65±0,19
	Amarelo (H.11)	<0,03	<0,003	<0,003	2,07±0,24	3,71±0,42	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,34±0,49	0,53±0,03	<0,18
	Branco (H.12)	<0,03	<0,003	<0,003	2,28±0,16	4,78±0,29	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,31±0,11	0,60±0,08	<0,18
I	Branco (I.1)	<0,03	<0,003	<0,003	2,49±0,49	3,50±0,09	0,09±0,04	0,38±0,04	<0,003	<0,26	169,61±25,17	0,54±0,13	4,43±0,87
J	Verde (J.1)	<0,03	<0,003	<0,003	2,93±0,16	4,51±0,15	0,06±0,03	<0,010	<0,003	<0,26	229,32±9,26	0,70±0,02	2,38±0,44
	Vermelho (J.2)	<0,03	<0,003	<0,003	2,89±0,03	4,14±0,12	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	221,94±0,75	0,78±0,03	5,33±0,24
	Laranja (J.3)	<0,03	<0,003	<0,003	3,24±0,30	4,39±0,36	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	219,52±39,64	0,84±0,08	3,63±0,85
	Marrom (J.4)	<0,03	<0,003	0,09±0,01	2,71±0,26	34,66±5,26	0,45±0,19	<0,010	<0,003	<0,26	239,41±2,31	0,52±0,17	2,69±0,76
	Verde Cla (J.6)	<0,03	<0,003	<0,003	2,36±0,67	4,17±0,97	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	213,10±12,04	0,56±0,12	3,32±1,47
K	Bege (K.1)	<0,03	<0,003	<0,003	1,60±0,05	1,55±0,08	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	2,63±0,56	0,42±0,03	<0,18
	Azul Cla (K.2)	<0,03	<0,003	<0,003	1,35±0,19	1,57±0,14	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	2,79±0,11	0,37±0,04	<0,18
	Verde Cla (K.3)	<0,03	<0,003	<0,003	1,33±0,32	1,41±0,27	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	2,28±0,49	0,39±0,06	<0,18
	Branco (K.4)	<0,03	<0,003	<0,003	1,62±0,20	1,54±0,15	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	2,45±0,31	0,45±0,04	<0,18
	Amarelo (K.5)	<0,03	<0,003	<0,003	1,48±0,16	1,42±0,15	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	2,51±0,12	0,42±0,03	<0,18
	Vermelho (K.6)	<0,03	<0,003	<0,003	1,62±0,07	1,46±0,05	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	2,10±0,09	0,43±0,01	<0,18
	Azul Ec (K.7)	<0,03	<0,003	<0,003	1,35±0,29	1,39±0,13	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,87±0,09	0,39±0,06	<0,18
	Marrom (K.9)	<0,03	<0,003	<0,003	2,34±0,41	2,32±0,13	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,96±0,25	0,30±0,11	<0,18

*Amostras analisadas por ICP OES // Valores expressos em (mg kg⁻¹) média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança. Ec - escuro // Alj – alaranjado // Cla – claro

Tabela 3.11. (Continuação).

Marca	Coloração	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Se (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	V (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
K	Laranja (K.10)	<0,03	<0,003	<0,003	1,00±0,20	1,54±0,19	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	2,14±0,24	0,32±0,06	<0,18
	Rosa (K.11)	<0,03	<0,003	<0,003	1,47±0,02	1,61±0,04	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	2,21±0,18	0,40±0,02	<0,18
L	Bege (L.1)	<0,03	<0,003	<0,003	1,65±0,05	2,80±0,12	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,02±0,05	0,47±0,03	1,31±0,37
	Vermelho (L.2)	<0,03	<0,003	<0,003	1,80±0,16	2,81±0,12	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,19±0,08	0,52±0,05	1,59±0,36
	Amarelo Ec (L.3)	<0,03	<0,003	<0,003	1,68±0,16	2,64±0,57	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,11±0,25	0,47±0,04	1,66±0,69
	Azul Ec (L.4)	<0,03	<0,003	<0,003	1,78±0,11	3,45±0,42	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,44±0,27	0,51±0,05	2,70±1,30
	Verde Ec (L.5)	<0,03	<0,003	<0,003	1,70±0,42	3,37±0,67	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,44±0,17	0,46±0,11	3,33±1,03
	Amarelo Cla (L.8)	<0,03	<0,003	<0,003	<0,03	3,44±1,77	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,60±0,85	<0,005	<0,18
	Rosa Cla (L.9)	<0,03	<0,003	<0,003	1,50±0,81	3,71±0,45	<0,03	<0,010	<0,003	<0,26	1,71±0,46	0,38±0,19	3,43±0,97
	Azul Cla (L.10)	0,12±0,05	0,039±0,005	<0,003	2,85±0,65	7,69±1,12	0,38±0,15	0,11±0,04	<0,003	<0,26	3,97±0,37	0,89±0,18	14,41±1,03
Preto (L.11)	0,20±0,13	<0,003	<0,003	4,19±1,88	8,24±3,57	0,39±0,18	<0,010	<0,003	<0,26	3,82±0,60	1,15±0,24	13,02±0,71	
M	Branco (M.1)	<0,03	0,03±0,01	<0,003	3,70±1,89	17,87±6,13	0,31±0,12	0,42±0,18	<0,003	<0,26	9,13±2,84	1,14±0,58	20,87±6,10
	Laranja Cla (M.2)	<0,03	<0,003	<0,003	4,72±0,84	17,40±2,74	0,28±0,10	0,25±0,06	<0,003	<0,26	9,29±2,15	1,50±0,25	20,45±1,64
	Amarelo Ec (M.3)	<0,03	0,04±0,01	<0,003	5,35±0,13	17,79±1,54	0,40±0,19	0,40±0,07	<0,003	<0,26	9,44±1,84	1,72±0,04	22,67±3,14
	Laranja Ec (M.4)	<0,03	<0,003	<0,003	5,66±1,04	15,79±2,82	0,39±0,14	0,19±0,14	<0,003	<0,26	10,39±2,83	1,66±0,32	22,12±4,52
	Vermelho Cla (M.5)	<0,03	<0,003	<0,003	5,09±1,53	13,93±4,33	0,38±0,15	0,13±0,08	<0,003	<0,26	7,75±1,70	1,63±0,46	17,90±3,81
	Vinho (M.6)	<0,03	<0,003	<0,003	4,74±0,81	12,56±2,48	0,23±0,09	0,21±0,08	<0,003	<0,26	7,69±1,31	1,52±0,28	15,65±3,56
	Verde Ec (M.8)	<0,03	<0,003	<0,003	5,76±0,71	16,69±0,51	<0,03	0,14±0,04	<0,003	<0,26	9,82±1,82	1,86±0,21	19,71±0,99
	Azul Cla (M.9)	<0,03	<0,003	<0,003	5,24±1,48	15,93±3,83	0,30±0,10	0,23±0,13	<0,003	<0,26	7,70±1,13	1,65±0,47	20,25±2,83
	Azul Ec (M.10)	<0,03	<0,003	0,04±0,01	5,74±0,60	24,57±2,13	0,31±0,06	0,20±0,14	<0,003	<0,26	9,84±1,47	1,83±0,19	19,79±1,93
	N	Laranja (N.1)	<0,03	<0,003	0,03±0,01	0,14±0,03	<0,25	19,06±4,92	<0,010	<0,003	<0,26	1,32±0,39	0,18±0,05
Amarelo (N.2)		<0,03	<0,003	0,028±0,009	0,18±0,07	<0,25	17,97±5,40	<0,010	<0,003	<0,26	0,91±0,38	0,18±0,07	1,18±0,20
Verde (N.3)		<0,03	<0,003	0,021±0,002	0,16±0,03	<0,25	7,05±0,65	<0,010	<0,003	<0,26	1,53±0,58	0,25±0,06	1,63±0,94
O	Cinza Ec (O.1)	1,06±0,21	0,080±0,005	0,29±0,02	5,08±0,72	10,16±1,17	1,28±0,01	7,55±0,86	0,014±0,001	<0,26	47,55±1,64	2,75±0,29	7,68±0,33
P	Branco (P.1)	0,371±0,008	0,32±0,06	0,53±0,02	9,33±0,65	7,45±1,23	5,00±0,18	1,38±0,07	0,06±0,02	<0,26	25,13±0,79	3,35±0,75	3,46±0,36
Q	Roxo (Q.1)	1,28±0,21	<0,003	0,040±0,020	4,29±0,81	6,30±0,29*	0,71±0,16	<0,010	0,010±0,005	0,31±0,05	18,95±2,86	1,15±0,19	10,72±0,25*

*Amostras analisadas por ICP OES // Valores expressos em (mg kg⁻¹) média ± intervalo de confiança (IC), n=3, para 95% de confiança. Ec - escuro // Alj – alaranjado // Cla – claro

3.4.4. Estudo da biodisponibilidade

3.4.4.1. Elementos biodisponíveis em massa de modelar com simulação na fase gástrica em concentração de 0,07 mol L⁻¹ de HCl e simulação da saliva com NaCl

Em termos de concentrações biodisponíveis, o cálculo para a determinação dos valores de migração para os elementos químicos são calculados de diferentes formas para a legislação brasileira e para as legislações europeias e americanas, como mostrado na seção 3.3.6.

As **Tabelas 3.12** e **3.13** mostram os valores das concentrações biodisponíveis em mg kg⁻¹ e g kg⁻¹ para os elementos químicos Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P e S determinados por ICP OES com simulação em fase gástrica e da saliva usando HCl e NaCl, respectivamente. Os valores das concentrações para a simulação em fase gástrica usando HCl variaram entre <1,20 e 2,701 ± 0,009 g kg⁻¹ (Al), <0,05 e 1,30 ± 0,14 mg kg⁻¹ (Ba), <0,71 e 36,41 ± 2,82 g kg⁻¹ (Ca), <0,61 e 8,01 ± 0,01 mg kg⁻¹ (Cu), <0,01 e 37,52 ± 1,71 mg kg⁻¹ (Fe), <0,001 e 6,34 ± 0,04 g kg⁻¹ (K), < 0,04 e 20,07 ± 3,35 g kg⁻¹ (Mg), <0,005 e 18,02 ± 0,24 g kg⁻¹ (Na), <0,01 e 1,65 ± 0,04 g kg⁻¹ (P) e de < 0,14 e 6,97 ± 0,15 g kg⁻¹ (S). Já as concentrações para os elementos químicos usando a simulação da saliva com NaCl, variaram entre <0,004 e 0,78 ± 0,07 g kg⁻¹ (Al), <6x10⁻⁵ e 0,0031 ± 0,0004 mg kg⁻¹ (Ba), <3,1x10⁻⁵ e 16,57 ± 0,27 g kg⁻¹ (Ca), <2,8x10⁻³ e 1,92 ± 0,04 mg kg⁻¹ (Cu), <4,4x10⁻⁴ e 9,20 ± 0,20 mg kg⁻¹ (Fe), <0,122 e 5,73 ± 0,28 g kg⁻¹ (K), < 5,4x10⁻³ e 0,12 ± 0,02 g kg⁻¹ (Mg), <5,03 e 6,60 ± 1,52 g kg⁻¹ (Na), <0,023 e 0,462 ± 0,011 g kg⁻¹ (P) e de < 0,044 e 2,707 ± 0,347 g kg⁻¹ (S).

Os valores obtidos mostraram que de acordo com a legislação brasileira, todas as amostras apresentaram valores dentro dos limites máximos permitidos para todos os elementos químicos legislados, sendo estas amostras analisadas liberadas para comercialização nos mercados brasileiros, quanto às concentrações dos elementos químicos.

Nas **Tabelas A.3** e **A.4** no apêndice são expostas as percentagens das concentrações biodisponíveis na simulação da fase gástrica e na simulação da saliva para os elementos químicos determinados por ICP OES, respectivamente. Na simulação na fase gástrica, a percentagem variou de < 1,20 a 89% (Al), <0,05 a 33% (Ba), <0,71 a 100% (Ca), <0,61 a 100% (Cu), <0,01 a 52% (Fe), <0,001 a 99% (K), <0,04 a 55% (Mg),

<0,005 a 100% (Na), <0,01 a 90% (P) e de <0,14 a 100% (S). Na simulação da saliva, a percentagem variou de <0,004 a 26% (Al), $<6,0 \times 10^{-5}$ a 2% (Ba), $<3,1 \times 10^{-3}$ a 79% (Ca), $<2,8 \times 10^{-3}$ a 8% (Cu), $<4,4 \times 10^{-4}$ a 65% (Fe), <0,122 a 91% (K), $<5,4 \times 10^{-3}$ a 38% (Mg), <5,03 a 51% (Na), <0,023 a 35% (P) e de <0,044 a 67% (S). Estes valores foram calculados de acordo com a legislação brasileira, em que a concentração de Ba foi corrigida analiticamente com o valor apresentado na **Tabela 3.1**, usando a **Equação 3.1** da seção 3.3.6, como exige a legislação.

Vale ressaltar que a amostra “O” que apresentou concentração total para “Al” acima do permitido, não apresentou concentração biodisponível simulando a fase gástrica e salivar significativa, evidenciando que as concentrações totais dos elementos obtidas através da digestão ácida, nem sempre são lixiviadas através dos métodos de análises das concentrações biodisponíveis.

Tabela 3.12. Concentrações biodisponíveis com simulação da fase gástrica das amostras de massas de modelar por ICP OES.

Amostras	Al (g kg ⁻¹)	Ba(mg kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Cu(mg kg ⁻¹)	Fe(mg kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)
Marrom (A.14)	<1,20	<0,05	23,70±0,09	<0,61	0,47±0,10	1,377±0,004	0,162±0,001	12,18±0,05	0,497±0,005	1,423±0,003
Amarelo (A.15)	<1,20	<0,05	23,46±1,43	<0,61	<0,01	1,34±0,04	0,12±0,02	12,98±1,13	0,71±0,02	1,71±0,02
Lilás (A.16)	<1,20	<0,05	20,08±0,01	<0,61	0,18±0,01	1,32±0,08	0,14±0,01	11,71±0,26	0,67±0,01	1,54±0,01
Amarelo Cla (B.1)	<1,20	<0,05	<0,71	<0,61	<0,01	<0,001	0,112±0,002	<0,005	<0,01	<0,14
Laranja (B.2)	<1,20	<0,05	1,57±0,35	<0,61	<0,01	<0,001	0,28±0,06	<0,005	<0,01	<0,14
Bege (B.10)	<1,20	<0,05	<0,71	<0,61	<0,01	<0,001	44,15*±1,31	<0,005	<0,01	<0,14
Azul Cla (C.2)	2,252±0,003	<0,05	25,03±0,01	<0,61	37,52±1,71	1,28±0,02	0,12±0,03	11,01±0,76	0,65±0,01	6,41±0,14
Rosa (C.7)	2,334±0,005	<0,05	22,69±0,29	<0,61	19,26±0,72	1,35±0,02	0,14±0,01	12,65±0,52	0,833±0,005	6,97±0,15
Roxo (C.8)	2,330±0,06	<0,05	23,38±0,10	<0,61	12,49±0,35	1,411±0,007	0,154±0,004	12,27±0,04	0,837±0,014	6,58±0,03
Azul Ec (D.5)	<1,20	<0,05	26,68±0,15	<0,61	0,10±0,05	2,46±0,02	0,10±0,01	12,47±0,65	1,65±0,04	<0,14
Preto (D.6)	<1,20	<0,05	22,857±0,005	<0,61	1,36±0,02	2,90±0,07	0,1670±0,0004	10,43±0,17	1,19±0,06	<0,14
Azul Cla (D.7)	<1,20	<0,05	27,48±0,25	<0,61	<0,01	2,57±0,01	0,124±0,003	11,92±0,05	1,56±0,03	<0,14
Marrom (E.1)	<1,20	<0,05	<0,71	<0,61	2,01±0,99	<0,001	0,46±0,02	<0,005	<0,01	<0,14
Vermelho (E.4)	<1,20	<0,05	1,28±0,26	<0,61	4,31±0,71	<0,001	0,639±0,009	<0,005	<0,01	<0,14
Branco (E.6)	<1,20	<0,05	0,89±0,07	<0,61	8,82±0,97	<0,001	0,58±0,07	<0,005	<0,01	<0,14
Preto (F.1)	<1,20	0,60±0,23	11,30±0,05	<0,61	6,52±0,44	1,060±0,002	<0,04	13,62±0,09	0,56±0,01	0,300±0,001
Laranja (F.11)	<1,20	0,19±0,08	11,46±0,35	<0,61	1,27±0,03	0,91±0,01	<0,04	12,14±0,47	0,41±0,01	0,219±0,002
Marro (F.12)	<1,20	1,30±0,14	10,23±0,21	<0,61	3,08±0,02	0,75±0,04	20,07±3,35	11,55±0,24	0,64±0,02	0,312±0,006
Bege (G.2)	<1,20	<0,05	2,35±0,06	<0,61	<0,01	<0,001	0,38±0,03	<0,005	8,05*±2,04	<0,14
Azul Cla (G.8)	<1,20	<0,05	0,97±0,23	<0,61	<0,01	<0,001	<0,04	<0,005	<0,01	<0,14
Preto (G.12)	<1,20	<0,05	0,89±0,15	<0,61	<0,01	<0,001	0,10±0,03	<0,005	<0,01	<0,14
Verde Ec (H.5)	<1,20	0,97±0,08	<0,71	<0,61	9,29±0,24	6,24±0,062	0,153±0,006	15,60±0,45	0,574±0,008	0,23±0,0079
Vermelho (H.7)	<1,20	0,90±0,19	<0,71	<0,61	10,36±0,39	6,34±0,04	0,167±0,009	17,87±0,45	0,53±0,02	0,1581±0,0006
Bege (H.10)	<1,20	0,60±0,22	<0,71	<0,61	9,10±0,02	5,98±0,07	0,153±0,009	18,02±0,24	0,68±0,02	0,168±0,006
Branco (I.1)	2,701±0,009	<0,05	16,26±0,14	<0,61	16,49±0,24	0,20±0,01	0,097±0,007	10,72±0,33	0,50±0,01	6,19±0,02
Laranja (J.3)	2,38±0,03	<0,05	16,43±0,62	<0,61	12,29±0,13	0,38±0,01	0,2198±0,0004	12,44±0,60	0,733±0,006	6,57±0,02
Marrom (J.4)	2,43±0,10	<0,05	18,83±0,51	<0,61	<0,01	0,42±0,04	0,231±0,008	12,40±0,10	0,91±0,04	6,04±0,03
Verde Cla (J.6)	2,365±0,002	<0,05	19,92±0,07	<0,61	14,45±0,15	0,30±0,03	0,14±0,01	11,98±0,35	0,91±0,01	6,57±0,04
Azul Cla (K.2)	<1,20	<0,05	2,13±0,03	<0,61	0,77±0,20	<0,001	<0,04	12,18±0,03	0,486±0,003	<0,14
Verde Cla (K.3)	<1,20	<0,05	1,16±0,02	<0,61	<0,01	<0,001	<0,04	11,46±0,19	0,321±0,006	<0,14
Amarelo (K.5)	<1,20	<0,05	0,90±0,02	<0,61	<0,01	<0,001	<0,04	11,60±0,51	0,295±0,005	0,15±0,02
Azul Ec (L.4)	<1,20	<0,05	<0,71	1,86±0,19	<0,01	<0,001	<0,04	11,71±0,53	0,407±0,008	<0,14
Verde Ec (L.5)	<1,20	<0,05	<0,71	2,47±0,16	<0,01	<0,001	43,80*±10,52	10,39±0,54	0,43±0,03	<0,14
Rosa Cla (L.9)	<1,20	<0,05	<0,71	8,01±0,01	<0,01	<0,001	0,092±0,001	4,47±0,64	0,31±0,002	<0,14
Amarelo Ec (M.3)	<1,20	<0,05	<0,71	<0,61	3,87±0,06	<0,001	0,12±0,02	10,30±0,16	1,014±0,005	0,221±0,001
Azul Cla (M.9)	<1,20	<0,05	<0,71	<0,61	0,35±0,05	<0,001	<0,04	10,22±0,10	1,11±0,06	<0,14
Azul Ec (M.10)	<1,20	<0,05	<0,71	3,67±0,36	5,92±0,34	<0,001	0,16±0,01	10,67±0,02	1,18±0,03	0,22±0,01
Laranja (N.1)	<1,20	<0,05	<0,71	<0,61	<0,01	<0,001	<0,04	3,57±0,05	12,83*±1,11	<0,14
Cinza Ec (O.1)	<1,20	0,67±0,03	31,33±0,08	<0,61	2,78±0,50	38,24*±0,30	0,192±0,006	<0,005	71,74*±2,20	<0,14
Branco (P.1)	<1,20	<0,05	36,41±2,82	<0,61	13,87±0,50	51,36*±1,22	1,33±0,03	<0,005	<0,01	<0,14

Valores expressos como média ± desvio padrão em (g kg⁻¹) // Para o elemento Ba foi feita a correção analítica (30%) de acordo com a legislação: X_{biodisponível} = Valor analítico obtido - (Valor analítico obtido x Valor da correção analítica / 100) // * Valores expressos em mg kg⁻¹. // Cla - claro // Ec - escuro

Tabela 3.13. Concentrações biodisponíveis com simulação da saliva das amostras de massas de modelar ICP OES.

Amostras	Al (g kg ⁻¹)	Ba(mg kg ⁻¹)	Ca (g kg ⁻¹)	Cu(mg kg ⁻¹)	Fe(mg kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Mg (g kg ⁻¹)	Na (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	S (g kg ⁻¹)
Lilás (A.16)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	15,87±0,45	<2,8 10 ⁻³	0,21±0,01	1,31±0,05	<5,4 10 ⁻³	6,37±1,16	<0,023	0,644±0,023
Bege (B.10)	0,30±0,06*	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	<0,044
Roxo (C.8)	0,74±0,01	0,0016±0,0001	16,57±0,27	<2,8 10 ⁻³	5,48±0,30	1,44±0,02	<5,4 10 ⁻³	<5,03	0,039±0,004	2,197±0,228
Azul Cla (D.7)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	16,47±1,25	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	2,91±0,23	<5,4 10 ⁻³	<5,03	0,173±0,002	0,072±0,005
Vermelho (E.4)	2,05±0,07*	<6,0 10 ⁻⁵	0,11±0,01	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	<0,044
Vermelho (F.2)	<0,004	0,0013±0,0001	6,97±0,81	<2,8 10 ⁻³	1,79±0,18	0,74±0,31	<5,4 10 ⁻³	<5,03	0,139±0,027	0,074±0,010
Preto (G.12)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	0,07±0,01	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	<0,044
Vermelho (H.7)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	4,98±0,98	5,73±0,28	<5,4 10 ⁻³	<5,03	0,161±0,028	0,069±0,009
Branco (I.1)	0,78±0,07	0,0017±0,0001	16,14±1,10	<2,8 10 ⁻³	9,20±0,20	<0,122	<5,4 10 ⁻³	6,60±1,52	0,055±0,007	2,707±0,347
Marrom (J.4)	0,41±0,04	<6,0 10 ⁻⁵	10,00±0,78	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	5,31±0,58	0,027±0,002	1,546±0,070
Amarelo (K.5)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	0,44±0,17	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	5,41±0,85	<0,023	<0,044
Azul Ec (L.4)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	1,92±0,04	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	0,154±0,003	0,030±0,001
Amarelo Ec (M.3)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	5,94±0,07	<0,122	0,12±0,02	<5,03	0,462±0,011	0,088±0,009
Amarelo (N.2)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	0,146±0,014
Cinza Ec (O.1)	<0,004	0,0031±0,0004	1,36±0,04	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	<0,044
Branco (P.1)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	0,053±0,009

 Valores expressos como média ± desvio padrão (g kg⁻¹) (n=2) para um nível de 95% de confiança. // *Valores em mg kg⁻¹

As **Tabelas 3.14 e 3.15** mostram os valores das concentrações biodisponíveis em mg kg^{-1} para os elementos químicos As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn determinados por ICP-MS. As concentrações biodisponíveis com simulação em fase gástrica variaram entre $<0,015$ (As), $<0,27$ (Cd), $<0,02$ e $0,021 \pm 0,001$ mg kg^{-1} (Co), $<0,02$ e $2,23 \pm 0,11$ mg kg^{-1} (Cr), $<0,31$ e $3,62 \pm 0,17$ mg kg^{-1} (Mn), $<0,45$ e $4,92 \pm 0,28$ mg kg^{-1} (Ni), $<0,52$ mg kg^{-1} (Pb), $<0,42$ mg kg^{-1} (Sb), $<0,47$ mg kg^{-1} (Se), $0,31 \pm 0,02$ e $22,29 \pm 0,12$ mg kg^{-1} (Sr), $<0,03$ e $1,18 \pm 0,08$ mg kg^{-1} (V) e de $<0,65$ e $3,72 \pm 0,08$ mg kg^{-1} (Zn).

Quando a simulação foi usando NaCl, as concentrações biodisponíveis dos elementos químicos variaram entre $<0,002$ mg kg^{-1} (As), $<0,0004$ mg kg^{-1} (Cd), $<0,16$ mg kg^{-1} (Co), $<0,006$ e $2,42 \pm 0,07$ mg kg^{-1} (Cr) $<0,61$ e $16,89 \pm 0,86$ mg kg^{-1} (Mn), $<10,49$ mg kg^{-1} (Ni), $<0,05$ e $0,35 \pm 0,01$ mg kg^{-1} (Pb), $<0,26$ mg kg^{-1} (Sb), $<0,0004$ mg kg^{-1} (Se), $<0,73$ e $212,74 \pm 2,93$ mg kg^{-1} (Sr), $<0,004$ e $0,56 \pm 0,04$ mg kg^{-1} (V) e de $<0,86$ e $6,08 \pm 0,58$ mg kg^{-1} (Zn). Estes valores foram calculados de acordo com a legislação brasileira, na qual as concentrações de As, Cd, Cr, Pb, Sb e Se foram corrigidas analiticamente. Os valores obtidos mostraram que de acordo com a legislação brasileira todas as amostras apresentam valores dentro dos limites máximos permitidos para todos os elementos legislados, sendo estas amostras analisadas liberadas para comercialização nos mercados brasileiros, quanto às concentrações dos elementos químicos investigados.

Nas **Tabelas A.5 e A.6** no apêndice estão expostas as percentagens das concentrações biodisponíveis em simulação na fase gástrica e na simulação da saliva para os elementos químicos determinados por ICP-MS, respectivamente. Na simulação na fase gástrica, a percentagem variou de $<0,015$ (As), $<0,27$ (Cd), $<0,02$ a 38% (Co), $<0,02$ a 99% (Cr), $<0,31$ a 92% (Mn), $<0,45$ a 62% (Ni), $<0,52$ (Pb), $<0,42$ (Sb), $<0,47$ (Se), 0,2% a 98% (Sr), $<0,03$ a 100% (V) e de $<0,65$ a 88% (Zn). Na simulação da saliva, a percentagem variou de $<0,002$ (As), $<0,0004$ (Cd), $<0,16$ (Co), $<0,006$ a 45% (Cr), $<0,61$ a 84% (Mn), $<10,49$ (Ni), $<0,05$ a 83% (Pb), $<0,26$ (Sb), $<0,0004$ (Se), $<0,73$ a 89% (Sr), $<0,004$ a 33% (V) e de $<0,86$ a 77% (Zn). Estes valores foram calculados de acordo com a legislação brasileira, na qual as concentrações de As, Cd, Cr, Pb, Sb e Se foram corrigidas analiticamente.

Tabela 3.14. Concentrações biodisponíveis com simulação da fase gástrica das amostras de massas de modelar por ICP-MS.

Amostras	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)	Se (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	V (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Marrom (A.14)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	2,43±0,13	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	1,87±0,22	<0,03	1,42±0,07
Amarelo (A.15)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	1,45±0,23	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	2,32±0,06	<0,03	0,85±0,14
Lilás (A.16)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	1,03±0,03	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	4,17±0,16	<0,03	1,06±0,01
Amarelo Cla (B.1)	<0,015	<0,27	<0,02	1,25±0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,31±0,02	0,59±0,02	<0,65
Laranja (B.2)	<0,015	<0,27	<0,02	0,78±0,01	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,48±0,08	0,41±0,06	<0,65
Bege (B.10)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,40±0,05	0,31±0,08	<0,65
Azul Cla (C.2)	<0,015	<0,27	0,021±0,001	0,69±0,01	3,313±0,003	0,60±0,02	<0,52	<0,42	<0,47	22,29±0,12	0,35±0,04	2,20±0,03
Rosa (C.7)	<0,015	<0,27	<0,02	0,52±0,03	1,49±0,59	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	12,13±1,81	0,29±0,02	2,11±0,31
Roxo (C.8)	<0,015	<0,27	0,020±0,002	0,54±0,09	3,86±0,16	0,61±0,06	<0,52	<0,42	<0,47	19,94±0,61	0,26±0,03	3,72±0,08
Azul Ec (D.5)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	1,53±0,03	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	2,44±0,09	<0,03	<0,65
Preto (D.6)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	1,07±0,13	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	2,25±0,03	<0,03	<0,65
Azul Cla (D.7)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	0,97±0,02	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	4,87±0,10	<0,03	<0,65
Marrom (E.1)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	0,78±0,14	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,51±0,09	0,44±0,08	<0,65
Vermelho (E.4)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	0,67±0,04	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,44±0,02	<0,03	<0,65
Branco (E.6)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	1,73±0,12	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,56±0,05	0,96±0,20	<0,65
Preto (F.1)	<0,015	<0,27	<0,02	1,29±0,11	1,01±0,01	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	3,44±0,10	0,52±0,02	<0,65
Laranja (F.11)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	1,03±0,01	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	4,27±0,31	<0,03	<0,65
Marro (F.12)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	2,01±0,09	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	2,14±0,04	0,13±0,02	<0,65
Bege (G.2)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,409±0,005	<0,03	<0,65
Azul Cla (G.8)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,737±0,002	<0,03	<0,65
Preto (G.12)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,53±0,05	<0,03	<0,65
Verde Ec (H.5)	<0,015	<0,27	<0,02	1,10±0,31	3,62±0,17	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	1,38±0,32	0,57±0,16	0,81±0,08
Vermelho (H.7)	<0,015	<0,27	<0,02	1,35±0,03	1,14±0,07	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,36±0,04	0,62±0,03	0,73±0,01
Bege (H.10)	<0,015	<0,27	<0,02	1,03±0,03	1,50±0,12	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,39±0,03	0,560±0,003	<0,65
Branco (I.1)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	1,74±0,25	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	17,1±3,1	<0,03	1,78±0,18
Laranja (J.3)	<0,015	<0,27	<0,02	0,30±0,01	2,69±0,37	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	17,16±3,48	0,169±0,001	1,57±0,25
Marrom (J.4)	<0,015	<0,27	<0,02	0,67±0,07	3,50±0,03	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	19,85±0,62	0,35±0,03	1,34±0,10
Verde Cla (J.6)	<0,015	<0,27	<0,02	0,93±0,12	1,46±0,07	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	13,47±1,02	0,50±0,06	1,06±0,01
Azul Cla (K.2)	<0,015	<0,27	<0,02	1,32±0,04	0,817±0,001	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,943±0,005	<0,03	<0,65
Verde Cla (K.3)	<0,015	<0,27	<0,02	0,52±0,20	1,30±0,23	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	2,19±0,05	0,28±0,09	<0,65
Amarelo (K.5)	<0,015	<0,27	<0,02	0,86±0,21	<0,02	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	2,43±0,10	0,30±0,11	<0,65
Azul Ec (L.4)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	2,00±0,55	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,51±0,09	<0,03	1,15±0,13
Verde Ec (L.5)	<0,015	<0,27	<0,02	1,60±0,36	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	1,09±0,01	0,30±0,03	3,21±0,27
Rosa Cla (L.9)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	1,64±0,14	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,42±0,04	<0,03	0,84±0,05
Amarelo Ec (M.3)	<0,015	<0,27	<0,02	1,85±0,11	2,21±0,01	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,96±0,01	1,02±0,06	1,009±0,009
Azul Cla (M.9)	<0,015	<0,27	<0,02	2,23±0,11	3,028±0,005	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	1,63±0,35	1,18±0,08	1,64±0,41
Azul Ec (M.10)	<0,015	<0,27	<0,02	1,82±0,64	2,86±0,53	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,73±0,01	1,00±0,32	0,67±0,03
Laranja (N.1)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	4,92±0,28	<0,52	<0,42	<0,47	0,33±0,03	<0,03	<0,65
Cinza Ec (O.1)	<0,015	<0,27	<0,02	0,68±0,05	1,60±0,28	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	2,42±0,07	<0,03	<0,65
Branco (P.1)	<0,015	<0,27	<0,02	0,61±0,09	0,38±0,02	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	3,44±0,04	0,35±0,04	<0,65

Valores expressos como Média ± Desvio padrão em mg kg⁻¹. // Cla – claro // Ec – Escuro.

Tabela 3.15. Concentrações biodisponíveis com simulação da saliva das amostras de massas de modelar por ICP-MS.

Amostras	As (mg kg⁻¹)	Cd (mg kg⁻¹)	Co (mg kg⁻¹)	Cr (mg kg⁻¹)	Mn (mg kg⁻¹)	Ni (mg kg⁻¹)	Pb (mg kg⁻¹)	Sb (mg kg⁻¹)	Se (mg kg⁻¹)	Sr (mg kg⁻¹)	V (mg kg⁻¹)	Zn (mg kg⁻¹)
Lilás (A.16)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	3,16±0,09	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	1,33±0,03
Bege (B.10)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Roxo (C.8)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	4,60±0,23	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	93,27±3,28	<0,004	6,08±0,58
Azul Cla (D.7)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	4,62±0,36	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	29,09±0,06	<0,004	<0,86
Vermelho (E.4)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	0,35±0,01	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Vermelho (F.2)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	2,23±0,04	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	12,29±0,09	<0,004	<0,86
Preto (G.12)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Vermelho (H.7)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	3,55±0,38	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Branco (I.1)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	2,92±0,03	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	115,48±1,67	<0,004	3,41±0,36
Marrom (J.4)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	16,89±0,86	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	212,74±2,93	<0,004	<0,86
Amarelo (K.5)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	0,99±0,06	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	1,09±0,01	<0,004	<0,86
Azul Ec (L.4)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	1,74±0,12	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Amarelo Ec (M.3)	<0,002	<0,0004	<0,16	2,42±0,07	4,70±0,02	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	2,48±0,18	0,56±0,04	2,61±0,08
Amarelo (N.2)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Cinza Ec (O.1)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	6,65±0,05	<0,004	<0,86
Branco (P.1)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	1,24±0,03	<0,004	<0,86

Valores expressos como média ± desvio padrão (mg kg⁻¹), (n=2) pra um nível de 95% de confiança.// Cla – Claro // Ec- Escuro.

De acordo com as legislações europeias e americanas, as concentrações biodisponíveis são avaliadas através do HI, que quando maior do que o valor 1, apresenta concentração significativa, indicando a não conformidade da amostra, como mostrado na seção 3.3.6. Os valores calculados para HI usando HCl e NaCl, são mostrados na **Tabela A.7** no apêndice. Os valores de HI na simulação em fase gástrica usando HCl variaram de 8,41 a 10,08 (Al), $2,80 \times 10^{-3}$ a $0,61 \times 10^{-2}$ (Ba), $0,40 \times 10^{-2}$ a $0,42 \times 10^{-1}$ (Co), 0,17 a 1,25 (Cr), 0,63 a 2,70 (Cu), $0,07 \times 10^{-1}$ a $0,67 \times 10^{-1}$ (Mn), 0,17 a 1,38 (Ni), $1,45 \times 10^{-3}$ a 0,19 (Sr) e de $3,75 \times 10^{-3}$ a 0,02 (Zn).

Diante dos valores obtidos para HI usando HCl das amostras analisadas, um total de 12 amostras apresentaram não conformidade com os valores permitidos pela legislação europeia. As amostras C2, C7, C8, I, J3, J4, J6 apresentaram HI >1 para Al; já as amostras M3, M9 e M10 apresentaram valor de HI >1 para Cr; as amostras L9 e M10 apresentaram valores de HI >1 para Cu e a amostra N1 apresentou valor de HI >1 para Ni. Dessa forma, tais amostras não estão em conformidade para serem comercializadas e utilizadas pelas crianças nos países europeus, pois apresentam uma alta concentração de metais, os quais podem tornar-se biodisponíveis no organismo. Com relação aos limites da legislação americana todas as amostras apresentaram HI <1, ou seja, não excederam o limite máximo permitido de concentração.

Para a simulação foi salivar, usando NaCl, o valor de HI obteve variação de $7,65 \times 10^{-5}$ a 2,91 (Al), $7,93 \times 10^{-6}$ a $1,45 \times 10^{-5}$ (Ba), 1,35 (Cr), $0,17 \times 10^{-1}$ a 0,29 (Mn), 0,27 (Pb), $0,05 \times 10^{-1}$ a 0,99 (Sr) e de $7,45 \times 10^{-3}$ a 0,03 (Zn). Diante dos valores obtidos para HI usando a solução de NaCl, das amostras analisadas, um total de 4 amostras apresentaram não conformidade com os valores permitidos pela legislação europeia. As amostras C8, I, J4 apresentaram HI >1 para Al, e a amostra M3 apresentou valor de HI >1 para Cr.

Portanto, tais amostras não estão em conformidade para serem comercializadas e utilizadas pelas crianças nos países europeus, pois apresentam uma alta concentração de metais, os quais podem tornar-se biodisponíveis no organismo. Quando os regulamentos da legislação americana são considerados, todas as amostras apresentam HI <1, ou seja, não excederam o limite máximo permitido de concentração.

Os valores biodisponíveis obtidos para os elementos determinados por ICP OES e ICP-MS em todas as amostras analisadas são melhores visualizados através das **Figuras A17** e **A18** no apêndice, respectivamente. Nelas pode ser observado que houve variações significativas para as concentrações dos elementos determinados nas amostras de

variadas marcas e colorações, evidenciando que a composição das amostras influenciam nas concentrações de elementos químicos presentes.

3.4.5. Avaliação de risco na massa de modelar

Os resultados para o cenário de ingestão e contato salivar de partes/ pedaços das amostras de massas de modelar analisadas (**Tabelas 3.12 a 3.15**) mostraram que 12 amostras (C2, C7, C8, I, J3, J4, J6, M3, M9, M10, L9 e N1) podem apresentar risco significativo para a saúde das crianças em termos de exposição ao Al, Cr, Cu e Ni se ingerida ou em contato salivar, de acordo com a legislação europeia. Além disso, para muitas amostras, a exposição ao Cr, Cu, Ni e Sr ficaram abaixo do limiar crítico (entre 0,1 e 1), porém é importante ter cuidado, pois pequenas quantidades de metais potencialmente tóxicos quando ingeridas por muitas vezes e por um longo período pode torna-se prejudicial à saúde ([Guney e Zagury., 2014](#)).

Portanto, pode-se concluir que a exposição das crianças a massas de modelar infantil através da ingestão ou contato salivar de partes/ pedaços das amostras analisadas neste trabalho, pode causar índices de riscos inaceitáveis. No geral, a ingestão de partes/ pedaços da amostra foi considerada a mais problemática, seguida da mobilização da saliva, pois as amostras que apresentaram $HI > 1$ e no intervalo de $0,1 < HI < 1$ para as concentrações de Cr, Cu e Ni foram amostras tratadas com HCl, ou seja, com simulação na fase gástrica, ingestão.

Na literatura há alguns trabalhos nos quais foram realizadas as determinações das concentrações totais e biodisponíveis em brinquedos infantis. No trabalho realizado por [Guney e Zagure., 2014](#), foram determinadas as concentrações totais e biodisponíveis simulando a fase gastro-intestinal e a saliva para os metais potencialmente tóxicos como Cd, Cu, Ni e Pb em amostras de brinquedos e joias infantis. Os resultados mostraram que a simulação em fase gástrica (ingestão de partes ou peças) causaram inaceitáveis riscos de Cd, Ni e Pb para oito amostras, com valores de HI superiores a 1, (75, 5,8 e 43) respectivamente. Já na simulação salivar, as concentrações apresentaram valores de HI maiores do que 1 em três amostras, duas para a concentração de Cd e uma para a concentração de Ni.

No trabalho realizado por [Cui et.al., 2015](#), foram determinadas as concentrações totais e biodisponíveis de As, Cd, Sb, Cr, Ni e Pb em 45 brinquedos e joias para crianças,

nas quais as concentrações variaram de 0,22-19, 0,01-139, 0,1-189, 0,06-846, 0,14-2894 e de 0,08-860.000 mg kg⁻¹, respectivamente. Os resultados mostraram que 13 amostras excederam o limite máximo estabelecido pela legislação europeia para Cd, Pb, Cr e Ni, em relação a concentração total. Já na avaliação baseada no índice de perigo, HI, 11 das 45 amostras apresentaram HI>1 para As, Cd, Sb, Cr e Ni.

Oyeyiola et.al., 2017, avaliaram as concentrações totais e biodisponíveis para Cd, Cr, Cu, Ni e Pb em 25 brinquedos importados da China para a Nigéria. As concentrações totais dos metais potencialmente tóxicos nos brinquedos variaram de 3,55 - 40,7; 3,21-38,9; 9,78 - 159; 3,55 - 11,2 e 36,1 - 106 mg kg⁻¹ para Cd, Cr, Cu, Ni e Pb, respectivamente. Os estudos para as concentrações biodisponíveis mostraram concentrações variando de 2,60 - 5,60 mg kg⁻¹ (Pb), 0,53 - 2,03 mg kg⁻¹ (Cd) e de 0,15 - 2,88 (Ni) mg kg⁻¹ após a extração simulando a saliva. Já as concentrações obtidas após a simulação da fase estomacal (gástrica) variaram de 3,33 - 7,10 mg kg⁻¹, 1,15 - 3,15 mg kg⁻¹ e de 1,33 - 1,81 mg kg⁻¹ para Pb, Cd e Ni, respectivamente. Após o estudo de avaliação de riscos, HI, os resultados mostraram que o Cd representa um risco mais alto, com HI de 4,5 para a extração simulando saliva.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho e nos resultados citados para trabalhos da literatura, os dados sugerem a importância da determinação das concentrações totais e biodisponíveis em brinquedos e materiais de uso infantil, para que sejam avaliados os riscos que diversos elementos considerados perigosos à saúde das crianças podem causar.

3.4.6. Análise Multivariada de dados

3.4.6.1. Análise de Componentes principais

As determinações de 22 elementos em cento e quinze amostras resultaram em uma matriz de dados de 22 x 115. Primeiramente, os dados foram autoescalados devido as diferentes ordens de magnitude de concentração das amostras. A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada para avaliar as possíveis tendências entre as amostras de massa de modelar. Os dados foram pré-processados usando o autoescalamento. As três primeiras componentes principais (PCs) descreveram 58,20% da variância total dos dados e forneceram informações que possibilitaram realizar uma

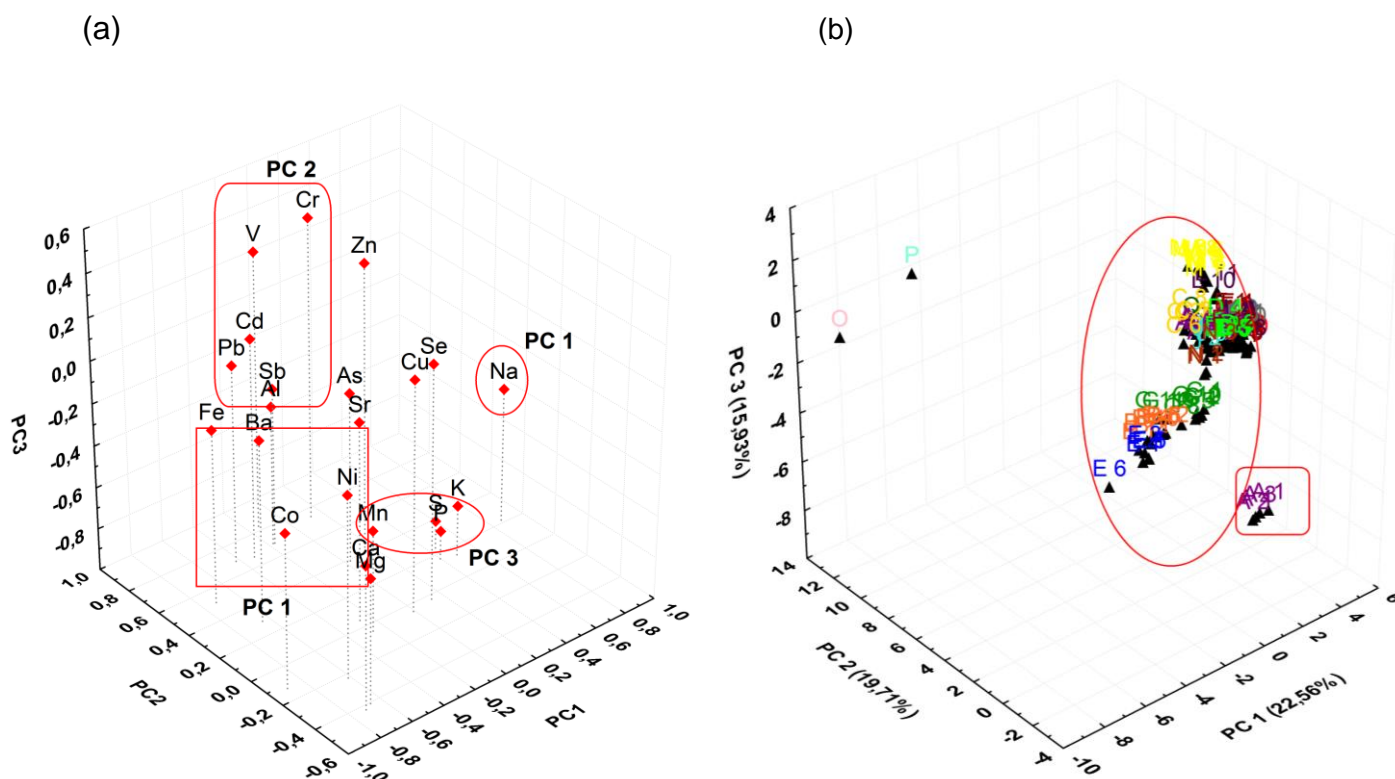
tendência de agrupamento das amostras. A PC1 explicou um valor de 22,56% da variância total, seguida pela PC2 com 19,71% e PC3 com 15,93%. Os valores dos pesos para as concentrações dos elementos químicos estão apresentados na **Tabela 3.16**.

Observando o gráfico das três primeiras componentes principais, mostrado na **Figura 3.1**, foi possível observar a formação de três grupos, um formado por quatro amostras da marca A (A1 - A4), que são influenciadas pelos elementos K, Mn, P e S, com pesos negativos na PC3, diferindo das demais amostras da marca A por apresentarem as maiores concentrações desses elementos. O segundo grupo, formado pela maioria das marcas (B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M e N, bem como das amostras A5 - A16) as quais são influenciadas pela PC1 com pesos negativos para Ba, Ca, Co, Fe, Mg e Ni, e concentrações maiores desses elementos, e peso positivo para Na, com concentrações menores em relação às amostras A1-A4. O último grupo foi formado pelas amostras das marcas O e P, que são influenciadas pela PC2, com pesos positivos para Al, Cd, Cr, Pb, Sb e V, sendo que os elementos Al e Pb obtiveram maiores concentrações na amostra O, e os elementos Cd, Cr, Sb e V possuíram maiores concentrações na amostra P. Os elementos que influenciam cada PC e a formação dos grupos de acordo com as influências desses elementos estão mostrados nas **Figuras 3.1 (a) e (b)**.

Tabela 3.16. Valores de pesos das variáveis para as três primeiras componentes principais.

Elemento	PC 1	PC 2	PC 3
Al	-0,175	0,692	-0,332
As	0,031	0,390	-0,188
Ba	-0,644	0,289	-0,137
Ca	-0,713	-0,428	-0,321
Cd	-0,325	0,665	0,048
Co	-0,898	-0,125	-0,267
Cr	0,130	0,746	0,432
Cu	-0,009	-0,048	0,099
Fe	-0,724	0,509	-0,172
K	0,488	0,143	-0,759
Mg	-0,664	-0,410	-0,408
Mn	-0,272	-0,047	-0,517
Na	0,873	0,218	-0,357
Ni	-0,616	-0,225	-0,138
P	0,397	0,164	-0,863
Pb	-0,421	0,687	-0,056
S	0,415	0,213	-0,846
Sb	-0,165	0,690	-0,250
Se	0,131	-0,029	0,117
Sr	-0,265	0,043	-0,058
V	-0,135	0,830	0,317
Zn	0,142	0,404	0,373
Variância Total (%)	22,56	19,71	15,93
Variância Cumulativa (%)	22,56	42,27	58,20

Figura 3.1. Gráficos tridimensionais para a PC1 x PC2 x PC3 (a) para os elementos químicos determinados nas massas de modelar e (b) para as amostras de massas de modelar.



As letras presentes no gráfico (b) são referentes as marcas das amostras analisadas e suas respectivas cores, como mostrado na **Tabela A1** no apêndice.

3.4.6.2. Análise de agrupamento hierárquico

Os resultados obtidos também foram avaliados aplicando a análise de agrupamento hierárquico (HCA). Os dados também foram autoescalados. Os inter pontos das similaridades das amostras de massa de modelar foram avaliados usando o método de ligação Ward's, sendo aplicada para calcular as distâncias Euclidianas, conforme pode ser observado no dendograma obtido na **Figura 3.2**. Este gráfico permite visualizar a formação dos 3 grupos observados na PCA, bem como a formação de

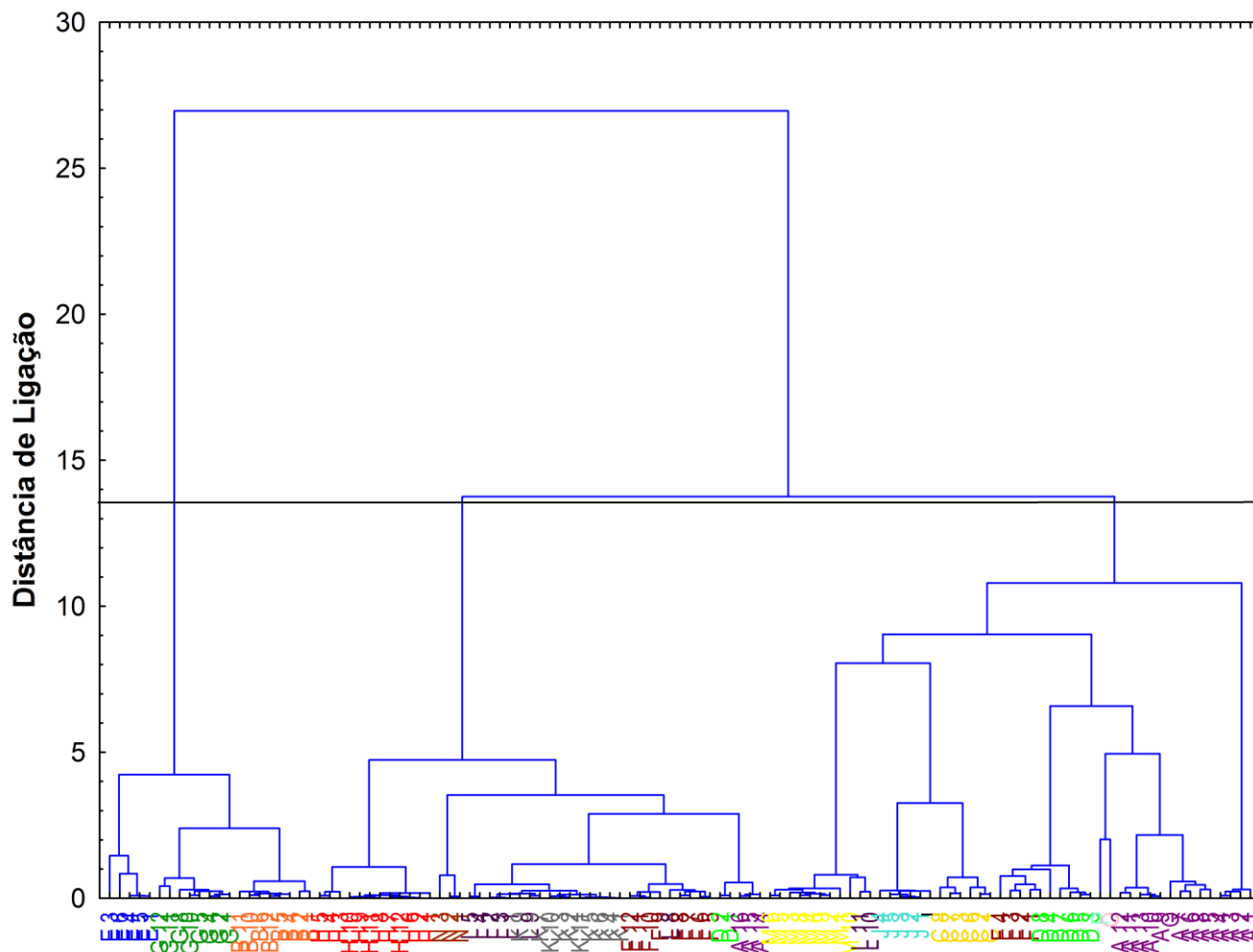
subgrupos, uma abordagem mais abrangente do que a mostrada na PCA. Um grupo foi formado pelas amostras de marca E, G e B, um segundo grupo foi formado pelas amostras de marcas H, N, bem como pelas amostras L, K, F, D2, D4, e A14-A16, e um terceiro grupo formado pelas amostras de marcas M, L10, L11, J, C, F1-F4, e pela maioria das amostras D, O, P e A, sendo que as amostras A mostram um subgrupo formado pelas amostras A1-A4, as quais apresentam maiores concentrações de K, Mn, P e S. As amostras O e P também formam um subgrupo, com maiores concentrações de Al e Pb na amostra O e de Cd, Cr, Sb e V na amostra P, como observado na PCA.

Através da HCA foi possível observar também que na maioria dos subgrupos formados estão presentes amostras de mesma marca, no entanto, com colorações distintas, evidenciando que as colorações das massas de modelar não apresentam variações significativas nas concentrações do elementos entre as amostras de mesmo fabricante.

No entanto, algumas amostras das marcas A, D, F e L, se agruparam com amostras de diferentes fabricações. Como as amostras A14, A15 e A16 de colorações marrom, amarelo e lilás, respectivamente, formaram um subgrupo com as amostras D2 e D4 de colorações laranja e branco, respectivamente, isso ocorreu devido as concentrações para os elementos Cr, V e Zn das amostras A14, A15 e A16 diferirem das demais amostras do fabricante A e concordarem com as concentrações presentes nas amostras D2 e D4.

As amostras L10, azul claro, e L11, preto, se agruparam no subgrupo formado pelas amostras de fabricante M, devido as concentrações dos elementos Ni, V e Zn. As amostras F1, F2, F3 e F4 de colorações preto, vermelho, amarelo e azul escuro, respectivamente, se agruparam no subgrupo formado pela maioria das amostras D, devido as concentrações obtidas para os elementos Cr, Mn, Se, Sr e Zn diferirem das demais concentrações obtidas para as amostras do fabricante F e se aproximarem dos valores de concentrações para estes elementos obtidas para a maiorias das amostras de marca D.

Figura 3.2. Dendograma obtido para as amostras de massas de modelar através do método de ligação interpontos usando o método Ward's e o cálculo da distância Euclidiana.



3.5. Considerações finais

A presença de elementos potencialmente tóxicos em concentrações significativas em massas de modelar, tem sido de grande preocupação para a saúde das crianças, uma vez que esses elementos químicos podem ser solubilizados no trato gastrointestinal após a ingestão ou com o contato com a saliva após a criança levar os objetos de lazer infantil à boca.

A determinação da concentração total para todas as amostras analisadas mostrou-se em conformidade para os elementos (As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se) determinados, quando comparadas com a legislação brasileira e para os elementos (Cd e Pb) quando comparadas com a legislação americana. Os demais elementos químicos não apresentam valores de máximo pelas legislações supracitadas. No entanto, quando analisadas através da legislação dos países europeus, uma amostra apresentou concentração de Al acima do permitido.

Na determinação das concentrações biodisponíveis (simulando a fase gástrica e salivar) as concentrações para os elementos (As, Ba, Cd, Cr, Pb, Sb e Se) também estavam conformes quando comparado com a legislação brasileira, no entanto, quando realizada a caracterização de risco (HI), método usado pelas legislações europeia e americana, 12 amostras de massas de modelar apresentaram HI significativo, ou seja, $HI > 1$ para os elementos Al, Cr, Cu e Ni, na simulação em fase gástrica, e 4 amostras apresentaram $HI > 1$ para os elementos Al e Cr quando realizada a simulação da saliva, evidenciando a contaminação dessas amostras.

Dessa forma, mais pesquisas sobre a biodisponibilidade oral de elementos tóxicos em massas de modelar e brinquedos infantis são necessárias, o que pode revelar riscos à saúde infantil, pois se sabe que pedaços/partes de objetos infantis quando ingeridos podem permanecer no trato gastrointestinal por dias ou semanas, o que pode levar à liberação contínua de variados elementos potencialmente tóxicos.

As análises por PCA e HCA mostrou-se eficaz na formações de grupos, em que foi possível avaliar que 3 grupos foram formados, devido as similaridades de suas composições.

Capítulo 4. Determinação de As e Sb em tintas infantis usando o sistema MSFIA e detecção por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos

4.1. Introdução

O uso de tintas para desenhos e pinturas é bastante atraente entre as crianças, principalmente durante atividades escolares, pois estimula a sua imaginação e criatividade (Rebello et al., 2015; Brasil^b, 2016).

No comércio existem vários tipos de tintas, que podem ser divididas em belas artes, escolares e recreativas. As utilizadas no campo das belas artes incluem as tintas aquosas, a base de óleo e as acrílicas. As tintas escolares destacam-se as aquarela e as guaches/têmperas que são as mais utilizadas por crianças. Por fim, as do tipo recreativas, que são as tintas para decoração de materiais como vidro, madeira e têxteis (Rebello et al., 2015).

O uso extenso de tintas pelas crianças durante a recreação desperta o interesse na determinação de elementos potencialmente tóxicos em tintas, que é oportuna, uma vez que a exposição infantil a estes materiais, mesmo que presentes em pequenas concentrações é perigoso à saúde, pois pode tornar-se disponível no organismo, devido ao contato recorrente (Erbas et al., 2017).

A presença de elementos potencialmente tóxicos nas tintas para lazer infantil levanta uma preocupação em relação ao crescente impacto que a migração destes pode causar no organismo das crianças, uma vez que as mesmas tendem a ter contato direto com as tintas, pois o manuseio é realizado através dos dedos, podendo ser facilmente levados à boca e também através do contato dérmico, o que pode causar a possível absorção de elementos potencialmente tóxicos, tornando-os biodisponíveis no organismo e causando danos à saúde infantil por exposição contínua (Al-Natsheh et al., 2015 ; Dahab et al., 2016).

Arsênio e antimônio são elementos químicos facilmente encontrados na composição de objetos para diversão infantil, devido ao uso de determinados compostos químicos destes elementos durante a fabricação dos materiais. A presença de As advém do uso em vários tipos de produtos, incluindo têxteis, conservantes e pigmentos, o qual apresenta um mecanismo de fácil liberação no ambiente. Essa facilidade de tornar-se biodisponível gera uma alta exposição tanto por inalação como epitelial, causando danos à saúde (Cui et al., 2015 ; Kesici, 2016).

Em adição, o Sb tem sido também um constituinte inorgânico nomeadamente interessante a ser determinado, pois tem sido constantemente empregado em materiais poliméricos, agindo como um catalisador ou como um retardante de chama, onde entra no ambiente e torna-se biodisponível para os seres vivos, causando diversos transtornos à saúde, mesmo em baixas concentrações (Turner e Filella., 2017).

Em geral, as tintas apresentam na sua composição química diferentes tipos de aditivos, com a finalidade de provocar mudanças de algumas de suas propriedades, como os solventes, corantes e pigmentos, que proporcionam um aumento na cor e na opacidade, resistência do material à luz, revestimento, durabilidade e ampliação das possibilidades de aplicação, inibidores de corrosão e agentes dispersantes. Existem ainda, os materiais secantes e plastificantes, que são normalmente adicionados para atuar como extensores na composição das tintas, porém, todos estes aditivos podem estar acompanhados de diversos elementos considerados tóxicos pela legislação. (Godoi et al., 2009; Iona et al., 2014; Mateus-Garcia and Ramos-Bonilla., 2014; Iona et al., 2016; Silva et al., 2016).

Por essa razão, os países europeus junto ao Parlamento Europeu e do Conselho aprovaram valores reguladores para os elementos químicos, através da Diretiva 2009/48/CE, a qual estabelece para as tintas que são consideradas brinquedo produzido com material líquido, o limite de migração de 0,9 mg kg⁻¹ para As e de 11,3 mg kg⁻¹ para Sb (Directiva 2009/48/CE; 2016).

No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) junto com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), estabelecem valores de migração máxima para As de 25 mg kg⁻¹ e para Sb de 60 mg kg⁻¹ em tintas (Brasil^b., 2016).

Sendo assim, a quantificação das concentrações totais, bem como das frações biodisponíveis nas tintas para lazer infantil tem sido necessária para controle da exposição dos elementos químicos potencialmente tóxicos, sendo utilizadas diferentes técnicas analíticas considerando as suas características de sensibilidade, especificidade e seletividade (Mateus-Garcia and Ramos-Bonilla., 2014; Erbas et al., 2017; Shen et al., 2018; Zhao et al., 2018).

Embora o MSFIA tenha se estabelecido como uma ferramenta analítica para estudos de diferentes tipos de matrizes, como na determinação de As, Sb e Se em amostras de amendoins (Santana et al., 2016), determinação de Sb em amostras de água (Portugal et al., 2015), determinação de várias espécies de Sb em amostras de solo (Silva Júnior et

al., 2017) e determinação de As em amostras de milho e arroz (Castor et al., 2016), seu uso na análise de tintas para lazer infantil ainda é escasso e/ou inexistente (Silva Júnior et. al., 2017).

Entretanto, trabalhos têm sido publicados para a determinação de elementos químicos considerados potencialmente tóxicos presentes em tintas, principalmente para determinação de Pb, Cr e Cd. No entanto, a determinação de As e Sb em tintas de uso infantil usando um método analítico com automação empregando MSFIA e detecção por HG-AFS não foi registrada na literatura (Erbas et al., 2017).

Segundo o trabalho realizado por Erbas et al. (2017) foram determinados metais tóxicos em massas para brincar e tintas infantis para faces e dedos usando como técnica para quantificação a espectrometria de absorção atômica (AAS). Já no trabalho realizado por Silva et al. (2016) foi desenvolvido um procedimento de digestão para determinação de metais e metaloides em tintas por ICP OES.

Diante do exposto, a análise de tintas infantis torna-se oportuna, uma vez que, conhecer a composição e as concentrações dos elementos químicos presentes nos materiais comercializados em lojas nacionais e internacionais reduz o risco de contaminação decorrente da manipulação das mesmas.

4.2. Objetivos específicos

- Estabelecer um método analítico para a determinação de As e Sb em amostras de tintas infantis do tipo guache/têmperas;
- Otimizar as condições de geração de hidretos através de planejamento Doehlert;
- Avaliar a exatidão e precisão dos métodos analíticos através da utilização de material de referência certificado e de testes de recuperação em três níveis de concentração;
- Aplicar o método otimizado em amostras de tintas infantis do tipo guache/têmperas;
- Determinar as concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb em amostras de tintas infantis do tipo guache/têmperas;
- Avaliar as concentrações totais e biodisponíveis nas amostras de tintas infantis do tipo guache/têmperas conforme as legislações brasileira e europeia.

4.3. Experimental

4.3.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Ácido nítrico 65% m m⁻¹ (HNO₃, Scharlau, Espanha) e peróxido de hidrogênio 30% m m⁻¹ (H₂O₂, Scharlau, Espanha) foram empregados como reagentes para a etapa de digestão das amostras de tintas para lazer infantil. Água deionizada com condutividade de 18 MΩ cm (Millipore, Bedford, EUA) foi usada durante preparo das soluções e análises das amostras.

A solução estoque de As (III) com concentração de 1000 mg L⁻¹ foi obtida a partir da dissolução de óxido de arsênio (III) (As₂O₃, Sigma-Aldrich, Espanha) em uma solução de HCl a 0,2 mol L⁻¹. A solução estoque de Sb (III) com concentração de 1000 mg L⁻¹ foi obtida a partir da dissolução de tartarato de antimônio e potássio (C₈H₄K₂O₁₂Sb₂.3H₂O, Carlo Erba, Itália), em HCl 2,0 mol L⁻¹.

As soluções padrão estoque contendo 1000 mg L⁻¹ As³⁺ e Sb³⁺ foram empregadas para o preparo de soluções intermediárias de 10 mg L⁻¹, a qual foi usada para o preparo de soluções intermediárias de 100 µg L⁻¹, que foi usada para o preparo da curva de calibração externa com concentrações de 0,1; 0,15; 0,20; 0,30; 0,50; 0,80; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 5,0 µg L⁻¹.

Para as análises por HG-AFS acoplada a injeção em fluxo com multiseringas (MSFIA) foram usadas as soluções de NaBH₄ 0,5 % m v⁻¹, KI 12,5% m v⁻¹ e HCl 3,5 mol L⁻¹ que foram otimizadas como mostrado adiante.

A solução de NaBH₄, 0,5 % m v⁻¹ (Scharlau, Espanha) foi preparada diariamente com acréscimo de hidróxido de sódio (NaOH) 0,05% m v⁻¹ (Scharlau, Espanha) para um volume de 100 mL. A solução de KI 12,5 % m v⁻¹ (Scharlau, Espanha) foi preparada diariamente em 2,0 % de L- ácido ascórbico (2,0 g de L-ácido ascórbico) (Scharlau, Espanha), para um volume de 100 mL. A solução de HCl 3,5 mol L⁻¹ (Scharlau, Espanha) foi preparado utilizando um volume de 43,5 mL da solução de HCl 37% m m⁻¹, para um volume final de 150 mL. Nas análises das concentrações biodisponíveis de As e Sb nas amostras de tintas para lazer infantil do tipo guache/têmperas, foi utilizado uma solução de HCl (0,07 mol L⁻¹) preparada através da diluição do HCl 37% m m⁻¹.

Todas as vidrarias e materiais usados nos experimentos foram previamente descontaminados com ácido nítrico a (10% v v⁻¹) por 24 horas, depois lavado com água deionizada e secos a temperatura ambiente (Dantas *et al.*, 2013; Ávila *et al.*, 2018).

4.3.2. Coleta e pré-tratamento das amostras

4.3.2.1. Coleta das amostras e determinação das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb

As vinte amostras de tintas infantis para pintar com dedos do tipo guache/têmperas de colorações e marcas variadas, usadas para o lazer infantil foram adquiridas em estabelecimentos comerciais das cidades de Palma de Mallorca (Ilhas Baleares, Espanha) e de Salvador (Bahia, Brasil) conforme mostra a **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1. Especificações das amostras de tintas do tipo guache/têmperas para lazer infantil.

Tipo	Marca	Cor	País de origem	Idade	Composição
Guache/ Têmpera	C	Amarelo Azul Branco Preto Vermelho	Itália	Maior de 3 anos	Não informado pelo fabricante
Guache/ Têmpera	A	Amarelo Azul Branco Preto Verde Vermelho	China	Maior de 3 anos	Não informado pelo fabricante
Guache/ Têmpera	J	Amarelo Azul Branco Preto Vermelho	Espanha	Maior de 3 anos	Não informado pelo fabricante
Guache/ Têmpera	F	Amarelo Azul Branco Preto Vermelho	Brasil	Maior de 3 anos	Colorantes, água, espessantes, carga inerte e preservante

A maioria dos fabricantes das amostras de tintas não especificou a composição das mesmas, no entanto, os constituintes básicos para a fabricação das tintas do tipo guache/

têmperas são normalmente os pigmentos para gerar a coloração desejada, água e ligantes/carga.

Como pré-tratamento das amostras, foi realizado somente uma agitação manual de 5 minutos para homogeneização, uma vez que estas já estavam na sua forma líquida. A digestão das amostras foi realizada baseando-se no método USEPA 3050B (Zhao et al., 2018), em que foi medido aproximadamente 0,2000 ($\pm 0,0001$) g em balança analítica (Mettler AE 200, Ohio, USA) de amostra de tinta para laser infantil (triplicata) em tubos de PTFE-TFM-teflon para micro-ondas. Foi adicionada aos tubos uma mistura oxidante composta do volume de 2,5 mL de HNO₃ (65% m m⁻¹), 1,5 mL de H₂O₂ (30% m m⁻¹) e 6,0 mL de água deionizada, totalizando um volume final de 10 mL no frasco reacional. Em seguida, as amostras foram colocadas em forno de radiação micro-ondas (Multiwave GO, Anton Paar, Áustria) sob o programa de temperatura mostrado na **Tabela 4.2**. A digestão das amostras fornece os elementos de interesse na solução aquosa ácida na forma mineralizada e adequada para análise, uma vez que os elementos são convertidos na forma de cátions inorgânicos simples não voláteis (Pinheiro et al., 2019). As análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 4.2. Programa de temperatura do forno de radiação micro-ondas para extração das amostras de tintas infantis do tipo guache/têmperas.

Etapa	Rampa (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1 (Aquecimento)	5:00	140	3:00
2 (Aquecimento)	2:00	180	20:00
3 (Resfriamento)	-	-	10:00

Após o resfriamento, as soluções foram transferidas para tubos tipo falcon de 50 mL e avolumadas para 15 mL com água deionizada. O mesmo procedimento foi aplicado para as amostras do teste de recuperação, do material de referência certificado (CRM) e para as soluções dos brancos analíticos.

Antes das análises das amostras para a determinação da concentração total de As e Sb e das soluções dos brancos analíticos, estas foram diluídas duas vezes com água deionizada para um volume final de 12 mL, e em seguida analisadas por HG-AFS acoplada à análise por injeção em fluxo com multiseringas (MSFIA).

Para a etapa da determinação das concentrações biodisponíveis de As e Sb nas tintas para pinturas infantis, foi realizado o procedimento proposto pela Norma Mercosul NM 300 – 3:2002 para Segurança de brinquedos, Parte 3: Migração de certos elementos e pela Diretiva 2009/48/CE ([Brasil^c, 2002](#); [Brasil^b, 2016](#); [Diretiva 2009/48/CE, 2016](#)).

Para o procedimento foi medido cerca de 0,5000 ($\pm 0,0001$) g em tubos do tipo falcon de 50 mL das duas amostras de tinta que apresentaram maiores concentrações de As e Sb total para cada marca. Em seguida, foram adicionados 25 mL de uma solução de HCl 0,07 mol L⁻¹. Os tubos foram colocados em uma agitadora (Sartorius, Madrid, Espanha) e submetidas à agitação no escuro em uma velocidade de 230 rpm com uma temperatura de 37 ± 2 °C por 1 hora. Passado o tempo, as amostras foram deixadas em repouso por mais 1 hora, sendo depois colocadas em uma centrífuga (Eppendorf, Espanha) sob uma velocidade de 4000 rpm por 8 minutos para separar o particulado do sobrenadante. Posteriormente, um volume de 20 mL do sobrenadante foi retirado e transferido para tubos do tipo falcon e em seguida injetados através do sistema MSFIA diretamente para o AFS para a quantificação das concentrações biodisponíveis de As e Sb.

4.3.2.2. Estudo da avaliação de risco

Após a determinação das concentrações totais das amostras de tintas infantis para pintar com os dedos foram determinadas as concentrações biodisponíveis dos elementos As e Sb nas amostras, considerando a ingestão de parte do líquido, usando o procedimento de simulação em fase gástrica, como é estabelecido pelas legislações brasileira e europeia ([Brasil^c, 2002](#); [Directiva 2009/48/CE, 2016](#); [Brasil^b, 2016](#)).

Os valores das concentrações biodisponíveis para os elementos foram calculados através da **Equação 4.1**, que usa a concentração analítica biodisponível após a correção analítica para obter uma interpretação consistente dos resultados quando um resultado analítico for igual ou superior ao limite máximo. A correção analítica também é usada para reduzir o limite de migração para uma margem de segurança razoável, como é estabelecido pela legislação brasileira.

$$\text{Concentração analítica} = \frac{\text{Concentração analítica} \times \text{Valor de correção analítica}}{100} \quad \text{Eq. 4.1}$$

em que, para concentração de As e Sb o valor da correção analítica é de 60%.

As concentrações biodisponíveis também foram calculadas através dos valores de ingestão diária química (CDI) e índice de perigo (HI), de acordo com as **Equações 4.2 e 4.3**, respectivamente, como estabelecido pela legislação europeia.

$$CDI = \frac{Q_{bio} \times ED}{BW} \quad \text{Eq. 4.2}$$

em que, CDI é a ingestão diária química, Q_{bio} é a fração biodisponível, ED é a duração da exposição e BW é o peso médio infantil. Estes valores foram calculados para todas as amostras levando em consideração que o peso infantil médio de uma criança entre 3 e 4 anos de idade (idade mínima permitida para fazer uso das tintas para pintar com os dedos) é de aproximadamente 15 kg e o tempo de exposição usado foi de 60 min (0,042 d⁻¹).

$$HI = \frac{CDI}{RFD} \quad \text{Eq. 4.3}$$

em que, HI é o índice de perigo, CDI é a ingestão diária química, RFD são os valores referência. Os valores de RFD encontrados em publicações segundo [Guney e Zagury., 2014](#); [Van Engelen et al., 2015](#); [Cui et al., 2015](#); [Zhao et al., 2018](#), reporta 1,0 µg kg⁻¹ d⁻¹ para As e para Sb de 6,0 µg kg⁻¹ d⁻¹.

4.3.3. Sistema MSFIA acoplado à detecção por HG-AFS

A **Figura 4.1** apresenta a configuração do sistema usado para a determinação das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb. O sistema era composto de um módulo de buretas multiseringa com velocidades programáveis (Multiburette 4S, Crison, Alella, Barcelona), para aspirar e dispensar líquidos. Este módulo permite o movimento simultâneo de quatro seringas (S1 – S4) com o auxílio do mesmo motor. Quatro válvulas solenóides (N-Research, Caldwell, NJ, EUA) de três vias (V1, V2, V3 e V4) foram colocadas na parte superior de cada seringa para controlar a direção que os líquidos deveriam seguir, estas têm como objetivo aumentar a versatilidade e reduzir o consumo de reagentes. A posição “off” (solenóide desativada) da parte superior da seringa conecta para o canal da direita retornando as soluções líquidas para o reservatório, a posição “on” (solenóide ativada) para o canal da esquerda dispensando a rede de fluxo. Esse sistema,

ainda permite adicionar multisingas de 12V e quatro saídas, as quais podem controlar dispositivos adicionais (Portugal et al., 2015; Santana et al., 2016; Silva Júnior et al., 2017).

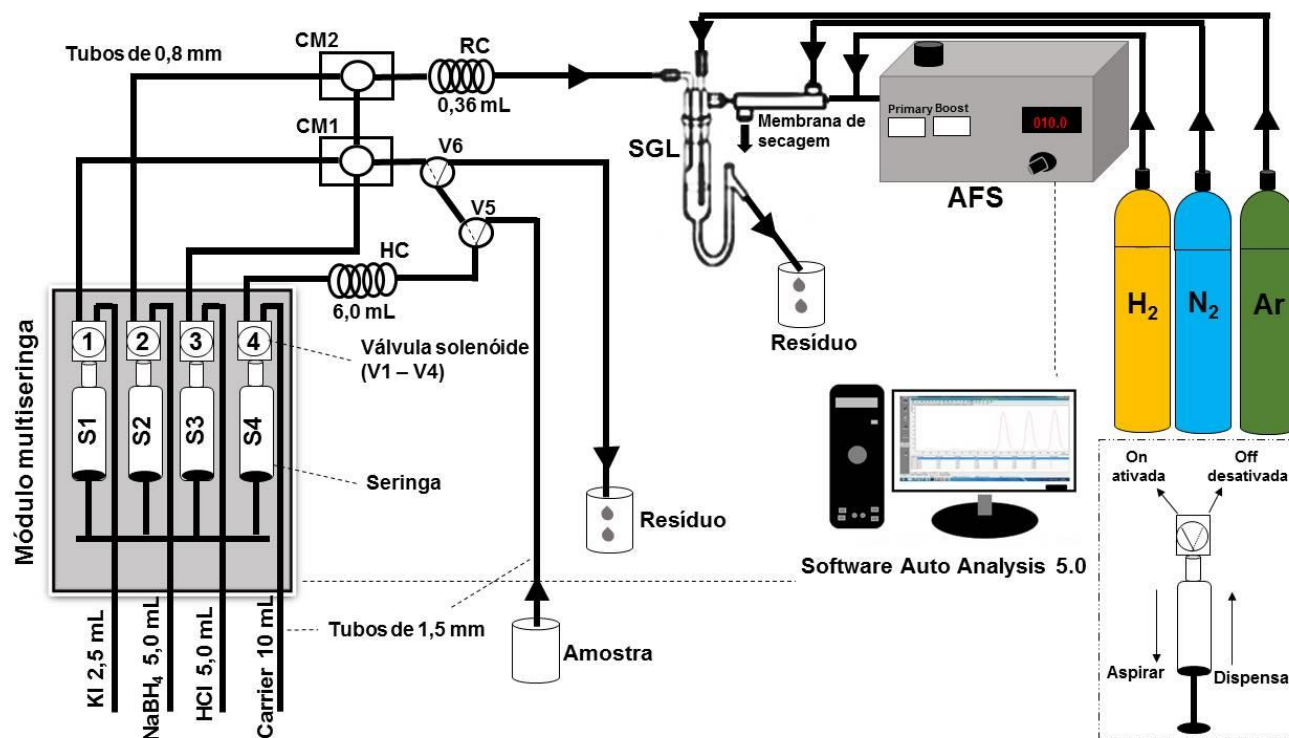
Neste trabalho, o sistema proposto foi composto por quatro seringas, com capacidades para volumes de: S1 (2,5 mL), S2 (5,0 mL), S3 (5,0 mL) e S4 (10,0 mL), as quais foram utilizadas da seguinte forma: S1 impulsionando a mistura de iodeto de potássio e ácido ascórbico (KI 12,5% $m\ v^{-1}$), S2 para dispensar a solução de tetraidroborato de sódio ($NaBH_4$ 0,5 % $m\ v^{-1}$), S3 impulsionando a solução de ácido clorídrico (HCl 3,5 $mol\ L^{-1}$) e S4 para impulsionar o transporte da amostra.

Uma bobina de carga (HC) para o carreamento da amostra, um carreador e uma bobina de reação (RC) foram usadas para garantir a reação entre as soluções de HCl , $NaBH_4$, KI e as amostras de tintas infantis do tipo guache/têmperas, materiais de referência certificados ou brancos analíticos fossem misturados. Dois conectores de metacrilato (CM 1 – 2) foram usados para permitir o fluxo dos reagentes para a direção da bobina de reação. As válvulas solenóides V1, V2 e V3 foram usadas para controlar a aspiração e distribuição dos reagentes. Ainda foram usadas duas válvulas solenóides adicionais de três vias (V5-V6), em que V5 foi usada para possibilitar que a amostra fosse direcionada para a bobina de carga. A válvula solenóide (V6) foi usada para permitir a injeção da amostra para o sistema principal ou que fosse direcionada para o descarte. Um separador gás-líquido (SGL, Anorsa, Barcelona, Espanha) foi usado para separar os compostos de hidretos formados e uma membrana de secagem (Perma pure Incorporation, New Jersey, EUA) para evitar que umidade chegasse ao detector do espectrômetro de fluorescência atômica (P.S. Analytical Millenium System, Kent, Reino Unido) e por consequência, perder a intensidade de fluorescência atômica.

O espectrômetro de fluorescência atômica (P.S. Analytical Millenium System, Kent, Reino Unido) equipado com lâmpadas de cátodo oco de As e Sb (Photron Super Lamp, Victoria, Austrália) foi operado com os seguintes parâmetros: uma corrente primária de 27,5 e 17,5 mA para As e Sb, respectivamente, e uma corrente secundária de 35,0 e 15,0 mA para As e Sb, respectivamente. Para as determinações foram usados os comprimentos de onda de 193,7 nm (As) e 217,6 nm (Sb). Foram utilizados os gases: argônio (Ar) conectado ao SGL, nitrogênio (N_2) conectado à membrana de secagem e o H_2 conectado ao AFS. O sistema de controle do espectrômetro foi gerenciado pela aquisição e processamento dos dados utilizando o Software Autoanalysis 5.0 (Sciware,

Palma de Mallorca, Espanha). As características dos métodos propostos estão expressas na Tabela 4.3.

Figura 4.1. Esquema do sistema automatizado MSFIA-HG-AFS utilizado para a determinação da concentração total e biodisponível de As e Sb em amostras de tintas infantis do tipo guache/têmperas.



Legenda: S1 - S4 (seringas); V1 - V2 (válvulas solenóides); HC (bobina de carga); CM1 e CM2 (conectores de metacrilato); RC (bobina de reação); SGL (separador gás-líquido); AFS (espectrômetro de fluorescência atômica).

Tabela 4.3. Características instrumentais dos métodos propostos para a análise das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb em tintas infantis do tipo guache/têmperas.

Características	
Fluxo da amostra (mL min ⁻¹)	4,0
Amostra (mL)	1,2
Fluxo de NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	2,0
NaBH ₄ (mL)	0,6
Fluxo de HCl (mL min ⁻¹)	2,0
HCl (mL)	0,36
Fluxo de KI (mL min ⁻¹)	2,0
KI (mL)	0,3
Taxa de fluxo de argônio (mL min ⁻¹)	300
Taxa de fluxo de hidrogênio (mL min ⁻¹)	35
Taxa de fluxo de gás de secagem (N ₂) (mL min ⁻¹)	300
Frequência de injeção (inj. h ⁻¹)	8
Tipo de sinal	Altura do pico

4.3.4. Procedimento para a quantificação de As e Sb utilizando o sistema MSFIA-HG-AFS

A sequência operacional para a determinação das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb nas amostras de tintas do tipo guache/têmperas está mostrada na **Tabela 4.4**. O sistema apresenta 15 etapas, as quais consistem inicialmente no carregamento da amostra (5,2 mL) na bobina de carga e os reagentes nas seringas, em seguida inicia a medida analítica da intensidade de fluorescência de As ou Sb, com posterior injeção do volume da amostra em quadruplicata (1,2 mL) e das soluções de KI (0,3 mL), NaBH₄ (0,6 mL) e HCl (0,6 mL), após essa injeção, a medida foi então finalizada e iniciada a etapa de limpeza do sistema para a introdução de uma nova amostra.

Tabela 4.4. Sequência operacional do procedimento automatizado para a determinação de As e Sb utilizando MSFIA HG-AFS.

Etapa	Operação	Válvulas solenóides						Taxa de fluxo (mL min ⁻¹)
		S1	S2	S3	S4	V5	V6	
1	Dispensar soluções	Off	Off	Off	Off	Off	Off	5,0
2	Aspirar amostra para a HC	Off	Off	Off	On	On	Off	1,0
					5,2 (mL)			
3	Medida através do instrumento PSA Analytical Millenium				Iniciar medida a cada 1,0 segundo			-
4	Início carga				Iniciar a introdução da amostra			-
5					Esperar 8 segundos			
6	Dispensar KI, NaBH ₄ , HCl, e amostra para a RC	On	On	On	On	Off	On	2,0
		0,3 (mL)	0,6 (mL)	0,6 (mL)	1,2 (mL)			
7					Esperar 60 segundos			
8	Fim de carga				Repetir 4 vezes para a amostra			
9	Medida através do instrumento PSA Analytical Millenium				Fim da medida			-
Etapa de limpeza								
10	Início de carga				Início da etapa de limpeza			
11	Aspirar carrier para a seringa S4	Off	Off	Off	Off	Off	Off	2,5
		2,0 (mL)	4,0 (mL)	4,0 (mL)	8,0 (mL)			
12	Dispensar para o resíduo	Off	Off	Off	On	Off	Off	5,0
					4,0 (mL)			
13	Aspirar amostra residual do sistema	Off	Off	Off	On	On	Off	2,5
					2,0 (mL)			
14	Dispensar carrier para o resíduo	Off	Off	Off	On	Off	Off	2,5
					6,0 (mL)			
15	Fim de carga				Fim da limpeza do sistema			

4.4. Controle de Qualidade

Para o controle de qualidade das análises, foram realizados testes de recuperação em três níveis para a determinação de As e Sb. Para a determinação de As, os testes de recuperação foram realizados nos níveis de concentração de 20,0; 50,0 e 100,0 ng g⁻¹, já para Sb, os testes de recuperação foram realizados nos níveis de concentração de 5,0; 10,0 e 50,0 ng g⁻¹.

Para confirmar a precisão do método, o CRM de argila (CRM 052, Loamy Clay 1, Sigma Aldrich, USA, Lote LRAA1268) foi utilizado, em que para As e Sb os valores certificados são de $227 \pm 4,54$ e $61,8 \pm 9,06$ µg g⁻¹, respectivamente. O CRM de água de rio (River Water, SLRS-4 National Research Council, Canadá) também foi analisado, que tem como valores certificados para As e Sb, $0,68 \pm 0,06$ e $0,23 \pm 0,04$ µg L⁻¹, respectivamente.

O procedimento proposto para a realização das análises dos testes de recuperação e dos CRM foi o mesmo empregado para as amostras de tintas infantis, como descrito na seção 4.3.2.1. No entanto, para o teste de recuperação, para cada nível escolhido foram adicionadas as concentrações de As (20,0; 50,0; 100,0 ng g⁻¹) e Sb (5,0; 10,0; 50,0 ng g⁻¹).

4.5. Resultados e discussão

4.5.1. Otimização das condições experimentais para a determinação de As e Sb usando MSFIA-HG-AFS

Com o conhecimento adquirido em trabalhos relatados na literatura que utilizaram o sistema MSFIA-HG-AFS para determinação sequencial das concentrações de elementos em variadas matrizes ([Portugal et al., 2015](#); [Santana et al., 2016](#); [Silva Júnior et al., 2017](#)), neste trabalho, para a otimização do sistema MSFIA-HG-AFS na determinação sequencial das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb em amostras de tintas infantis para pintar com os dedos, foi empregado um planejamento Doehlert de três variáveis para avaliar as condições de formação dos hidretos. Os fatores avaliados foram as concentrações das soluções de NaBH₄, KI e HCl, como mostra a **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5. Matrix do planejamento Doehlert com três variáveis: Fatores, níveis e resposta múltipla.

Experimentos	Conc. NaBH ₄ (% m v ⁻¹)	Conc. KI (% m v ⁻¹)	Conc. HCl (mol L ⁻¹)	Intensidade de Fluorescência de As	Intensidade de Fluorescência de Sb	Resposta Múltipla
1	0 / 0,3	0 / 12,5	0 / 3,5	128,22	10,68	1,396
2	1 / 0,5	0 / 12,5	0 / 3,5	212,34	13,49	2,000
3	0,5 / 0,4	0,866 / 15	0 / 3,5	186,95	11,19	1,710
4	0,5 / 0,4	0,289 / 13,33	0,817 / 5,5	180,54	12,17	1,753
5	-1 / 0,1	0 / 12,5	0 / 3,5	57,21	9,60	0,981
6	-0,5 / 0,2	-0,866 / 10	0 / 3,5	120,61	9,67	1,285
7	-0,5 / 0,2	-0,289 / 11,67	-0,817 / 1,5	83,36	9,69	1,111
8	0,5 / 0,4	-0,866 / 10	0 / 3,5	194,54	11,15	1,743
9	0,5 / 0,4	-0,289 / 11,67	-0,817 / 1,5	174,10	11,38	1,663
10	-0,5 / 0,2	0,866 / 15	0 / 3,5	80,99	10,03	1,125
11	0 / 0,3	0,577 / 14,17	-0,817 / 1,5	142,77	10,14	1,424
12	-0,5 / 0,2	0,289 / 13,33	0,817 / 5,5	178,23	10,86	1,644
13	0 / 0,3	-0,577 / 10,83	0,817 / 5,5	113,45	10,58	1,318
14	0 / 0,3	-0,577 / 10,83	0,817 / 5,5	141,33	10,61	1,452
15	0 / 0,3	-0,577 / 10,83	0,817 / 5,5	166,33	11,66	1,647

Valores codificados / Valores experimentais. Volume fixado: NaBH₄ (0,6 mL), KI (0,3 mL), HCl (0,6 mL) e amostra (1,2 mL) // Resultados de intensidade de fluorescência obtidas usando a digestão de amostras de tintas infantis.

Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente. A amostra AG (coloração verde) digerida, fabricada na China, foi utilizada para otimizar as condições experimentais na determinação de As e Sb, pois trata-se de uma amostra de tinta, assim como as demais analisadas no trabalho. Após a aplicação do planejamento proposto, as intensidades de fluorescência de As e Sb para determinação das concentrações totais foram obtidas para cada experimento e utilizadas para o conceito da resposta múltipla (RM). Essa RM foi aplicada para avaliar as melhores condições para a determinação das concentrações de As e Sb. A resposta múltipla foi obtida de acordo com a **Equação 4.4** (Novaes et al., 2016).

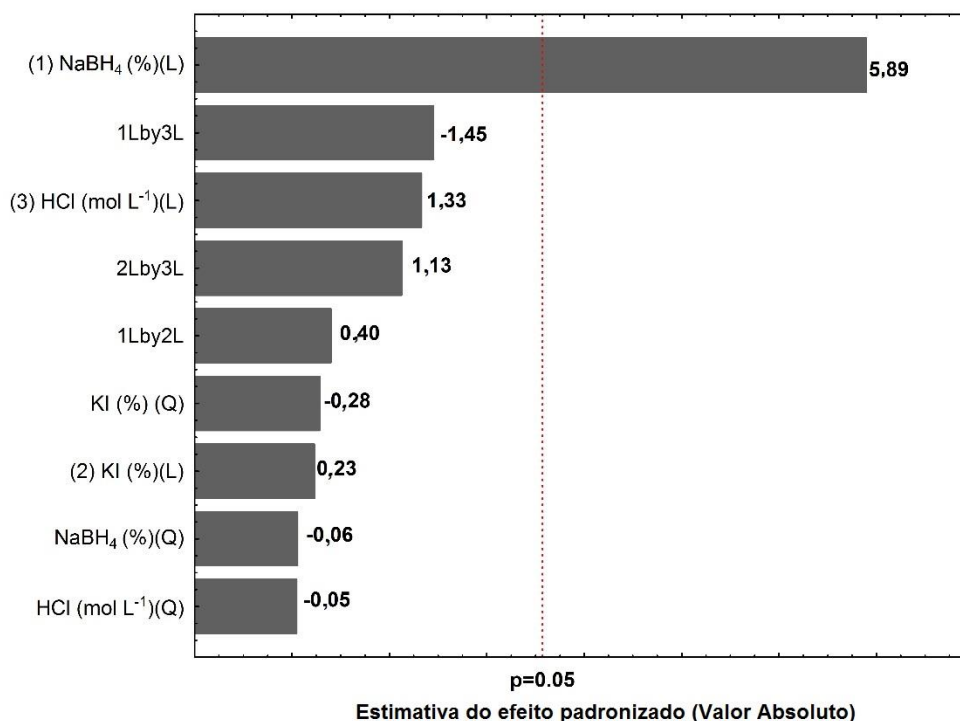
$$RM = (\text{sinal As} / \text{máx. sinal As}) + (\text{sinal Sb} / \text{máx. sinal Sb}) \quad \text{Eq. 4.4}$$

em que, “sinal As” é a intensidade de fluorescência de As obtida em cada experimento, “máx. sinal As” é a intensidade de fluorescência máxima obtida para o As em todo o planejamento Doehlert, o mesmo procedimento se aplica para a obtenção da RM para Sb.

Após análise simultânea dos dados utilizando o *Software Statistica*® 6.0 (StatSoft, Tulsa, EUA), um gráfico de Pareto foi gerado (**Figure 4.2**), no qual foi possível avaliar quais variáveis foram significativas na determinação das concentrações totais de As e Sb em tintas infantis usando MSFIA-HG-AFS. Foi possível observar que apenas a concentração da solução de NaBH₄ linear foi significativa para o sistema com efeito positivo, sendo coerente, uma vez que é o reagente que participa diretamente na formação dos hidretos, ou seja, quanto maior o valor dessa variável, maior será a resposta obtida. As demais variáveis, concentrações de KI e HCl não apresentaram efeito significativo para a função matemática (**Figura 4.2**).

Embora o KI seja um agente redutor, e quanto maior a sua concentração maior será a quantidade de analito reduzido para permitir a formação dos hidretos, este não apresentou significância para o modelo proposto. O HCl também não apresentou um efeito significativo, indicando que a sua concentração não influenciou diretamente na formação dos hidretos. No entanto, é necessária a presença de ambos, uma vez que o borohidreto redutor gera hidrogênio por decomposição em meio ácido, um gás usado para criar uma pequena chama que produzirá a decomposição final do hidreto.

Figura 4.2. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento Doehlert usado para a otimização dos parâmetros de geração de hidreto na determinação de As e Sb usando o sistema MSFIA-HG-AFS.



Gráficos de contorno das concentrações de NaBH₄ versus KI foram obtidos a partir da análise do planejamento Doehlert, (**Figura 4.3**), onde é possível observar que quando o efeito da concentração da solução de NaBH₄ estava em seu valor máximo (0,5 % m v⁻¹) e a concentração de KI em seu valor de ponto central (12,5 % m v⁻¹), a resposta obtida foi na região de máximo do gráfico.

No gráfico das concentrações da solução de NaBH₄ versus HCl (**Figura 4.4**), quando a concentração de NaBH₄ estava em seu valor máximo (0,5% m v⁻¹) e a concentração da solução de HCl em seu valor de ponto central (3,5 mol L⁻¹), a resposta obtida estava posicionada na região de máximo do gráfico.

No gráfico de contorno das concentrações das soluções de KI versus HCl, variáveis que não foram significativas de acordo com o gráfico de Pareto (**Figura 4.2**), esboçam que a melhor resposta do planejamento foi obtida quando as concentrações para ambos os elementos estão com concentrações das soluções no ponto central, KI (12,5 % m v⁻¹) e HCl (3,5 mol L⁻¹) como é mostrado na (**Figura 4.5**).

Assim, os gráficos obtidos através das respostas observadas dos experimentos estão de acordo com o resultado de RM obtido para o planejamento Doehlert com três variáveis, onde a maior resposta múltipla (2,00) foi obtida no experimento 2, que usou concentrações das soluções de NaBH₄ de 0,5% m v⁻¹, KI de 12,5% m v⁻¹ e HCl de 3,5 mol L⁻¹. Portanto, estas concentrações foram escolhidas como condições ideais para a análise das concentrações totais de As e Sb por MSFIA- HG-AFS.

Figura 4.3. Gráfico de contorno obtido para as variáveis através das concentrações das soluções de NaBH₄ e KI empregando o planejamento Doehlert para a determinação de As e Sb.

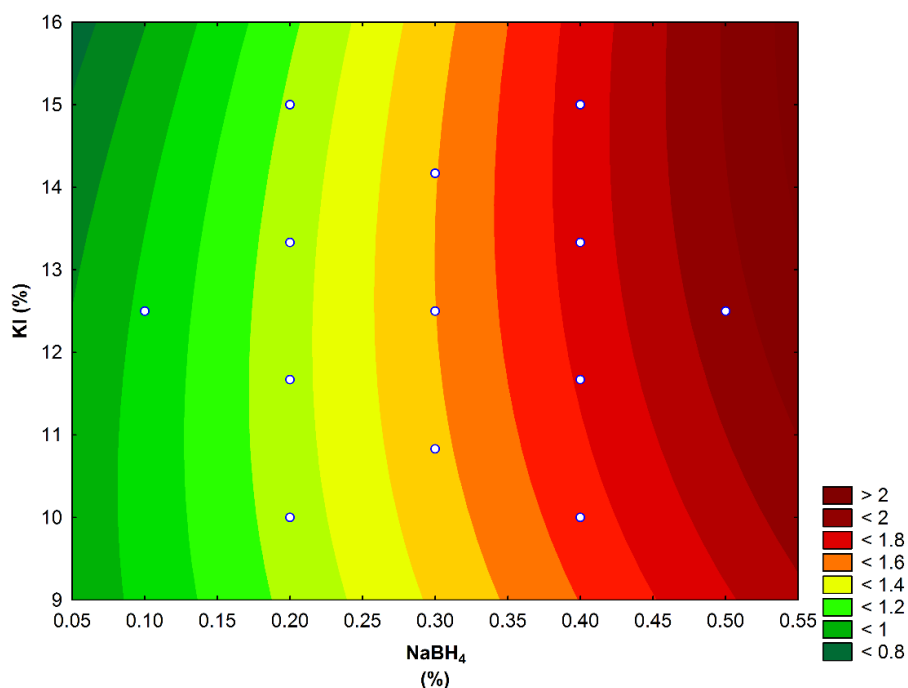


Figura 4.4. Gráfico de contorno obtido para as variáveis através das concentrações das soluções de NaBH₄ e HCl empregando o planejamento Doehlert para a determinação de As e Sb.

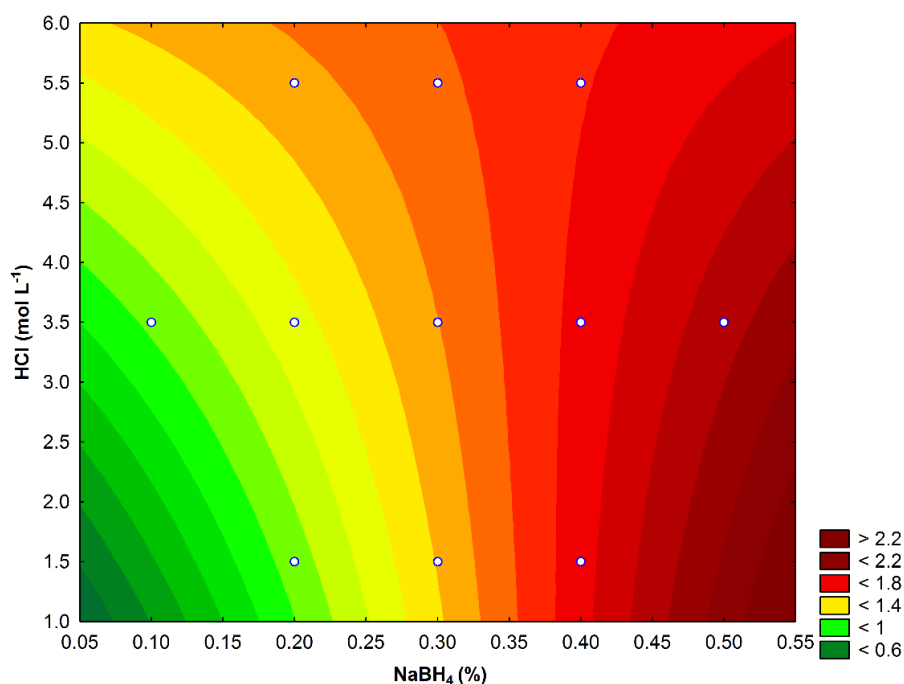
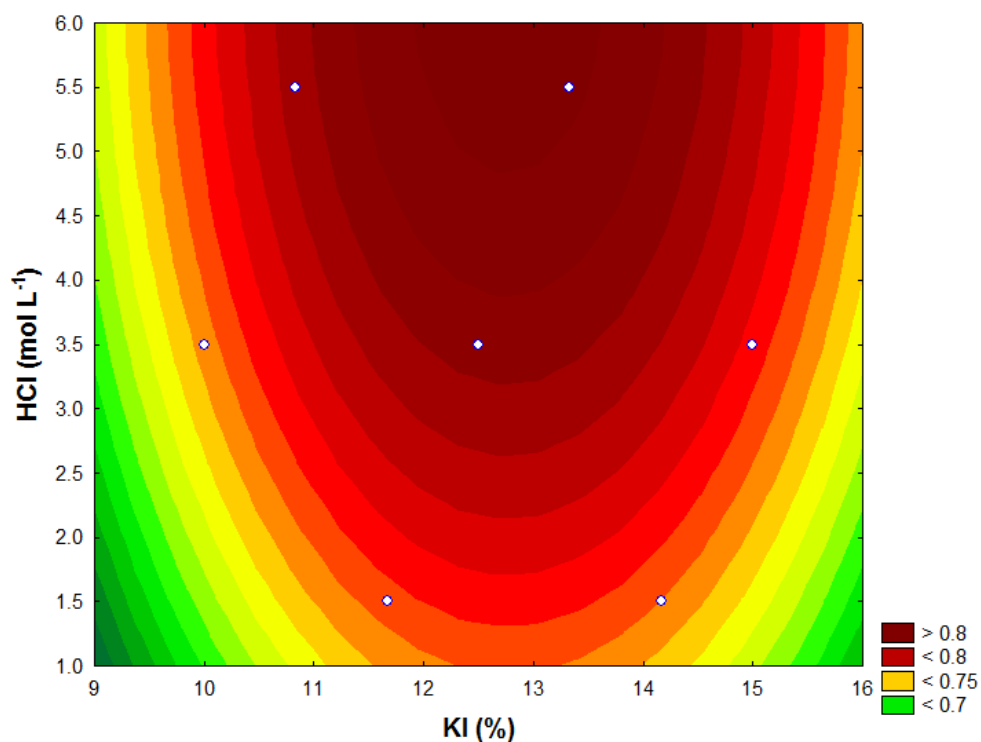


Figura 4.5. Gráfico de contorno obtido para as variáveis através das concentrações das soluções de KI e HCl empregando o planejamento Doehlert para a determinação de As e Sb.



Os resultados obtidos através do planejamento Doehlert foram avaliados através da análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na (**Tabela 4.6**), onde foi possível observar que o valor-p obtido para a concentração de NaBH₄ linear (L) foi menor do que 0,05, o que mostra que a concentração de NaBH₄ foi uma variável significativa. Logo, um aumento em sua concentração gera um efeito no valor da RM, ou seja, aumento na intensidade de fluorescência de ambos os elementos.

No entanto, o valor-p para a concentração de NaBH₄ quadrática (Q) foi maior do que 0,05, indicando que no modelo quadrático a concentração de NaBH₄ não é significativa. Os valores de “p” para as concentrações de KI e HCl em ambos modelos (linear e quadrático) apresentaram valores maiores do que 0,05, indicando que estas variáveis não foram significativas para o método. Também foi possível observar que a função matemática através do planejamento Doehlert não mostrou falta de ajuste (p=0,38), uma vez que o valor-p foi superior a 0,05, comprovando que os valores previstos estão correlacionados com os valores experimentais da RM obtida.

Desta forma, após avaliação dos resultados obtidos para o planejamento proposto, as condições estabelecidas para o método de determinação de As e Sb em tintas infantis foram as concentrações de 0,5 % m v⁻¹ para NaBH₄, 12,5% m v⁻¹ de KI e 3,5 mol L⁻¹ de HCl, correspondente ao experimento 2.

Tabela 4.6. Resultado da análise de variância (ANOVA) obtida para o planejamento Doehlert para três variáveis para determinação de As e Sb por MSFIA-HG-AFS.

Fator	S.Q.	g.l	M.Q.	Valor-F	Valor-p
Conc NaBH ₄ (L)	8,8 x 10 ⁻¹	1	8,8 x 10 ⁻¹	50,28	0,02
ConcNaBH ₄ (Q)	8,2 x 10 ⁻⁵	1	8,2 x 10 ⁻⁵	3,24 x 10 ⁻³	0,95
Conc KI (L)	13,8 x 10 ⁻⁴	1	13,8 x 10 ⁻⁴	5,48 x 10 ⁻²	0,80
Conc KI (Q)	2,03 x 10 ⁻³	1	2,03 x 10 ⁻³	8,04 x 10 ⁻²	0,77
Con HCl (L)	4,45 x 10 ⁻²	1	4,45 x 10 ⁻²	1,77	0,25
Conc HCl (Q)	6,2 x 10 ⁻⁵	1	6,2 x 10 ⁻⁵	2,44 x 10 ⁻³	0,96
1L by 2L	4,02 x 10 ⁻³	1	4,02 x 10 ⁻³	1,50 x 10 ⁻¹	0,68
1L by 3L	5,32 x 10 ⁻²	1	5,32 x 10 ⁻²	2,11	0,22
2L by 3L	3,20 x 10 ⁻²	1	3,20 x 10 ⁻²	1,27	0,31
Falta de ajuste	9,12 x 10 ⁻²	3	3,04 x 10 ⁻²		0,38
Erro puro	0,03	2	0,02		
Somatório total	1,14	14			

S.Q.: soma dos quadrados; g.l.: grau de liberdade; M.Q.: Média quadrática

4.5.2. Parâmetros de desempenho do método analítico

Os parâmetros limites de detecção (LoD) e quantificação (LoQ), exatidão e precisão foram usados para avaliar o desempenho do método analítico através das condições experimentais obtidas através do planejamento Doehlert.

4.5.2.1. Limite de detecção e de quantificação

Os limite de detecção e de quantificação foram obtidos através da multiplicação de três e dez vezes o desvio padrão de 10 medidas da solução analítica do branco, respectivamente, dividido pela inclinação da curva de calibração externa para ambos elementos (IUPAC, 1978). Os valores de LoD obtidos para a determinação das concentrações totais de As e Sb para as soluções foram de (0,06 e 0,03 ng mL⁻¹), no entanto, quando calculados para a massa da amostra, os valores de LoD para As e Sb foram de 4,3 e 2,6 ng g⁻¹, respectivamente. Os valores de LoQ para As e Sb nas soluções foram de (0,19 e 0,11 ng mL⁻¹), respectivamente. Quando calculados para a massa da amostra na determinação das concentrações totais os LoQ foram de 14 ng g⁻¹ para As e de 8,6 ng g⁻¹ para Sb.

Para a determinação das concentrações biodisponíveis, os valores de LoD obtidos para as soluções foram de 0,10 ng mL⁻¹ para As e de 0,04 ng mL⁻¹ para Sb. Quando os LoD foram calculados para a massa da amostra os valores foram de 4,9 ng g⁻¹ para As e de 2,1 ng g⁻¹ para Sb. Os LoQ, obtidos para as soluções foram de 0,32 ng mL⁻¹ para As e de 0,14 ng mL⁻¹ para Sb. Quando calculados para a massa da amostra, os LoQ foram de 16 ng g⁻¹ para As e de 7,1 ng g⁻¹ para Sb.

4.5.2.2. Exatidão e Precisão

Devido a ausência de materiais de referência certificados (CRM) específicos para a avaliação da precisão e exatidão do procedimento de análise de tintas infantis do tipo guache/têmperas para determinação das concentrações de As e Sb, para avaliar a precisão e a exatidão foram realizados testes de recuperação em três níveis de

concentração, em que as concentrações adicionadas para os elementos determinados foram realizadas antes da digestão das amostras. (Silva et al., 2016).

Entretanto, foi realizada também a análise dos CRM de argila (CRM 052), e de água de rio (River Water, SLRS-4). Os resultados estão descritos na **Tabela 4.7**.

Para a determinação de As, os testes de recuperação realizados obtiveram recuperações entre $84 \pm 3\%$ ($50,0 \text{ ng g}^{-1}$) e $106 \pm 5\%$ ($100,0 \text{ ng g}^{-1}$). A precisão foi expressa como desvio padrão relativo, sendo melhor do que $6,2\%$ ($n=3$). Para determinação de Sb, os valores encontrados para o teste de recuperação variaram entre $93 \pm 6\%$ ($10,0 \text{ ng g}^{-1}$) e $105 \pm 3\%$ ($5,0 \text{ ng g}^{-1}$), com valor de RSD melhor do que $6,6\%$ ($n=3$). Vale ressaltar que as concentrações dos analitos adicionadas para a realização do teste de recuperação, foram adicionadas antes da digestão.

Na análise do CRM de água de rio (SLRS-4), os valores de concordância entre os valores experimentais e os valores certificados foram de $96 \pm 3\%$ para As e $102 \pm 3\%$ para Sb, com RSD de $3,0\%$ ($n=3$) para ambos. Na análise do CRM de argila (CRM 052), as concordâncias obtidas foram de 101 ± 3 para As e de 91 ± 1 para Sb, com valores de RSD de $3,0\%$ e $0,8\%$ ($n=3$), respectivamente. Portanto, os resultados obtidos mostraram uma boa exatidão e precisão do método analítico para a determinação das concentrações totais de As e Sb em tintas infantis do tipo guache/têmperas por MSFIA-HG-AFS.

Tabela 4.7. Resultados obtidos através do teste de recuperação e CRM de argila e água de rio para determinação de As e Sb em pinturas infantis do tipo guache/ têmperas.

Arsênio				
Amostra	Concentração adicionada (ng g⁻¹)	Concentração encontrada (ng g⁻¹)	Recuperação	RSD (%)
Tinta	0,0	26,3 ± 0,1	n.d.	0,3
	20,0	45,3 ± 1,2	95 ± 6	6,2
	50,0	68,1 ± 1,7	84 ± 3	3,9
	100,0	132,7 ± 4,7	106 ± 5	4,4
Antimônio				
Nível	Massa adicionada (ng g⁻¹)	Concentração encontrada (ng g⁻¹)	Concordância	RSD (%)
Tinta	0,0	73,1 ± 0,6	n.d.	0,8
	5,0	78,4 ± 0,2	105 ± 3	2,8
	10,0	82,4 ± 0,6	93 ± 6	6,6
	50,0	122,0 ± 1,4	98 ± 3	2,9
Materiais de Referência				
Arsênio				
CRM	Valor Certificado	Valor encontrado	Concordância	RSD (%)
SLRS -4 (µg L⁻¹)	0,68 ± 0,06	0,66 ± 0,02	96 ± 3	3,0
CRM 052 (µg g⁻¹)	227 ± 4,54	229 ± 6,27	101 ± 3	3,0
Antimônio				
CRM	Valor Certificado	Valor encontrado	Concordância	RSD (%)
SLRS -4 (µg L⁻¹)	0,23 ± 0,04	0,24 ± 0,01	102 ± 3	3,0
CRM 052 (µg g⁻¹)	61,8 ± 9,06	56,1 ± 0,4	91 ± 1	0,8

*Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3) // n.d. = não determinado.

4.5.3. Aplicação do método analítico em tintas infantis do tipo guache/ têmperas

4.5.3.1. Determinação da concentração total de As e Sb em amostras de tintas infantis

Vinte amostras de variadas marcas e cores (amarelo, azul, branco, preto e vermelho) foram digeridas assistidas por radiação de micro-ondas baseando-se no método USEPA 3050B (Zhao et al., 2018) para a determinação de As e Sb por MSFIA-HG-AFS. As cores, amarelo, azul, branco, preto e vermelho foram escolhidas porque são mais frequentemente encontradas e relatadas em trabalhos anteriores sobre determinação de elementos traço em tintas (Mateus-García e Ramos-Bonilla, 2014; Silva et al., 2016; Erbas et al., 2017; Zhao et al., 2018). Os resultados das análises são mostrados na **Tabela 4.8**.

As concentrações de As variaram abaixo do LoQ ($< 14 \text{ ng g}^{-1}$) e $136,0 \pm 1,1 \text{ ng g}^{-1}$, com valor médio de $101,0 \text{ ng g}^{-1}$ e desvio padrão de $32,5 \text{ ng g}^{-1}$ ($n=10$). Para a determinação de Sb, as concentrações variaram abaixo do LoQ ($< 8,6 \text{ ng g}^{-1}$) e $74,0 \pm 5,4 \text{ ng g}^{-1}$, com valor médio de $21,7 \text{ ng g}^{-1}$ e desvio padrão de $16,3 \text{ ng g}^{-1}$ ($n=17$). Na literatura existem trabalhos de determinação de alguns elementos tóxicos e potencialmente tóxicos em tintas para lazer infantil, no entanto a determinação de As e Sb tem sido escassa e/ou inexistente, sendo a grande parte dos trabalhos envolvendo objetos de uso infantil para determinação de Pb.

Neste trabalho, os resultados obtidos para as concentrações de As e Sb nas amostras de tintas analisadas foram satisfatórios, pois estavam dentro dos limites estabelecidos pelas legislações utilizadas como base (Brasil^c, 2002; Brasil^b, 2016; Directiva 2009/48/CE., 2016). Além de apresentar concentração para As de cerca de 200 vezes menor do que a concentração de As encontrada em tintas para pintar paredes no trabalho realizado por Silva et.al., 2016, que variaram entre $<0,006$ a $28,98 \pm 2,81 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$, para Sb a determinação não foi realizada.

Nas amostras de fabricação chinesa e brasileira analisadas, as concentrações de As estavam abaixo do LoQ ($<14 \text{ ng g}^{-1}$). As amostras de fabricação italiana apresentaram concentrações variando de $117,2 \pm 1,9$ a $136,0 \pm 1,1 \text{ ng g}^{-1}$, bem acima do valor das concentrações encontradas nas amostras da China e do Brasil. Logo, estes resultados mostram variações significativas entre amostras de diferentes origens.

As concentrações de Sb nas amostras de tintas de fabricação brasileira apresentaram valores entre ($<8,6 \text{ ng g}^{-1}$) LoQ e $11,2 \pm 1,1 \text{ ng g}^{-1}$. As amostras de fabricação chinesa e espanhola apresentaram concentrações variando entre $11,4 \pm 1,0$ e $18,0 \pm 1,4 \text{ ng g}^{-1}$. No entanto, para as amostras de fabricação italiana, as concentrações variaram entre $12,0 \pm 1,9$ e $74,0 \pm 5,4 \text{ ng g}^{-1}$, isto é, aproximadamente sete vezes maior que as concentrações das tintas brasileiras, chinesas e espanholas. Essa variação entre as concentrações das tintas de pinturas infantis, provavelmente sinaliza o uso de diferentes compostos, substâncias e materiais durante sua fabricação, proporcionando a presença em maiores quantidades das concentrações de elementos potencialmente tóxicos (Shen et.al., 2018).

Foi observado também que as amostras de coloração azul, preto e vermelho, foram as que apresentaram maiores concentrações de ambos os elementos. Em estudos anteriores, os resultados obtidos mostraram que as cores amarelo, vermelho e preto apresentaram as maiores concentrações de elementos traço quando comparados a cores mais claras. Isso pode ter ocorrido devido aos tipos de substâncias adicionadas aos pigmentos que produzem tonalidades mais escuras (Matheus –García and Ramos-Bonilla, 2014; Silva et.al., 2016; Shen et.al., 2018).

Neste trabalho de Tese, as concentrações obtidas para As e Sb mostraram pequenas variações entre as concentrações das amostras de mesma marca e de diferentes cores. No entanto, houve variações consideráveis entre as amostras de diferentes marcas e locais de fabricação, como pode ser observado também através da **Figura 4.6**, que representa um gráfico box plot, que exhibe as médias das concentrações de todas as amostras para As e Sb e os *outliers*.

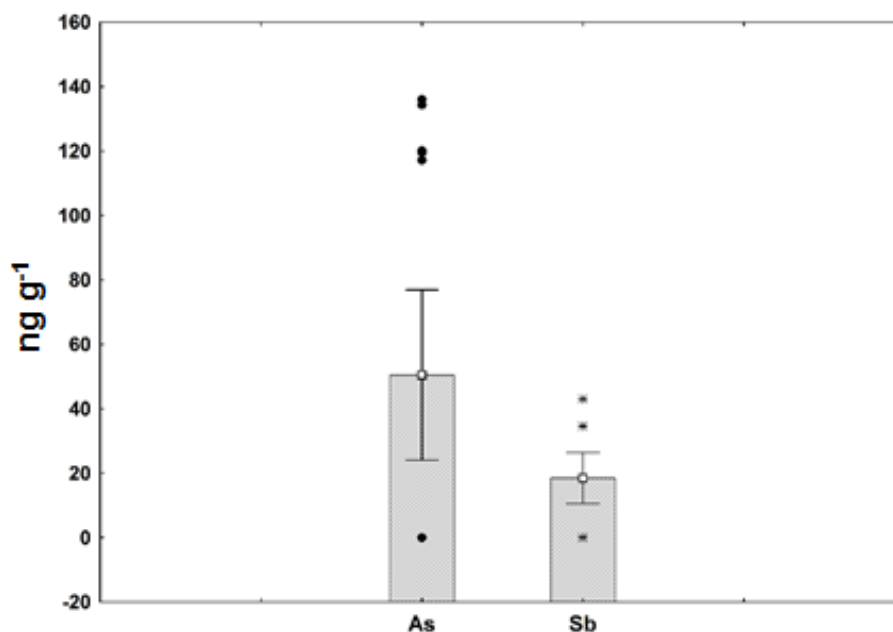
Após os resultados obtidos, ficou evidenciado que todas as amostras apresentaram concentrações totais adequadas às estabelecidas nas legislações (Brasil^c, 2002; Brasil^b, 2016; Directiva 2009/48/CE., 2016) , podendo estas serem utilizadas de forma segura pelas crianças, sempre tomando os cuidados especificados pelos fabricantes. Também foi observado que a partir dos resultados da análise das concentrações obtidas pela aplicação da correção analítica (60% para As e Sb) estabelecidos pela legislação brasileira, os valores estavam dentro dos intervalos especificados.

Tabela 4.8. Concentrações encontradas para As e Sb em pinturas infantis do tipo guache/ têmperas.

Amostra	Fabricação/ País	Coloração	Concentração Total	
			As (ng g ⁻¹)	Sb (ng g ⁻¹)
AA	China	Amarelo	< 14	15,9 ± 1,9
AB	China	Branco	< 14	11,4 ± 1,0
AP	China	Preto	< 14	15,7 ± 2,8
AZ	China	Azul	< 14	16,9 ± 0,8
AV	China	Vermelho	< 14	16,6 ± 0,5
JV	Espanha	Vermelho	51,4 ± 1,8	16,1 ± 0,6
JAZ	Espanha	Azul	40,5 ± 1,8	17,8 ± 1,6
JB	Espanha	Branco	99,9 ± 0,1	11,8 ± 1,5
JP	Espanha	Preto	95,9 ± 2,3	18,0 ± 1,4
JA	Espanha	Amarelo	95,1 ± 3,2	13,4 ± 0,2
CZ	Itália	Azul	119,5 ± 3,7	12,0 ± 1,9
CV	Itália	Vermelho	120,1 ± 1,9	43,0 ± 4,2
CP	Itália	Preto	136,0 ± 1,1	74,0 ± 5,4
CA	Itália	Amarelo	134,3 ± 1,1	30,9 ± 1,0
CB	Itália	Branco	117,2 ± 1,9	34,6 ± 0,7
FA	Brasil	Amarelo	< 14	< 8,6
FV	Brasil	Vermelho	< 14	9,8 ± 0,9
FZ	Brasil	Azul	< 14	11,2 ± 1,1
FB	Brasil	Branco	< 14	< 8,6
FP	Brasil	Preto	< 14	< 8,6

*Valores expressos como média ± desvio padrão (n=3) // Os valores < 14 e < 8,6 são as concentrações de As e Sb respectivamente, que estão abaixo do LoQ (em ng g⁻¹).

Figura 4.6. Box plot mostrando a variação das concentrações de As e Sb em tintas para pinturas infantis (n=20). As caixas estendem-se do 25 ao 75% de percentagem, os quadrados no topo da barra são as médias, as barras de erro representam as observações mínimas e máximas em um intervalo de 95%, os círculos e as estrelas representam os outliers para As e Sb, respectivamente



4.5.3.2. Determinação das concentrações biodisponíveis de arsênio e antimônio em tintas infantis do tipo guache/têmperas

Com base nos resultados obtidos para a concentração total de As e Sb, foram selecionadas oito amostras (as duas que apresentaram as maiores concentrações de cada fabricante) para avaliar a migração de As e Sb após solubilização em 25 mL da solução de HCl 0,07 mol L⁻¹, calculadas através das expressões citadas na seção 4.3.2.2, procedimento estabelecido pelas legislações do INMETRO, ABNT e Diretiva 2009/48/CE. Os resultados obtidos foram discutidos como as concentrações biodisponíveis de As e Sb nas tintas para pinturas infantis.

As concentrações encontradas mostraram que as oito amostras analisadas apresentaram valores abaixo do LoQ para ambos elementos (<16,2 ng g⁻¹ para As e <7,1 ng g⁻¹ para Sb), correspondendo assim aos valores de concentrações analíticas dentro dos limites estabelecidos pelo INMETRO e ABNT, em que para As e Sb os

valores são de 25 e 60 mg kg⁻¹ respectivamente, e de acordo com a Diretiva 2009/48/CE na qual os valores para As e Sb são de 0,9 e 11,3 mg kg⁻¹, respectivamente. Para ambos os elementos, os valores de HI obtidos são inferiores a 1, ou seja, valores não significativos para os valores de máximos permitidos nas legislações brasileira e europeia ([Brasil^c, 2002](#); [Directiva 2009/48/CE 2016](#); [Brasil^b, 2016](#)).

Desta forma, foi evidenciado que as amostras de pinturas das marcas analisadas podem ser usadas com segurança por crianças, em relação às concentrações dos elementos analisados, uma vez que não produzem risco à saúde quando utilizadas corretamente, pois apresentaram concentrações dentro dos limites estabelecidos pelas legislações brasileira e europeia para As e Sb. Vale ressaltar que todo material usado deve seguir as especificações para os cuidados dados pelo fabricante ([Brasil^c, 2002](#); [Directiva 2009/48/CE 2016](#); [Brasil^b, 2016](#)).

4.6. Considerações finais

Este trabalho é pioneiro no que diz respeito à determinação das concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb em tintas do tipo guache/têmperas infantis usando um sistema de análise por injeção em fluxo e detecção por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto.

O planejamento Doehlert empregado foi eficiente na obtenção das condições ideais para as concentrações das soluções de NaBH₄, HCl e KI utilizadas na determinação de As e Sb em tintas infantis do tipo guache/têmperas empregando MSFIA-HG-AFS.

O método proposto foi exato, preciso e mostrou alta sensibilidade, o que possibilitou as determinações de As e Sb na ordem de ng g⁻¹.

As concentrações de As e Sb foram maiores nas amostras de fabricação Italiana. As amostras de coloração azul, preto e vermelho, foram as que apresentaram maiores concentrações para As e Sb, estas mostraram pequenas variações entre as concentrações das amostras de mesma marca e de diferentes cores. Contudo, houve variações consideráveis entre as amostras de diferentes marcas e locais de fabricação.

De acordo com os resultados obtidos, as concentrações totais e biodisponíveis de As e Sb em amostras de tintas do tipo guache/têmperas de origens e colorações variadas, quando comparados com os limites máximos de concentração fornecidos pela Diretiva Europeia sobre Segurança dos brinquedos (2009/48/CE), com a Portaria nº 563 de 29 de Dezembro de 2016 do INMETRO e com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, Norma Mercosul NM 300-3:2002, Segurança de brinquedos Parte 3: Migração de certos elementos, encontram-se dentro dos limites permitidos.

Assim, os resultados obtidos mostraram que as tintas são seguras para uso e manipulação por crianças, em relação às concentrações dos elementos “As” e “Sb”, uma vez que não representam risco de contaminação por estes durante a sua manipulação, pois apresentaram concentrações bem abaixo dos valores de máximos permitidos pelas legislações. No entanto, em relação a outros elementos considerados tóxicos, este trabalho não tem respostas, necessitando assim de novas análises.

Capítulo 5. Otimização multivariada de um procedimento de preparo de amostra de brinquedos plásticos para a determinação de elementos traço por ICP OES e MSFIA-HG-AFS

5.1. Introdução

Os brinquedos são separados por tipos para a comercialização, os quais pertencem às linhas das bonecas e bonecos, plásticos, vinil, pelúcia, automovimento, jogos, madeira, eletrônicos e na categoria outros que se enquadram os produtos diferentes e que não pertencem às linhas citadas anteriormente (Brasil^b, 2016).

Estes tipos de brinquedos supracitados são alguns dos produtos que na legislação são disponibilizados valores de máximos para metais potencialmente tóxicos. Logo, os brinquedos são produtos que devem apresentar resistência mecânica e propriedades químicas compatíveis com o que regem os órgãos, de modo a não possuir riscos no uso nem inflamabilidade (CSPC., 2015; Diretiva 2009/48/CE., 2016)

A crescente atração em realizar análise química em brinquedos e em materiais que fazem parte da sua composição química é resultante da presença de inúmeros metais potencialmente tóxicos e outras substâncias originadas da adição de aditivos, que tem o intuito de conferir novas propriedades e ampliar as possibilidades de aplicações nos brinquedos (Cadore *et al.*, 2008). Muitos destes que se encontram disponíveis para comercialização são fabricados com plástico, um tipo de polímero que pertence à categoria dos termoplásticos, em que os mais conhecidos são o polipropileno (PP), polietileno de baixa ou alta densidade (PEBD ou PEAD), poliestireno (PS), poliamida (PA) e o policloreto de vinila (PVC), os quais podem ser usados de infinitas formas, o que o torna viável a diversas aplicações em inúmeros setores (Cadore *et al.*, 2008; Godoi *et al.*, 2009) podendo assim conter altas concentrações de diversos elementos e substâncias tóxicas em sua composição, o que pode prejudicar à saúde dos usuários, que normalmente são as crianças.

5.2. Objetivos específicos

- Estabelecer um processo de decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas através de um planejamento Doehlert para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb em amostras de brinquedos plásticos;
- Avaliar a precisão e exatidão do método através da utilização de material de referência certificado e de testes de recuperação em três níveis de concentração;
- Aplicar o método otimizado em amostras de brinquedos plásticos;
- Determinar as concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb em amostras de brinquedos plásticos;
- Avaliar as concentrações nas amostras de brinquedos plásticos conforme as legislações brasileiras e europeia.

5.3. Experimental

5.3.1. Instrumentação

A digestão ácida das amostras de brinquedos plásticos foi realizada usando um forno de radiação micro-ondas (Multiwave GO, Anton Paar, Áustria) equipado com 12 tubos de PTFE-TFM-teflon. As amostras foram pesadas em balança analítica (Mettler AE 200, Ohio, USA).

Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com vista axial (Optima 5300 DV, PerkinElmer, Massachusetts, USA) para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb. As condições operacionais utilizadas são mostradas na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1. Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica utilizado para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb em brinquedos plásticos.

Parâmetro	Condição	
Gerador de rádio frequência (MHz)	40	
Potência de radiofrequência (kW)	1,3	
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5	
Vazão de introdução da amostra (mL min ⁻¹)	0,8	
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,0	
Tipo de nebulizador	Ultrassônico	
Câmara de nebulização	Ciclônica	
Diâmetro interno da tocha (mm)	2,4	
Replicatas	3	
Tempo de integração do sinal (s)	1,0	
Comprimento de onda (nm)	Cd (I) 228,802	Co (II) 228,616
	Cr (II) 267,716	Cu (I) 324,754
	Mn (II) 257,610	Ni (I) 341,476
	Pb (II) 220,353	

(I) Linha atômica / (II) Linha iônica

Para a determinação dos elementos As e Sb, foi usado um espectrômetro de fluorescência atômica com geração de hidretos (P.S. Analytical Millenium System, Kent, Reino Unido) com lâmpada de cátodo oco de As e Sb (Photron Super Lamp, Victoria, Austrália), acoplado a um sistema de injeção on-line automatizada (MSFIA), como foi mostrado no **Capítulo 4**, seção 4.3.3.

5.3.2. Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. A solução de ácido nítrico 65% m m⁻¹ (HNO₃, Scharlau, Espanha) e de peróxido de hidrogênio 30% m m⁻¹ (H₂O₂, Scharlau, Espanha) foram empregados como reagentes para a etapa de digestão das amostras de brinquedos plásticos. Durante o preparo das soluções e análises das amostras foi usada água deionizada com condutividade de 18 MΩ cm⁻¹ (Millipore, Bedford, EUA).

Todas as vidrarias e materiais usados nos experimentos foram previamente descontaminados com ácido nítrico a (10% v v⁻¹) por 24 horas, depois lavados com água deionizada e secos a temperatura ambiente (Lopes *et al.*, 2009; Ávila *et al.*, 2018).

Para as análises empregando a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) para determinação dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb, as soluções usadas para a construção da curva de calibração externa multielementar foram preparadas a partir de diluições apropriadas, de acordo com a faixa de trabalho, partindo de soluções estoque monoelementar de 1000 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich, Espanha), para os elementos químicos Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb, que foram utilizadas para a preparação de uma solução multielementar intermediária de 10 mg L⁻¹, a qual foi utilizada para a preparação de uma nova solução multielementar intermediária de 100 µg L⁻¹ para obtenção de uma faixa de trabalho com concentração entre 0,1 e 10 µg L⁻¹.

Para as análises de As e Sb através do MSFIA acoplado ao HG-AFS, o preparo das soluções está descrito no **Capítulo 4, seção 4.3.1**.

5.3.3. Amostras de brinquedos e controle de qualidade

As amostras de brinquedos de material plástico foram adquiridas em estabelecimentos comerciais de Palma de Mallorca, Ilhas Baleares, Espanha. Foram analisadas quatro amostras de brinquedos de fabricação chinesa de diferentes formatos e cores. As composições das amostras de brinquedos plásticos variaram de acordo com o tipo e formato do brinquedo, as **Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4** mostram os tipos, formatos e colorações usadas das amostras.

Figura 5.1. Carro de fórmula 1 (amarelo, laranja e verde).

Fonte: Acervo pessoal



Figura 5.2. Labirinto (rosa, azul, amarelo e lilás).

Fonte: Acervo pessoal



Figura 5.3. Pistola (amarelo, azul, laranja e verde).

Fonte: Acervo pessoal



Figura 5.4. Clarinete (azul, laranja, verde e rosa).

Fonte: Acervo pessoal



A precisão e exatidão dos métodos baseados em MSFIA-HG-AFS e ICP OES foram avaliadas através da análise do material de referência certificado de argila (CRM 052, Trace metals - Loamy Clay 1, Sigma Aldrich, USA) e através de testes de recuperação para três níveis de concentração. Esses CRM foram usados devido a ausência de CRM específico para brinquedos plásticos que apresentem valores certificados para a variedade de elementos analisados. Então, foi utilizado um CRM que apresentasse composição similar ao material de brinquedos, bem como, a presença de uma variedade de elementos certificados.

Os testes de recuperação foram realizados através da digestão ácida de uma amostra de brinquedo (Labirinto), sendo esta considerada o branco, em que sua influência foi obtida e usada para cálculos das concentrações adicionadas dos elementos (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb) nas concentrações desejadas (Rebello *et al.*, 2015; Shen *et al.*, 2018).

O material de referência certificado de argila (CRM 052, Loamy Clay 1, Sigma Aldrich, USA) foi usado devido a ausência de CRM específico para brinquedos com valores certificados para os elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb. Sendo assim, foi utilizado um CRM com características próximas as da matriz analisada. Uma vez que, a argila é ingrediente de materiais naturais com características e propriedades plásticas, pois apresenta complexidade em sua composição, como diversos componentes orgânicos e inorgânicos (óxidos e silicatos), o que torna a sua decomposição laboriosa, assim como ocorre com os brinquedos, os quais são fabricados com materiais plásticos que contêm em sua estrutura cadeias longas e em sua composição diversos óxidos advindos de pigmentos e aditivos usados para proporcionar novas características aos produtos (Cadore *et al.*, 2008; Godoi *et al.*, 2009; Duarte *et al.*, 2010; Ionas *et al.*, 2014; Vakalova *et al.*, 2018). O CRM foi submetido ao mesmo preparo de amostras de brinquedos plásticos coletadas para investigação, como mostrado na seção 5.2.4. Os valores obtidos comprovaram adequação do procedimento analítico.

5.3.4. Digestão das amostras de brinquedos plásticos

Inicialmente, para a pulverização das amostras de brinquedos plásticos, estas foram colocadas em bolsas plásticas e quebradas com a ajuda de um martelo. Em seguida, as mesmas foram colocadas em nitrogênio líquido para congelamento e posteriormente moídas em moinho de café (Moulinex, Spain) até a obtenção de pequenas partículas, para garantir uma melhor homogeneização e maior superfície de contato entre elas (Ávila *et al.*, 2018). As amostras moídas e pulverizadas foram armazenadas em tubos do tipo falcon.

Após a moagem, as amostras foram digeridas em forno de radiação micro-ondas, em que as concentrações dos reagentes (HNO₃ e H₂O₂) utilizados no processo foram previamente otimizadas através de um planejamento Doehlert, mostrado na seção 5.4.1.

O procedimento otimizado consistiu na medida de aproximadamente 0,1000 (\pm 0,0001)g da amostra de brinquedo plástico pulverizado e transferida para tubos de PTFE-TFM-Teflon. Em seguida, 6,1 mL de HNO₃ (65% m m⁻¹) e 0,7 mL de H₂O₂ (30%

m m⁻¹) foram adicionados nos tubos de reação. Os tubos foram submetidos a um programa de temperatura mostrado na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2. Programa de temperatura do micro-ondas para digestão das amostras de brinquedos plásticos.

Etapa	Rampa (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1 (Aquecimento)	5:00	140	3:00
2 (Aquecimento)	2:00	180	30:00
3 (Resfriamento)	-	-	10:00

Após o tempo de digestão, as soluções resultantes foram transferidas para tubos tipo falcon e avolumadas para 20 mL com água deionizada. As digestões foram realizadas em triplicatas, incluindo as soluções do branco analítico, material de referência certificado (CRM 052 – Loamy Clay) e amostras do teste de recuperação.

A análise das amostras de brinquedos plásticos e as amostras fortificadas foram realizadas diretamente nas soluções digeridas empregando MSFIA-HG-AFS, no entanto, para o CRM 052 foi realizada uma diluição usando um fator 1:100. Nas análises por ICP OES, as amostras de brinquedos plásticos foram diluídas usando um fator 1:4, o CRM diluído usando um fator 1:200 e as amostras fortificadas não passaram por diluição. As diluições foram realizadas para minimizar a acidez das amostras.

5.3.5. Otimização das condições experimentais

Para que o processo de decomposição de amostras seja considerado eficiente, tem sido necessário considerar variáveis importantes na preparação das amostras, como a concentração dos reagentes a serem utilizados (Bizzi *et al.*, 2014). As condições para digestão assistida por radiação micro-ondas das amostras de brinquedos plásticos foram otimizadas aplicando um planejamento Doehlert com concentrações de HNO₃ (2,0 – 5,0 mol L⁻¹) e H₂O₂ (1,0 – 4,0 % m m⁻¹) como variáveis. A temperatura de rampa foi fixada em 180 °C durante o tempo de 30 minutos. A

resposta para o planejamento experimental foi avaliada através do conceito de resposta múltipla (RM) para sinais de intensidade de As e Sb obtidos a partir de uma amostra de brinquedo plástico (Da Costa *et al.*, 2013; Ferreira., 2015). Os dados experimentais foram processados usando o programa Statistica ®6.0 (StatSoft, Tulsa, USA).

5.3.6. Procedimento analítico para o sistema MSFIA-HG-AFS

Para a análise das concentrações totais de As e Sb nas amostras de brinquedos plásticos foi utilizada a sequência operacional descrita no **Capítulo 4**, seção 4.3.4.

5.4. Resultados e discussão

5.4.1. Otimização das condições de digestão para determinação de elementos traço e potencialmente tóxicos em brinquedos plásticos usando MSFIA-HG-AFS e ICP OES

A escolha da proporção dos reagentes é sempre uma etapa importante no preparo das amostras (Krug & Rocha., 2016). Neste trabalho, um planejamento Doehlert foi empregado para identificar as melhores proporções dos reagentes HNO₃ e H₂O₂ para promover uma melhor digestão das amostras de brinquedos plásticos assistida por radiação micro-ondas. Foi medida aproximadamente uma massa de 0,1000 ($\pm 0,0001$) g de uma amostra de brinquedo para cada experimento realizado no planejamento. As variáveis avaliadas foram as concentrações de HNO₃ (2,0 – 5,0 mol L⁻¹) e H₂O₂ (1,0 – 4,0 % m m⁻¹) como mostra a **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3. Matrix do planejamento Doehlert com duas variáveis: Fatores e níveis.

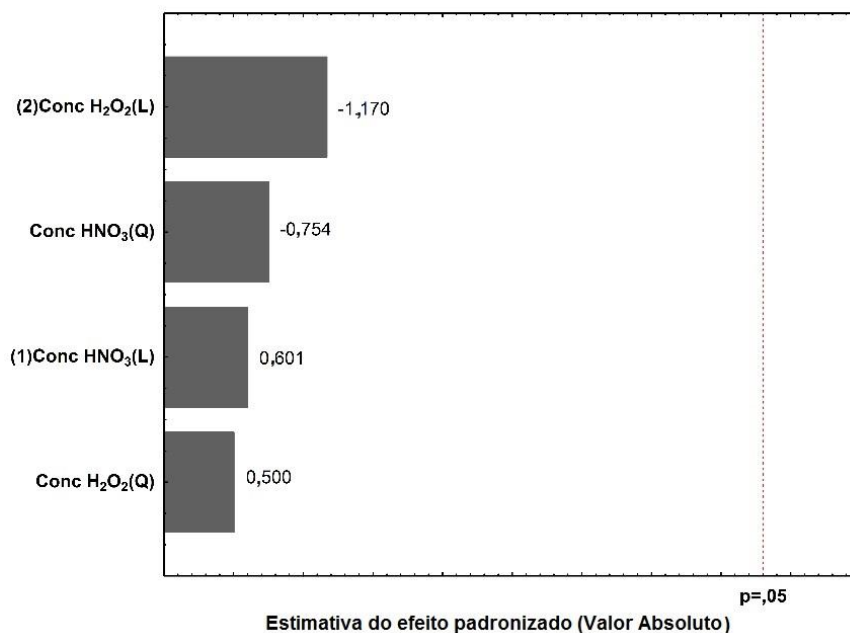
Experimentos	Valores Codificados/		Resposta Múltipla	Intensidades	
	Valores reais			As	Sb
	Conc. HNO ₃ (mol L ⁻¹)	Conc. H ₂ O ₂ (% m m ⁻¹)			
1	0 / 3,5	0 / 2,5	1,82	1,00	0,82
2	1 / 5,0	0 / 2,5	1,11	0,38	0,73
3	0,5 / 4,25	0,866 / 4,0	1,41	0,41	1,00
4	-1 / 2,0	0 / 2,5	1,17	0,31	0,86
5	-0,5 / 2,75	-0,866 / 1,0	1,39	0,49	0,90
6	0,5 / 4,25	-0,866 / 1,0	1,96	0,97	0,99
7	-0,5 / 2,75	0,866 / 4,0	1,07	0,31	0,76
8	0 / 3,5	0 / 2,5	1,26	0,39	0,87
9	0 / 3,5	0 / 2,5	1,11	0,32	0,79

Valores codificados / valores reais

Todos os experimentos foram realizados de maneira aleatória. Após a aplicação do planejamento, as intensidades de fluorescência de As e Sb foram usadas para cada experimento e utilizadas para o conceito da resposta múltipla (RM), **Tabela 5.3**. Essa resposta múltipla foi aplicada para a avaliação e estabelecimento das proporções dos reagentes usados na decomposição eficiente das amostras de brinquedos plásticos alcançando a solubilização de todos os elementos presentes. A resposta múltipla foi obtida de acordo com a **Equação 4.4**, citada no **Capítulo 4**, *seção 4.5.1* (Novaes *et al.*, 2016).

Após análise simultânea dos dados obtidos do planejamento Doehlert foi gerado o gráfico de Pareto (**Figura 5.5**), no qual foi possível avaliar quais variáveis foram significativas para o procedimento de digestão para a determinação das concentrações totais de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb em brinquedos plásticos por MSFIA-HG-AFS e ICP OES.

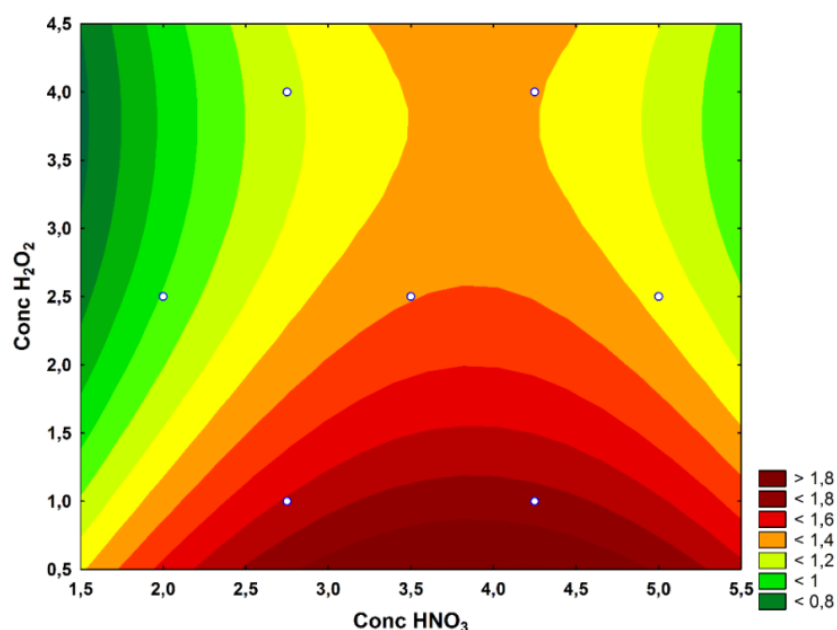
De acordo com a **Figura 5.5**, foi possível observar que nenhuma variável foi significativa para o método proposto, o que significa que nenhuma das variáveis utilizadas influenciaram no domínio experimental avaliado, no entanto, de acordo com trabalhos já realizados em análises para a determinação de elementos em brinquedos plásticos, sabe-se que ácido nítrico (HNO₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) são os reagentes comumente utilizados para a digestão desse tipo de matriz, proporcionando digestões completas. Dessa forma, faz-se necessário a otimização das concentrações a serem usadas para esses reagentes.

Figura 5.5. Gráfico de Pareto obtido para o Planejamento Doehlert.

O gráfico de contorno também foi obtido usando a análise do planejamento Doehlert proposto, como mostra a **Figura 5.6**. No gráfico foi possível observar que o experimento que apresentou valores mais próximos dos valores críticos obtidos através de equações matemáticas, bem como o que apresentou a melhor resposta do planejamento foi o que apresenta concentração de HNO₃ de (4,25 mol L⁻¹) e de H₂O₂ de (1,0 % m m⁻¹), sendo este o experimento 6 do planejamento proposto.

Dessa forma, o gráfico obtido através das respostas observadas dos experimentos está de acordo com o resultado da resposta múltipla (RM) obtida para o planejamento Doehlert com duas variáveis, onde a maior resposta múltipla (1,96) foi obtida no experimento 6, o qual utiliza concentrações de HNO₃ 4,25 mol L⁻¹ e para H₂O₂ de 1,0 % m m⁻¹, sendo portanto, este o experimento escolhido para a realização da digestão das amostras de brinquedos plásticos, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb por MSFIA-HG-AFS e ICP OES.

Figura 5.6. Gráfico de contorno obtido para as variáveis através das concentrações de HNO_3 e H_2O_2 empregando o planejamento Doehlert.



Os resultados obtidos através do planejamento Doehlert foram avaliados através da análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na **Tabela 5.4**. Logo, foi possível observar que o valor-p obtido para as concentrações lineares e quadráticas de HNO_3 e H_2O_2 foram maiores do que 0,05, o que mostra que estas concentrações não apresentaram significância para efeito das respostas múltiplas, como já foi observado no gráfico de pareto na **Figura 5.5**. Foi possível observar também que a função matemática através do planejamento Doehlert não apresentou falta de ajuste ($p=0,62$), pois o valor-p foi maior do que 0,05, comprovando que os valores previstos estão correlacionados com os valores experimentais da resposta múltipla obtida.

Desta forma, após a avaliação dos resultados obtidos para o planejamento proposto, as condições estabelecidas para as proporções dos reagentes utilizados no preparo de amostra assistido por radiação micro-ondas na determinação de elementos traço e potencialmente tóxicos em brinquedos plásticos foram uma concentração de HNO_3 $4,25 \text{ mol L}^{-1}$ e para H_2O_2 de $1,0 \text{ \% m m}^{-1}$, correspondente ao experimento 6.

Tabela 5.4. Resultados da ANOVA obtidos através do planejamento Doehlert.

Fatores	S.Q.	g.l.	M.Q.	Valor-F	Valor-p
(1)Conc HNO ₃ (L)	0,05	1	0,05	0,36	0,61
Conc HNO ₃ (Q)	0,08	1	0,08	0,57	0,53
(2)Conc H ₂ O ₂ (L)	0,19	1	0,19	1,37	0,36
Conc H ₂ O ₂ (Q)	0,03	1	0,03	0,25	0,67
Falta de ajuste	0,17	2	0,09	0,62	0,62
Erro puro	0,28	2	0,14		
S.Q. total	0,83	8			

S.Q. = Soma dos Quadrados; g.l. = graus de liberdade; M.Q. = Média Quadrática.

5.4.2. Paramêtros de desempenho dos métodos analíticos por ICP OES e MSFIA-HG-AFS

Para o método analítico baseado na análise por MSFIA-HG-AFS, os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram calculados como três e dez vezes o desvio padrão de 10 medidas da solução do branco analítico, dividida pela inclinação da curva de calibração externa para cada elemento, respectivamente, conforme expressões: $LoD = 3 \times RSD_{\text{solução branco}} / s$ e $LoQ = 10 \times RSD_{\text{solução branco}}$ (IUPAC., 1978).

A **Tabela 5.5**, mostra os valores de LoD e LoQ para As e Sb, elementos quantificados por MSFIA-HG-AFS, em que para As o LoD foi de 0,08 mg kg⁻¹ e o LoQ foi de 0,30 mg kg⁻¹, já para Sb o LoD foi de 0,20 mg kg⁻¹ e o LoQ 0,70 mg kg⁻¹.

Para o método analítico baseado na análise por ICP OES usado para as determinações de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb, os limites de detecção (LoD) e de quantificação (LoQ) foram calculados usando a concentração equivalente do sinal de fundo (BEC) e a relação sinal / ruído (SBR), segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC., 1978). Os valores obtidos para LoD foram calculados como $[(3 \times RSD_{\text{branco solution}} \times BEC) / 100]$, e os valores para o LoQ foram calculados como $[(10 \times RSD_{\text{branco solution}} \times BEC) / 100]$, sendo o desvio padrão relativo (RSD) os valores das intensidades de emissão obtida a partir de 10 medidas da solução do branco analítico no comprimento de onda selecionado.

A **Tabela 5.5** mostra os valores obtidos de LoD e LoQ para os elementos determinados em brinquedos plásticos por ICP OES, sendo que os valores de LoD

obtidos variaram entre 0,01 mg kg⁻¹ (Cd e Mn) e 0,10 mg kg⁻¹ (Cu), e os valores de LoQ variaram entre 0,03 µg g⁻¹ (Cd e Mn) e 0,40 µg g⁻¹ (Cu).

Tabela 5.5. Valores de limites de detecção e quantificação para os elementos determinados por ICP OES e MSFIA-HG-AFS.

Elementos	LoD (mg kg ⁻¹)	LoQ (mg kg ⁻¹)
As	0,08	0,30
Cd	0,01	0,03
Co	0,02	0,05
Cr	0,04	0,12
Cu	0,10	0,40
Mn	0,01	0,03
Ni	0,05	0,20
Pb	0,05	0,20
Sb	0,20	0,70

*Valores de LoD e LoQ calculados usando massa da amostra de 0,10 g e volume final da solução de 20 mL.

A exatidão dos métodos analíticos foi avaliada através da análise do material de referência certificado (CRM) Loamy Clay 1 e através de testes de recuperação em três níveis de concentração (0,05; 0,10 e 0,20 mg kg⁻¹). As percentagens de concordância entre os valores certificados e encontrados para o CRM variaram entre 82 ± 1 % (As) e 115 ± 3 % (Pb). Para o teste de recuperação, as percentagens de concordância variaram entre 83 ± 2 % (Pb) e 109 ± 6 % (Sb). Os resultados estão mostrados na **Tabela 5.6**, os quais são considerados aceitáveis para análise quantitativa (Miller & Miller., 2010; Schiavo *et al.*, 2009).

A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (%RSD), sendo menor do que 9,2 % (n=3) para o CRM, e menor do que 5,9 % (n=3) para os testes de recuperação, sendo estes valores adequados para o método analítico, este considerado preciso (IUPAC., 2002). Dessa forma, os valores obtidos para a análise do CRM, bem como dos testes de recuperação são aceitáveis para análise quantitativa, portanto, o método analítico proposto foi considerado apropriado para a determinação de elementos traço e potencialmente tóxicos em brinquedos plásticos.

Tabela 5.6. Resultado das análises do material de referência (CRM) Loamy Clay 1 e dos testes de recuperação em três níveis.

Elementos	Valores Certificados (mg kg ⁻¹)	Valores encontrados (mg kg ⁻¹)	Concordância (%)	RSD (%)
Argila (CRM 052)				
As	227 ± 4,54	187 ± 1,67	82 ± 1	0,9
Cd	256 ± 6,81	244 ± 3,26	95 ± 1	1,3
Co	67,9 ± 2,21	70,9 ± 2,93	104 ± 4	4,1
Cr	334 ± 4,32	291 ± 2,47	87 ± 1	0,9
Cu	131 ± 2,75	140 ± 12,8	107 ± 10	9,2
Mn	572 ± 39,1	566 ± 29,2	99 ± 5	5,2
Ni	395 ± 9,56	404 ± 10,8	102 ± 3	2,7
Pb	108 ± 2,35	125 ± 3,70	115 ± 3	3,0
Sb	61,8 ± 9,06	66,7 ± 0,90	108 ± 1	1,3
Teste de Recuperação				
Elementos	Concentração adicionada (mg kg ⁻¹)	Concentração encontrada (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)	RSD (%)
Cd	0,00	0,202 ± 0,018	n.d	n.d
	0,05	0,251 ± 0,001	98 ± 0,2	0,2
	0,10	0,287 ± 0,002	86 ± 2	1,7
	0,20	0,367 ± 0,002	83 ± 1	1,4
Co	0,00	0,232 ± 0,042	n.d	n.d
	0,05	0,288 ± 0,001	109 ± 3	2,7
	0,10	0,335 ± 0,003	102 ± 3	3,0
	0,20	0,427 ± 0,010	97 ± 5	4,7
Cr	0,00	0,388 ± 0,092	n.d	n.d
	0,05	0,437 ± 0,003	99 ± 6	5,8
	0,10	0,477 ± 0,002	89 ± 2	2,5
	0,20	0,569 ± 0,005	91 ± 3	2,8
Cu	0,00	1,407 ± 0,036	n.d	n.d
	0,05	1,452 ± 0,001	90 ± 1	1,2
	0,10	1,514 ± 0,003	107 ± 3	3,0
	0,20	1,596 ± 0,006	95 ± 3	3,1
Mn	0,00	0,596 ± 0,020	n.d	n.d
	0,05	0,648 ± 0,003	104 ± 5	5,0
	0,10	0,698 ± 0,001	101 ± 1	1,0
	0,20	0,821 ± 0,007	112 ± 3	2,9
Ni	0,00	0,730 ± 0,003	n.d	n.d
	0,05	0,776 ± 0,002	93 ± 5	5,0
	0,10	0,835 ± 0,004	106 ± 4	4,2
	0,20	0,938 ± 0,006	104 ± 3	2,9
Pb	0,00	0,452 ± 0,024	n.d	n.d
	0,05	0,504 ± 0,001	104 ± 1	1,3
	0,10	0,543 ± 0,001	90 ± 1	1,5
	0,20	0,618 ± 0,003	83 ± 2	2,0
Sb	0,00	2,923 ± 0,040	n.d	n.d
	0,05	2,974 ± 0,002	103 ± 4	3,8
	0,10	3,032 ± 0,006	109 ± 6	5,9
	0,20	3,138 ± 0,003	108 ± 2	1,6

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). // n.d – não determinado.

5.5. Aplicação Analítica

O preparo da amostra assistido por radiação micro-ondas foi aplicado em quatro amostras de brinquedos de diferentes formas e colorações. As soluções obtidas após a digestão das amostras foram analisadas usando MSFIA-HG-AFS para a determinação de As e Sb e através da técnica de ICP OES para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb. As concentrações obtidas para os elementos químicos estão mostradas na **Tabela 5.7**. Vale ressaltar, que as amostras de mesmo formato/ formas e diferentes colorações foram homogeneizadas entre elas para a obtenção de uma única amostra.

As concentrações encontradas para As ficaram abaixo do LoQ ($<0,30 \text{ mg kg}^{-1}$) para todas as amostras. As concentrações dos elementos determinados por MSFIA-HG-AFS e ICP OES variaram entre $0,21 \pm 0,01$ e $0,71 \pm 0,04 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd; $0,15 \pm 0,02$ e $1,16 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ para Co; $0,37 \pm 0,03$ e $9,42 \pm 0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cr; $1,67 \pm 0,11$ e $26,44 \pm 0,28 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cu; $0,51 \pm 0,04$ e $21,18 \pm 0,36 \text{ mg kg}^{-1}$ para Mn; $0,56 \pm 0,06$ e $2,90 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ para Ni; $0,46 \pm 0,10$ e $37,46 \pm 3,00 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb; $0,84 \pm 0,06$ e $32,81 \pm 2,04 \text{ mg kg}^{-1}$ para Sb. Foi observado para algumas amostras que as concentrações dos elementos Pb, Sb e Ni, apresentaram RSD elevado, isso pode ter ocorrido devido esses elementos estarem presentes na amostras em níveis de traço, bem como, devido a complexidade da matriz.

Dentre os elementos traço determinados, apenas as concentrações de As, Cd, Cr, Pb e Sb são comparadas aos limites máximos estabelecidos pela legislação brasileira do INMETRO, a qual estabelece valores máximos de 25 mg kg^{-1} (As), 75 mg kg^{-1} (Cd), 60 mg kg^{-1} (Cr), 90 mg kg^{-1} (Pb) e 60 mg kg^{-1} (Sb) para brinquedos, uma vez que, para os demais elementos traço determinados (Co, Cu, Mn e Ni) a legislação não estabelece valores de máximos nem de mínimos para amostras de brinquedos plásticos.

De acordo com a legislação vigente nos países da União Europeia “Diretiva 2009/48/CE”, os valores máximos permitidos para brinquedos são de $3,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (As), $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cd), $10,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Co), $37,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cr), $622,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Cu), 1200 mg kg^{-1} (Mn), 75 (Ni), $13,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Pb) e de 45 mg kg^{-1} (Sb).

Desta forma, todos os elementos determinados nas amostras de brinquedos plásticos obtiveram concentrações dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira. No entanto, para a legislação europeia, a amostra de carro de fórmula 1

apresentou valor de Pb ($Pb = 37,46 \pm 3,00 \text{ mg kg}^{-1}$) cerca de 3 vezes acima do permitido ($13,5 \text{ mg kg}^{-1}$), os demais elementos estavam com concentrações de acordo com o permitido pela legislação.

Diante do exposto, a concentração Pb apresentou valor acima do permitido para brinquedo, essa variação da concentração em relação as outras amostras pode sugerir a qualidade do material plástico que foi usado para a fabricação do carro de fórmula 1, podendo diferir consideravelmente na concentração do metal entre materiais plásticos e de diferentes colorações usadas (Zhao *et al.*, 2018). O metal Pb tem sido altamente tóxico mesmo em baixos níveis de concentração, podendo causar efeitos agudos e crônicos à saúde humana, é também um metal carcinogênico que quando presente em altos níveis de exposição pode ser nocivo aos órgãos reprodutivos, sistema imunológico, sistema nervoso, fígado, rins e também ao sistema cardiovascular (Njati & Maguta., 2019) .

Os plásticos são os materiais mais usados na fabricação de brinquedos, sendo comum o uso de compostos de chumbo como o carbonato de chumbo, estereato de chumbo, ftalato de chumbo, dentre outros, além de ser adicionado também como corante na forma de compostos organometálicos, isso facilita a exposição ao chumbo, uma vez que o manuseio da criança em mastigar ou levar a boca os brinquedos, favorece à alta captação gastrointestinal tornando-se suscetível aos efeitos do envenenamento por Pb (Njati & Maguta., 2019).

Tabela 5.7. Concentrações totais de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb em brinquedos plásticos por MSFIA-HG-AFS e ICP OES.

	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Mn (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Sb (mg kg ⁻¹)
2009/48/EC	3,8	1,3	10,5	37,5	622,5	1.200	75	13,5	45
INMETRO	25	75	-	60	-	-	-	90	60
Amostras									
Pistolas	< 0,30	0,25 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,54 ± 0,03	14,15 ± 1,45	0,51 ± 0,04	0,56 ± 0,06	0,69 ± 0,30	0,92 ± 0,01
Carros	< 0,30	0,71 ± 0,04	1,16 ± 0,02	9,42 ± 0,20	26,44 ± 0,28	21,18 ± 0,36	2,90 ± 0,15	37,46 ± 3,00	32,81 ± 2,04
Labirintos	< 0,30	0,24 ± 0,04	0,17 ± 0,01	0,37 ± 0,03	1,67 ± 0,11	0,58 ± 0,02	0,70 ± 0,01	0,46 ± 0,10	3,53 ± 0,57
Clarinetes	< 0,30	0,21 ± 0,01	0,24 ± 0,03	1,02 ± 0,02	6,55 ± 0,40	3,29 ± 0,02	1,00 ± 0,34	0,57 ± 0,02	0,84 ± 0,06

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3)

5.6. Considerações finais

O planejamento Doehlert mostrou ser eficaz no estabelecimento das proporções dos reagentes para a digestão das amostras de brinquedos plásticos assistida por radiação de micro-ondas.

As determinações das concentrações de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Sb em brinquedos plásticos foram precisas e exatas, levando a resultados confiáveis baseados em técnicas espectroanalíticas (ICP OES e MSFIA-HG-AFS).

Os brinquedos plásticos analisados apresentaram concentrações de As, Cd, Cr, Pb e Sb dentro dos valores máximos permitidos pela legislação do INMETRO. No entanto, pela Diretiva 2009/48/CE dos países da União Europeia, a amostra de carro de fórmula 1 apresentou concentração de Pb cerca de 3 vezes maior que o permitido pela legislação. Os demais elementos (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Sb) apresentaram concentrações dentro do permitido na legislação, estando em conformidade para sua manipulação, em relação aos elementos quantificados neste trabalho. Uma vez que outras formas de contaminação e de prejuízos à saúde infantil devido ao uso desses brinquedos, não foram avaliados neste trabalho.

A elevada capacidade analítica de análise empregando ICP OES e MSFIA-HG-AFS mostrou-se eficaz na determinação dos elementos traço e potencialmente tóxicos, evidenciando uma excelente aplicação para análise de brinquedos plásticos.

Conclusões

Com os resultados obtidos a partir da utilização de planejamentos de experimentos nos três trabalhos desenvolvidos, foi possível verificar a presença de 22 elementos químicos presentes em materiais para brinquedos de uso infantis (massa de modelar, tintas do tipo guache/têmperas e brinquedos plásticos), dentre os quais, elementos potencialmente tóxicos, como As, Cd, Cr, Pb e Sb, que embora em níveis baixos, são relevantes, pois podem com o tempo tornarem-se bioacumulados e conseqüentemente disponíveis no trato gastrointestinal. Desta forma, as normas existentes devem tornar-se cada vez mais rígidas na investigação e controle de elementos tóxicos e potencialmente tóxicos em brinquedos infantis, com o intuito de evitar possíveis acidentes e contaminações à saúde infantil.

O preparo de amostra de brinquedos do tipo massa de modelar, na forma mineralizada permitiu a determinação de 22 elementos (Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Se, V e Zn) por métodos baseados em plasma indutivamente acoplado (ICP OES e ICP-MS), possibilitando a aplicação de uma metodologia confiável para a determinação e investigação elementar, inclusive de elementos potencialmente tóxicos em brinquedos infantis.

A metodologia proposta para a determinação de As e Sb em tintas do tipo guache/têmperas, possibilitou a avaliação da qualidade química das amostras de tintas de diferentes fabricações e origens, as quais podem ser usadas de forma segura pelas crianças, uma vez que as concentrações encontradas estavam no rigor dos valores máximos permitidos pelas legislações vigentes.

O preparo das amostras de brinquedos plásticos na forma mineralizada permitiu a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb por ICP OES e de As e Sb por MSFIA-HG-AFS levando a resultados confiáveis, empregando técnicas espectroanalíticas. As concentrações dos elementos traço estiveram dentro dos limites estabelecidos pelas legislações, no entanto, ainda é necessária uma atenção, devido à presença de elementos tóxicos encontrados nestes brinquedos, uma vez que quando usados de forma contínua podem acarretar a bioacumulação, bem como danos à saúde infantil.

Vale ressaltar que nos trabalhos desenvolvidos quando é exposto que os brinquedos podem ser usados de forma segura pelas crianças, fala-se em relação às concentrações dos elementos químicos encontrados nos brinquedos de procedências nacional e internacional analisadas, uma vez que existem outras formas de contaminação e prejuízo

à saúde que não foram avaliadas. Então, cabe lembrar que sempre devem ser seguidos os cuidados e orientações fornecidos pelos fabricantes para o manuseio dos brinquedos.

Perspectivas de trabalhos

Como perspectivas de trabalhos, poderão ser realizadas as determinações de elementos químicos biodisponíveis e bioacessíveis em amostras de brinquedos plásticos de diversos seguimentos como estabelecem as legislações vigentes, utilizando reagentes específicos para a simulação dos fluídos da saliva, fase gástrica e intestinal em humanos.

Podem também ser realizadas análises químicas para a determinação total, biodisponível e bioacessível de elementos químicos legislados em materiais de uso pessoal para bebês e para crianças entre 1 e 3 anos, como chupetas, mordedores e mamadeiras.

Realizar determinações de elementos químicos em brinquedos de variados tipos através da análise direta de amostras por espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF).

Realizar a determinação de Cl e F em brinquedos empregando a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS-GF-MAS).

Apêndice

Tabela A.1. Amostras, locais de coletas, colorações, marcas e país de fabricação das massas de modelar infantis.

Amostra	Comprado/ Coletado em	Tipo de produto	Cor	Marca	País/Cidade de Fabricação
A.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo	A	Brasil/ São Paulo
A.2	Salvador/BA	Massa de Modelar	Laranja	A	Brasil/ São Paulo
A.3	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde	A	Brasil/ São Paulo
A.4	Salvador/BA	Massa de Modelar	Roxo	A	Brasil/ São Paulo
A.5	Salvador/BA	Massa de Modelar	Branco	A	Brasil/ São Paulo
A.6	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul	A	Brasil/ São Paulo
A.7	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde Escuro	A	Brasil/ São Paulo
A.8	Salvador/BA	Massa de Modelar	Rosa Escuro	A	Brasil/ São Paulo
A.9	Salvador/BA	Massa de Modelar	Preto	A	Brasil/ São Paulo
A.10	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Escuro	A	Brasil/ São Paulo
A.11	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo alaranjado	A	Brasil/ São Paulo
A.12	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vermelho	A	Brasil/ São Paulo
A.13	Salvador/BA	Massa de Modelar	Rosa	A	Brasil/ São Paulo
A.14	Salvador/BA	Massa de Modelar	Marrom	A	Brasil/ São Paulo
A.15	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo	A	Brasil/ São Paulo
A.16	Salvador/BA	Massa de Modelar	Lilás	A	Brasil/ São Paulo
B.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo Claro	B	Brasil/ São Paulo
B.2	Salvador/BA	Massa de Modelar	Laranja	B	Brasil/ São Paulo
B.4	Salvador/BA	Massa de Modelar	Lilás	B	Brasil/ São Paulo
B.5	Salvador/BA	Massa de Modelar	Branco	B	Brasil/ São Paulo
B.6	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Claro	B	Brasil/ São Paulo
B.10	Salvador/BA	Massa de Modelar	Bege	B	Brasil/ São Paulo
B.11	Salvador/BA	Massa de Modelar	Marrom	B	Brasil/ São Paulo
B.12	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vermelho	B	Brasil/ São Paulo
C.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Laranja	C	Brasil/ São Paulo
C.2	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Claro	C	Brasil/ São Paulo
C.3	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vermelho	C	Brasil/ São Paulo
C.6	Salvador/BA	Massa de Modelar	Marrom	C	Brasil/ São Paulo
C.7	Salvador/BA	Massa de Modelar	Rosa	C	Brasil/ São Paulo
C.8	Salvador/BA	Massa de Modelar	Roxo	C	Brasil/ São Paulo
D.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vermelho	D	Brasil/ São Paulo
D.2	Salvador/BA	Massa de Modelar	Laranja	D	Brasil/ São Paulo
D.3	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo	D	Brasil/ São Paulo
D.4	Salvador/BA	Massa de Modelar	Branco	D	Brasil/ São Paulo
D.5	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Escuro	D	Brasil/ São Paulo
D.6	Salvador/BA	Massa de Modelar	Preto	D	Brasil/ São Paulo
D.7	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Claro	D	Brasil/ São Paulo
D.8	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde	D	Brasil/ São Paulo
E.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Marrom	E	Brasil/ Ceará
E.3	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Escuro	E	Brasil/ Ceará
E.4	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vermelho	E	Brasil/ Ceará
E.5	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo	E	Brasil/ Ceará
E.6	Salvador/BA	Massa de Modelar	Branco	E	Brasil/ Ceará
F.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Preto	F	Brasil/ São Paulo
F.2	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vermelho	F	Brasil/ São Paulo
F.3	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo	F	Brasil/ São Paulo
F.4	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Escuro	F	Brasil/ São Paulo
F.5	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde Escuro	F	Brasil/ São Paulo
F.6	Salvador/BA	Massa de Modelar	Branco	F	Brasil/ São Paulo
F.7	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vinho	F	Brasil/ São Paulo
F.8	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde Claro	F	Brasil/ São Paulo
F.9	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Claro	F	Brasil/ São Paulo
F.10	Salvador/BA	Massa de Modelar	Bege	F	Brasil/ São Paulo
F.11	Salvador/BA	Massa de Modelar	Laranja	F	Brasil/ São Paulo
F.12	Salvador/BA	Massa de Modelar	Marrom	F	Brasil/ São Paulo
G.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Branco	G	Brasil/São Paulo
G.2	Salvador/BA	Massa de Modelar	Bege	G	Brasil/São Paulo
G.4	Salvador/BA	Massa de Modelar	Laranja	G	Brasil/São Paulo
G.5	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo	G	Brasil/São Paulo
G.8	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Claro	G	Brasil/São Paulo
G.10	Salvador/BA	Massa de Modelar	Rosa	G	Brasil/São Paulo
G.11	Salvador/BA	Massa de Modelar	Marrom	G	Brasil/São Paulo
G.12	Salvador/BA	Massa de Modelar	Preto	G	Brasil/São Paulo

Tabela A.1. (continuação).

Amostra	Comprado/ Coletado em	Tipo de produto	Cor	Marca	País/Cidade de Fabricação
H.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Preto	H	Brasil/São Paulo
H.2	Salvador/BA	Massa de Modelar	Marrom	H	Brasil/São Paulo
H.3	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Escuro	H	Brasil/São Paulo
H.4	Salvador/BA	Massa de Modelar	Azul Claro	H	Brasil/São Paulo
H.5	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde Escuro	H	Brasil/São Paulo
H.6	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde Claro	H	Brasil/São Paulo
H.7	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vermelho	H	Brasil/São Paulo
H.8	Salvador/BA	Massa de Modelar	Rosa	H	Brasil/São Paulo
H.9	Salvador/BA	Massa de Modelar	Laranja	H	Brasil/São Paulo
H.10	Salvador/BA	Massa de Modelar	Bege	H	Brasil/São Paulo
H.11	Salvador/BA	Massa de Modelar	Amarelo	H	Brasil/São Paulo
H.12	Salvador/BA	Massa de Modelar	Branco	H	Brasil/São Paulo
I.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Branco	I	Brasil/São Paulo
J.1	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde	J	Brasil/São Paulo
J.2	Salvador/BA	Massa de Modelar	Vermelho	J	Brasil/São Paulo
J.3	Salvador/BA	Massa de Modelar	Laranja	J	Brasil/São Paulo
J.4	Salvador/BA	Massa de Modelar	Marrom	J	Brasil/São Paulo
J.6	Salvador/BA	Massa de Modelar	Verde Claro	J	Brasil/São Paulo
K.1	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Bege	K	Brasil/São Paulo
K.2	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Azul Claro	K	Brasil/São Paulo
K.3	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Verde Claro	K	Brasil/São Paulo
K.4	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Branco	K	Brasil/São Paulo
K.5	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Amarelo	K	Brasil/São Paulo
K.6	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Vermelho	K	Brasil/São Paulo
K.7	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Azul Escuro	K	Brasil/São Paulo
K.9	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Marrom	K	Brasil/São Paulo
K.10	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Laranja	K	Brasil/São Paulo
K.11	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Rosa	K	Brasil/São Paulo
L.1	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Bege	L	Brasil/Minas Gerais
L.2	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Vermelho	L	Brasil/Minas Gerais
L.3	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Amarelo Escuro	L	Brasil/Minas Gerais
L.4	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Azul Escuro	L	Brasil/Minas Gerais
L.5	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Verde Escuro	L	Brasil/Minas Gerais
L.8	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Amarelo Claro	L	Brasil/Minas Gerais
L.9	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Rosa Claro	L	Brasil/Minas Gerais
L.10	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Azul Claro	L	Brasil/Minas Gerais
L.11	João Pessoa/PB	Massa de Modelar	Preto	L	Brasil/Minas Gerais
M.1	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Branco	M	Brasil/São Paulo
M.2	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Laranja Claro	M	Brasil/São Paulo
M.3	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Amarelo Escuro	M	Brasil/São Paulo
M.4	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Laranja Escuro	M	Brasil/São Paulo
M.5	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Vermelho Claro	M	Brasil/São Paulo
M.6	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Vinho	M	Brasil/São Paulo
M.8	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Verde Escuro	M	Brasil/São Paulo
M.9	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Azul Claro	M	Brasil/São Paulo
M.10	Florianópolis/SC	Massa de Modelar	Azul Escuro	M	Brasil/São Paulo
N.1	Vigo/Galiza	Massa de Modelar	Laranja	N	Espanha/Barcelona
N.2	Vigo/Galiza	Massa de Modelar	Amarelo	N	Espanha/Barcelona
N.3	Vigo/Galiza	Massa de Modelar	Verde	N	Espanha/Barcelona
O.1	Aveiro	Massa de Modelar	Cinza Escuro	O	Espanha/Barcelona
P.1	Aveiro	Massa de Modelar	Branco	P	China
Q.1	Salvador /BA	Massa de Modelar	Roxo	Q	Brasil/ São Paulo

Tabela A2. Composição e idade permitida das massas de modelar infantil de acordo com informações do fabricante.

MARCA	COMPOSIÇÃO	IDADE PERMITIDA
A	Plástico, água, carboidratos de cereais, NaCl, CaCl ₂ , hidrocarbonetos alifáticos, fragrância, metil. Pode conter: Ácido cítrico, secante e pigmentos de grau alimentício conforme a cor. Contém trigo.	Maior de 2 anos
B	Ceras, pigmentos e cargas. À base de amido.	Maior de 3 anos
C	Água, carboidratos de cereais, NaCl, CaCl ₂ , hidrocarbonetos alifáticos, fragrância, metil paraben, propil, paraben, podendo conter: Secante e pigmentos de grau alimentício conforme a cor.	Maior de 3 anos
D	Não informado pelo fabricante.	Maior de 3 anos
E	Parafinas, ceras e pigmentos atóxicos.	Maior de 3 anos
F	Água, carboidrato de cereais, sal, corante e essência. À base de amido.	Maior de 6 meses
G	Não informado pelo fabricante. Não contém glúten.	Maior de 3 anos
H	Água, carboidrato de cereais, NaCl, hidrocarbonetos alifáticos, aroma, metil paraben, pigmentos e glúten. A base de amido.	Não informado
I	Água, carboidratos de cereais, NaCl, CaCl ₂ , hidrocarbonetos alifáticos, fragrância, metil paraben, propil paraben, podendo conter: Secante e pigmentos de grau alimentício conforme a cor. Contém glúten.	Maior de 3 anos
J	Plástico, água, carboidratos de cereais, NaCl, CaCl ₂ , hidrocarbonetos alifáticos, fragrância, metil paraben, propil paraben podendo conter: Secante, pigmentos de grau alimentício conforme a cor e glúten.	Maior de 3 anos
K	Água, carboidrato de cereais, glúten, cloreto de sódio, conservante, aroma, aditivos e pigmentos. À base de amido.	Maior de 3 anos
L	Água, carboidrato de cereais, glúten, cloreto de sódio, conservante, aroma, aditivos e pigmentos. À base de amido	Não informado
M	Farinha de trigo, fécula de milho, óleo mineral, cloreto de sódio, ácido cítrico anidro, propilparabeno, água e pigmento.	Maior de 3 anos
N	Não Informada pelo Fabricante	Maior de 3 anos
O	Não Informada pelo Fabricante	Maior de 3 anos
P	Não Informada pelo Fabricante	Maior de 3 anos
Q	Plástico, água, carboidratos de cereais, NaCl, CaCl ₂ , hidrocarbonetos alifáticos, fragrância, metil. Pode conter: Ácido cítrico, secante e pigmentos de grau alimentício conforme a cor. Contém trigo	Maior de 3 anos

Tabela A.3. Percentagem biodisponível com simulação na fase gástrica nas amostras de massas de modelar por ICP OES.

Amostras	Al	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	P	S
Marrom (A.14)	62%	<0,05	98%	<0,61	4%	80%	35%	83%	55%	53%
Amarelo (A.15)	52%	<0,05	99%	<0,61	<0,01	77%	27%	85%	77%	61%
Lilás (A.16)	53%	<0,05	87%	<0,61	1%	82%	30%	77%	74%	66%
Amarelo Cla (B.1)	<1,20	<0,05	1%	<0,61	<0,01	<0,001	4%	<0,005	<0,01	<0,14
Laranja (B.2)	<1,20	<0,05	2%	<0,61	<0,01	<0,001	11%	<0,005	<0,01	<0,14
Bege (B.10)	<1,20	<0,05	1%	<0,61	<0,01	<0,001	2%	<0,005	<0,01	<0,14
Azul Cla (C.2)	72%	<0,05	100%	<0,61	40%	89%	28%	74%	49%	99%
Rosa (C.7)	77%	<0,05	95%	<0,61	31%	99%	31%	82%	59%	95%
Roxo (C.8)	76%	<0,05	95%	<0,61	34%	89%	33%	78%	56%	80%
Azul Ec (D.5)	<1,20	<0,05	97%	<0,61	1%	71%	24%	94%	90%	21%
Preto (D.6)	<1,20	<0,05	84%	<0,61	14%	88%	42%	85%	68%	22%
Azul Cla (D.7)	<1,20	<0,05	99%	<0,61	<0,01	75%	29%	94%	87%	23%
Marrom (E.1)	<1,20	<0,05	1%	<0,61	<0,01	<0,001	22%	<0,005	1%	<0,14
Vermelho (E.4)	<1,20	<0,05	2%	<0,61	<0,01	<0,001	31%	<0,005	<0,01	<0,14
Branco (E.6)	<1,20	<0,05	2%	<0,61	1%	<0,001	30%	<0,005	4%	<0,14
Preto (F.1)	<1,20	21%	93%	<0,61	21%	95%	4%	100%	46%	24%
Laranja (F.11)	<1,20	5%	92%	<0,61	9%	99%	5%	86%	37%	19%
Marro (F.12)	<1,20	26%	86%	<0,61	21%	87%	6%	86%	46%	25%
Bege (G.2)	<1,20	<0,05	4%	<0,61	<0,01	<0,001	17%	<0,005	3%	<0,14
Azul Cla (G.8)	<1,20	<0,05	1%	<0,61	<0,01	<0,001	<0,04	<0,005	<0,01	<0,14
Preto (G.12)	<1,20	<0,05	1%	<0,61	<0,01	<0,001	5%	<0,005	<0,01	<0,14
Verde Ec (H.5)	<1,20	33%	<0,71	<0,61	36%	50%	41%	92%	45%	27%
Vermelho (H.7)	<1,20	32%	<0,71	<0,61	32%	57%	45%	93%	40%	18%
Bege (H.10)	<1,20	25%	<0,71	<0,61	34%	50%	39%	99%	49%	16%
Branco (I.1)	89%	<0,05	80%	<0,61	52%	48%	31%	82%	39%	98%
Laranja (J.3)	88%	<0,05	81%	<0,61	41%	96%	55%	92%	50%	96%
Marrom (J.4)	88%	<0,05	92%	<0,61	<0,01	66%	54%	95%	56%	98%
Verde Cla (J.6)	82%	<0,05	96%	<0,61	46%	54%	35%	91%	59%	100%
Azul Cla (K.2)	<1,20	<0,05	76%	<0,61	14%	<0,001	<0,04	99%	75%	16%
Verde Cla (K.3)	<1,20	<0,05	86%	<0,61	<0,01	<0,001	<0,04	90%	53%	12%
Amarelo (K.5)	<1,20	<0,05	73%	<0,61	<0,01	<0,001	<0,04	90%	50%	12%
Azul Ec (L.4)	<1,20	<0,05	<0,71	8%	<0,01	<0,001	16%	92%	42%	<0,14
Verde Ec (L.5)	<1,20	<0,05	<0,71	14%	<0,01	<0,001	18%	89%	45%	<0,14
Rosa Cla (L.9)	<1,20	<0,05	<0,71	100%	<0,01	<0,001	42%	42%	38%	<0,14
Amarelo Ec (M.3)	<1,20	<0,05	<0,71	<0,61	42%	<0,001	39%	98%	77%	38%
Azul Cla (M.9)	<1,20	<0,05	<0,71	<0,61	4%	<0,001	10%	96%	84%	21%
Azul Ec (M.10)	<1,20	<0,05	<0,71	8%	38%	<0,001	51%	99%	87%	35%
Laranja (N.1)	2%	<0,05	<0,71	<0,61	<0,01	<0,001	<0,04	57%	16%	<0,14
Cinza Ec (O.1)	<1,20	1%	63%	<0,61	<0,01	5%	16%	<0,005	25%	<0,14
Branco (P.1)	1%	<0,05	52%	<0,61	1%	9%	9%	<0,005	<0,01	<0,14

Valores obtidos através da fórmula: X% = (Concentração biodisponível/ Concentração total)*100. // Cla- Claro // Ec- Escuro.

Tabela A.4. Percentagem biodisponível com simulação da saliva nas amostras de massas de modelar por ICP OES.

AMOSTRAS	Al	Ba	Ca	Cu	Fe*	K	Mg	Na	P	S
Lilás (A.16)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	67%	<2,8 10 ⁻³	1%	82%	<5,4 10 ⁻³	42%	<0,023	28%
Bege (B.10)	0,1%	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	<0,044
Roxo (C.8)	24%	0,1%	67%	<2,8 10 ⁻³	15%	91%	<5,4 10 ⁻³	<5,03	3%	27%
Azul Cla (D.7)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	59%	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	85%	<5,4 10 ⁻³	<5,03	10%	13%
Vermelho (E.4)	1%	<6,0 10 ⁻⁵	0,2%	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	<0,044
Vermelho (F.2)	<0,004	0,1%	56%	<2,8 10 ⁻³	13%	73%	<5,4 10 ⁻³	<5,03	13%	7%
Preto (G.12)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	0,1%	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	<0,044
Vermelho (H.7)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	16%	51%	<5,4 10 ⁻³	<5,03	12%	8%
Branco (I.1)	26%	0,1%	79%	<2,8 10 ⁻³	0,03%	<0,122	<5,4 10 ⁻³	51%	4%	43%
Marrom (J.4)	15%	<6,0 10 ⁻⁵	49%	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	41%	2%	25%
Amarelo (K.5)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	36%	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	42%	<0,023	<0,044
Azul Ec (L.4)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	8%	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	16%	6%
Amarelo Ec (M.3)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	65%	<0,122	38%	<5,03	35%	15%
Amarelo (N.2)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	36%
Cinza Ec (O.1)	<0,004	2%	3%	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	<0,044
Branco (P.1)	<0,004	<6,0 10 ⁻⁵	<3,1 10 ⁻³	<2,8 10 ⁻³	<4,4 10 ⁻⁴	<0,122	<5,4 10 ⁻³	<5,03	<0,023	67%

Valores obtidos através da fórmula: X% = (Concentração biodisponível/ Concentração total)*100. // Cla- Claro // Ec- Escuro.

Tabela A.5. Percentagem biodisponível com simulação na fase gástrica nas amostras de massas de modelar por ICP-MS.

Amostras	As	Cd	Co	Cr	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	V	Zn
Marrom (A.14)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	49%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	20%	<0,03	13%
Amarelo (A.15)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	27%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	25%	<0,03	11%
Lilás (A.16)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	20%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	45%	<0,03	11%
Amarelo Cla (B.1)	<0,015	<0,27	<0,02	99%	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	1%	97%	<0,65
Laranja (B.2)	<0,015	<0,27	<0,02	98%	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	1%	100%	<0,65
Bege (B.10)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	2%	94%	<0,65
Azul Cla (C.2)	<0,015	<0,27	35%	15%	35%	53%	<0,52	<0,42	<0,47	7%	42%	15%
Rosa (C.7)	<0,015	<0,27	<0,02	13%	17%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	4%	41%	11%
Roxo (C.8)	<0,015	<0,27	38%	12%	36%	62%	<0,52	<0,42	<0,47	7%	32%	13%
Azul Ec (D.5)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	20%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	5%	<0,03	<0,65
Preto (D.6)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	14%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	4%	<0,03	<0,65
Azul Cla (D.7)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	14%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	10%	<0,03	<0,65
Marrom (E.1)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	0,4%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,3%	97%	<0,65
Vermelho (E.4)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	0,3%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,2%	<0,03	<0,65
Branco (E.6)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	0,5%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,4%	97%	<0,65
Preto (F.1)	<0,015	<0,27	<0,02	51%	14%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	9%	96%	<0,65
Laranja (F.11)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	32%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	28%	<0,03	<0,65
Marro (F.12)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	54%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	13%	27%	<0,65
Bege (G.2)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	1%	<0,03	<0,65
Azul Cla (G.8)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	1%	<0,03	<0,65
Preto (G.12)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	0,5%	<0,03	<0,65
Verde Ec (H.5)	<0,015	<0,27	<0,02	41%	91%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	98%	80%	88%
Vermelho (H.7)	<0,015	<0,27	<0,02	55%	27%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	30	96%	69%
Bege (H.10)	<0,015	<0,27	<0,02	49%	33%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	31%	100%	<0,65
Branco (I.1)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	50%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	10%	<0,03	40%
Laranja (J.3)	<0,015	<0,27	<0,02	9%	61%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	8%	20%	43%
Marrom (J.4)	<0,015	<0,27	<0,02	25%	10%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	8%	67%	50%
Verde Cla (J.6)	<0,015	<0,27	<0,02	39%	35%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	6%	89%	32%
Azul Cla (K.2)	<0,015	<0,27	<0,02	98%	52%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	34%	<0,03	<0,65
Verde Cla (K.3)	<0,015	<0,27	<0,02	39%	92%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	96%	72%	<0,65
Amarelo (K.5)	<0,015	<0,27	<0,02	58%	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	97%	66%	<0,65
Azul Ec (L.4)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	58%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	36%	<0,03	43%
Verde Ec (L.5)	<0,015	<0,27	<0,02	94%	<0,31	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	75%	60%	97%
Rosa Cla (L.9)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	44%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	25%	<0,03	25%
Amarelo Ec (M.3)	<0,015	<0,27	<0,02	34%	12%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	10%	59%	4%
Azul Cla (M.9)	<0,015	<0,27	<0,02	43%	19%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	21%	71%	8%
Azul Ec (M.10)	<0,015	<0,27	<0,02	32%	12%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	7%	55%	3%
Laranja (N.1)	<0,015	<0,27	<0,02	<0,02	<0,31	27%	<0,52	<0,42	<0,47	36%	<0,03	<0,65
Cinza Ec (O.1)	<0,015	<0,27	<0,02	7%	5%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	14%	10%	<0,65
Branco (P.1)	<0,015	<0,27	<0,02	13%	16%	<0,45	<0,52	<0,42	<0,47	5%	<0,03	<0,65

Valores obtidos através da fórmula: X% = (Concentração biodisponível/ Concentração total)*100. // Cla- Claro // Ec- Escuro.

Tabela A.6. Percentagem biodisponível com simulação da saliva nas amostras de massas de modelar por ICP-MS.

Amostras	As	Cd	Co	Cr	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	V	Zn
Lilás (A.16)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	62%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	14%
Bege (B.10)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Roxo (C.8)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	43%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	31%	<0,004	21%
Azul Cla (D.7)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	68%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	57%	<0,004	<0,86
Vermelho (E.4)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	83%	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Vermelho (F.2)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	32%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	26%	<0,004	<0,86
Preto (G.12)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Vermelho (H.7)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	84%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Branco (I.1)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	83%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	68%	<0,004	77%
Marrom (J.4)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	49%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	89%	<0,004	<0,86
Amarelo (K.5)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	70%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	52%	<0,004	<0,86
Azul Ec (L.4)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	50%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Amarelo Ec (M.3)	<0,002	<0,0004	<0,16	45%	26%	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	26%	33%	12%
Amarelo (N.2)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	<0,73	<0,004	<0,86
Cinza Ec (O.1)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	14%	<0,004	<0,86
Branco (P.1)	<0,002	<0,0004	<0,16	<0,006	<0,61	<10,49	<0,05	<0,26	<0,0004	5%	<0,004	<0,86

Valores obtidos através da fórmula: X% = (Concentração biodisponível/ Concentração total)*100. Cla- Claro // Ec- Escuro.

Tabela A.7. Valores calculados para o índice de risco (HI) para exposição oral de crianças entre 3-4 anos (ingestão de peças/ pedaços (HCl) e mobilização da saliva (NaCl)).

Amostras	Al*		Ba		Co		Cr		Cu		Mn		Ni		Pb		Sr		Zn	
	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl
Marrom (A.14)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,42e ⁻¹	-	-	-	-	-	8,73e ⁻³	-	-	7,95e ⁻³
Amarelo (A.15)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,01	-	-	4,76e ⁻³
Lilás (A.16)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,55e ⁻¹	0,18e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,02	7,45e ⁻³	-	5,94e ⁻³
Amarelo Cla (B.1)	-	-	-	-	-	-	0,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,45e ⁻³	-	-	-
Laranja (B.2)	-	-	-	-	-	-	0,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,24e ⁻³	-	-	-
Bege (B.10)	0,11e ⁻²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,87e ⁻³	-	-	-
Azul Cla (C.2)	-	8,41	-	-	0,42e ⁻¹	-	0,39	-	-	-	0,58e ⁻¹	-	0,17	-	-	-	0,10	-	-	0,01
Rosa (C.7)	-	8,71	-	-	-	-	0,29	-	-	0,26e ⁻¹	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	0,01
Roxo (C.8)	2,76	8,70	7,46e ⁻⁶	-	0,40e ⁻²	-	0,30	-	-	0,80e ⁻¹	0,67e ⁻¹	-	0,17	-	-	0,44	0,09	0,03	-	0,02
Azul Ec (D.5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-
Preto (D.6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-
Azul Cla (D.7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17e ⁻¹	-	-	-	-	0,14	0,02	-	-	-
Marrom (E.1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14e ⁻¹	-	-	-	-	-	2,38e ⁻³	-	-	-
Vermelho (E.4)	7,65e ⁻³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12e ⁻¹	-	-	0,27	-	-	2,05e ⁻³	-	-	-
Branco (E.6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30e ⁻¹	-	-	-	-	-	2,61e ⁻³	-	-	-
Preto (F.1)	-	-	-	2,80e ⁻³	-	-	0,72	-	-	-	0,18e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-
Laranja (F.11)	-	-	-	0,09e ⁻²	-	-	-	-	-	-	0,18e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-
Vermelho (F2)	-	-	6,06e ⁻⁵	-	-	-	-	-	-	0,39e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-
Marrom (F.12)	-	-	-	0,61e ⁻²	-	-	-	-	-	-	0,35e ⁻¹	-	-	-	-	-	9,99e ⁻³	-	-	-
Bege (G.2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,91e ⁻³	-	-	-
Azul Cla (G.8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,44e ⁻³	-	-	-
Preto (G.12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,47e ⁻³	-	-	-
Verde Ec (H.5)	-	-	-	0,45e ⁻²	-	-	0,62	-	-	-	0,63e ⁻¹	-	-	-	-	-	6,44e ⁻³	-	-	4,54e ⁻³
Vermelho (H.7)	-	-	-	0,42e ⁻²	-	-	0,76	-	-	0,62e ⁻¹	0,20e ⁻¹	-	-	-	-	-	1,68e ⁻³	-	-	4,10e ⁻³
Bege (H.10)	-	-	-	0,28e ⁻²	-	-	0,58	-	-	-	0,26e ⁻¹	-	-	-	-	-	1,82e ⁻³	-	-	-
Branco (I.1)	2,91	10,08	7,93e ⁻⁶	-	-	-	-	-	-	0,51e ⁻¹	0,30e ⁻¹	-	-	-	-	0,54	0,08	0,02	-	10,0e ⁻³
Laranja (J.3)	-	8,88	-	-	-	-	0,17	-	-	-	0,47e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,08	-	-	8,79e ⁻³
Marrom (J.4)	1,53	9,07	-	-	-	-	0,38	-	-	0,29	0,61e ⁻¹	-	-	-	-	0,99	0,19	-	-	7,50e ⁻³
Verde Cla (J.6)	-	8,83	-	-	-	-	0,52	-	-	-	0,25e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,06	-	-	5,94e ⁻³
Azul Cla (K.2)	-	-	-	-	-	-	0,74	-	-	-	0,14e ⁻¹	-	-	-	-	-	4,40e ⁻³	-	-	-
Verde Cla (K.3)	-	-	-	-	-	-	0,29	-	-	-	0,22e ⁻¹	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-
Amarelo (K.5)	-	-	-	-	-	-	0,48	-	-	0,17e ⁻¹	-	-	-	-	0,05e ⁻¹	-	0,01	-	-	-
Azul Ec (L.4)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,63	0,30e ⁻¹	-	-	-	-	-	-	2,38e ⁻³	-	-	6,44e ⁻³
Verde Ec (L.5)	-	-	-	-	-	-	0,90	-	-	0,83	-	-	-	-	-	-	5,10e ⁻³	-	-	0,02
Rosa Cla (L.9)	-	-	-	-	-	-	-	-	2,70	-	0,29e ⁻¹	-	-	-	-	-	1,96e ⁻³	-	-	4,70e ⁻³
Amarelo Ec (M.3)	-	-	-	-	-	-	1,35	1,04	-	0,82e ⁻¹	0,39e ⁻¹	-	-	-	-	0,01	4,48e ⁻³	0,01	-	5,65e ⁻³
Azul Cla (M.9)	-	-	-	-	-	-	-	1,25	-	-	0,53e ⁻¹	-	-	-	-	-	7,61e ⁻³	-	-	9,18e ⁻³
Azul Ec (M.10)	-	-	-	-	-	-	-	1,02	-	1,24	0,50e ⁻¹	-	-	-	-	-	3,41e ⁻³	-	-	3,75e ⁻³
Laranja (N.1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,38	-	-	-	1,54e ⁻³	-	-	-
Cinza Ec (O.1)	-	-	1,45e ⁻⁵	0,31e ⁻²	-	-	0,38	-	-	-	0,28e ⁻¹	-	-	-	-	0,03	0,01	-	-	-
Branco (P.1)	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	0,07e ⁻¹	-	-	-	-	0,06e ⁻¹	0,02	-	-	-

Os cálculos foram realizados levando em consideração o peso infantil médio de uma criança entre 3 e 4 anos de aproximadamente 15,0 kg e o tempo de exposição de 60 min (0,042 d⁻¹). O resultado de CDI expresso em mg kg⁻¹ d⁻¹. // Cla – Claro // Ec- Escuro.

Figura A1. Concentração de alumínio nas amostras de massas de modelar infantil.

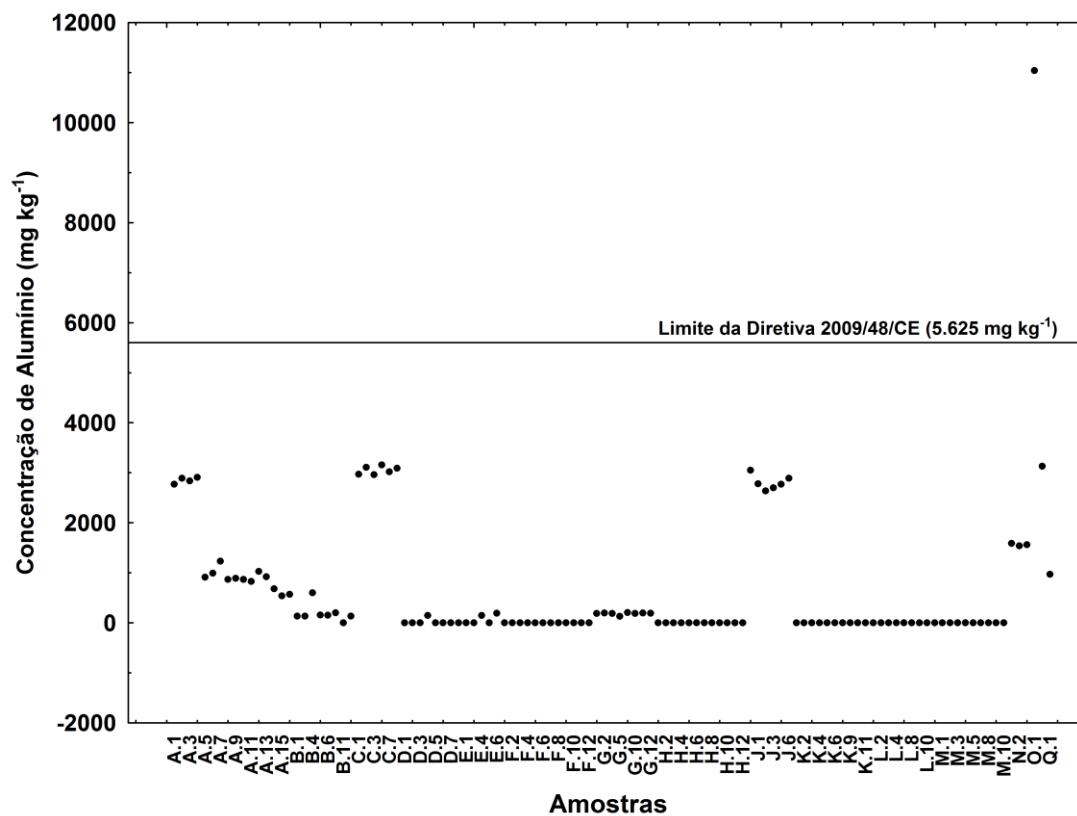


Figura A2. Concentração de arsênio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado INMETRO – 25 mg kg⁻¹).

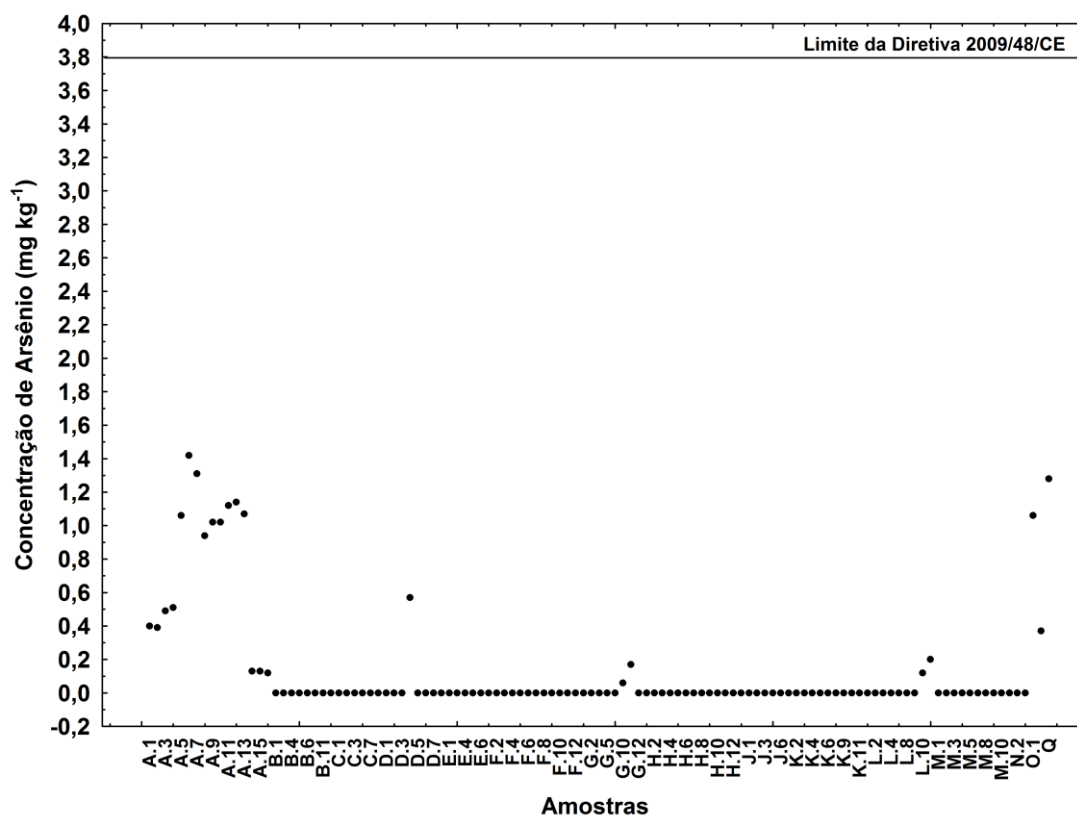


Figura A3. Concentração de bário nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 1500 mg kg⁻¹).

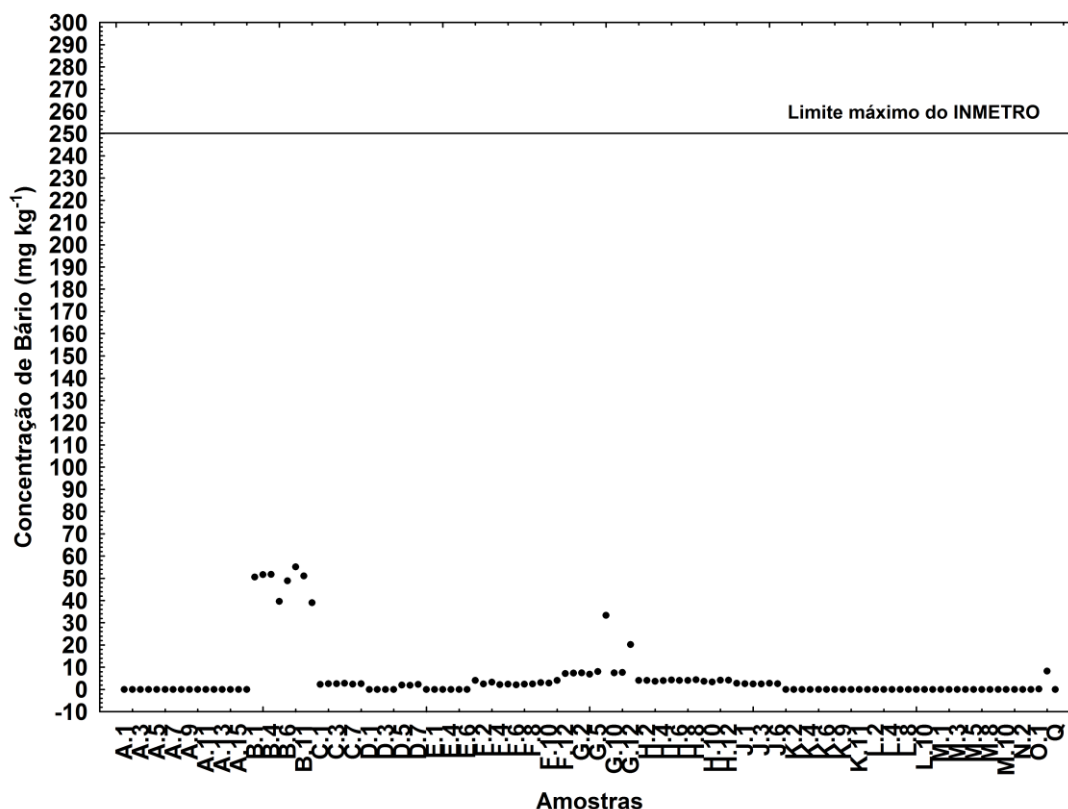


Figura A4. Concentração de cádmio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado INMETRO – 50 mg kg⁻¹, limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 1,3 mg kg⁻¹, Limite legislado pela USEPA – 75 mg kg⁻¹).

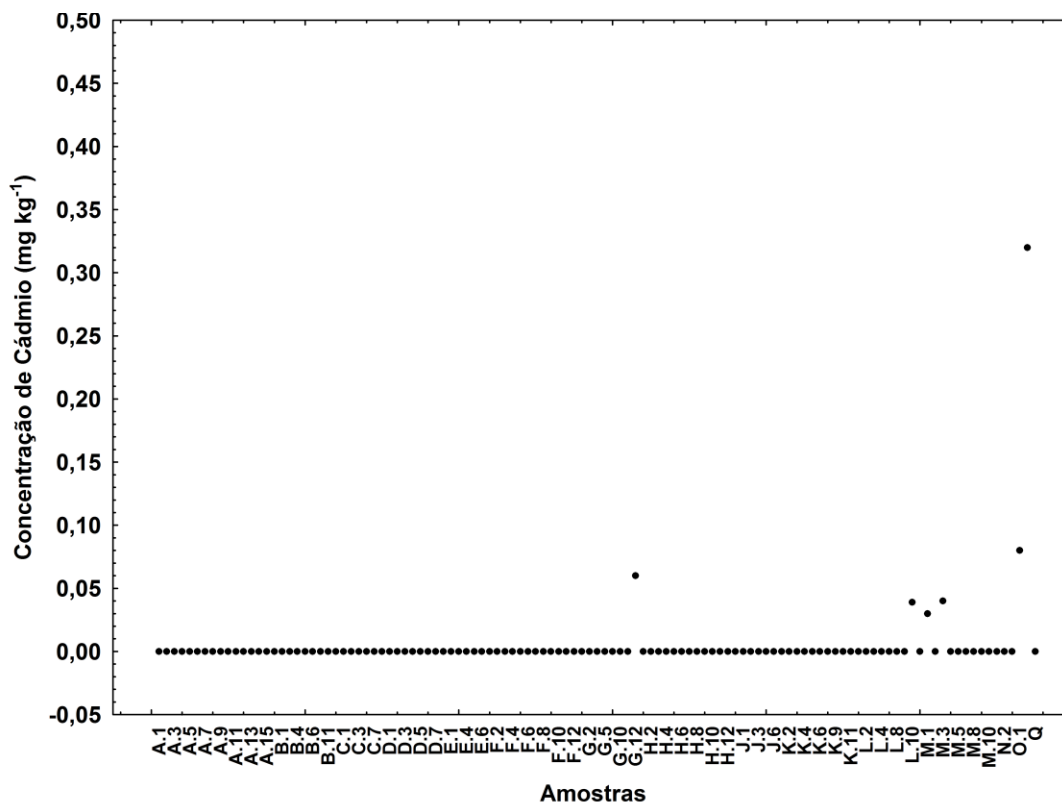


Figura A5. Concentração de cobalto nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 10,5 mg kg⁻¹).

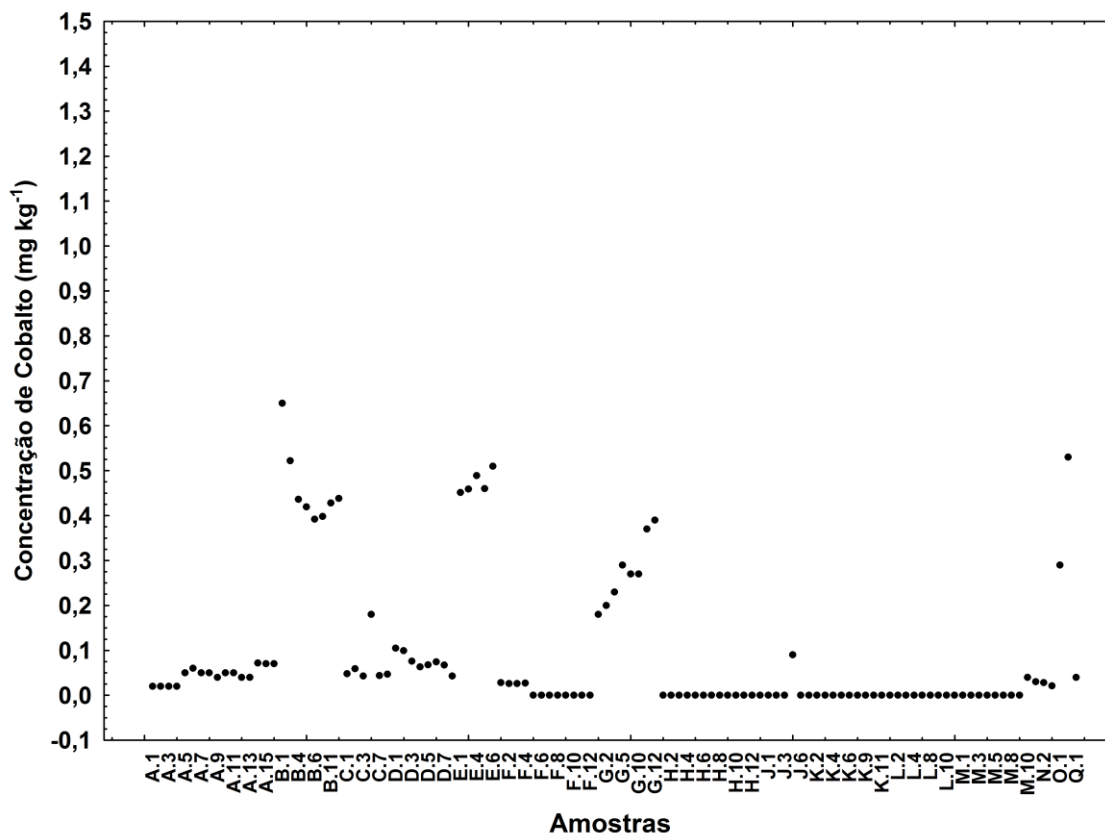


Figura A6. Concentração de cobre nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 622,5 mg kg⁻¹).

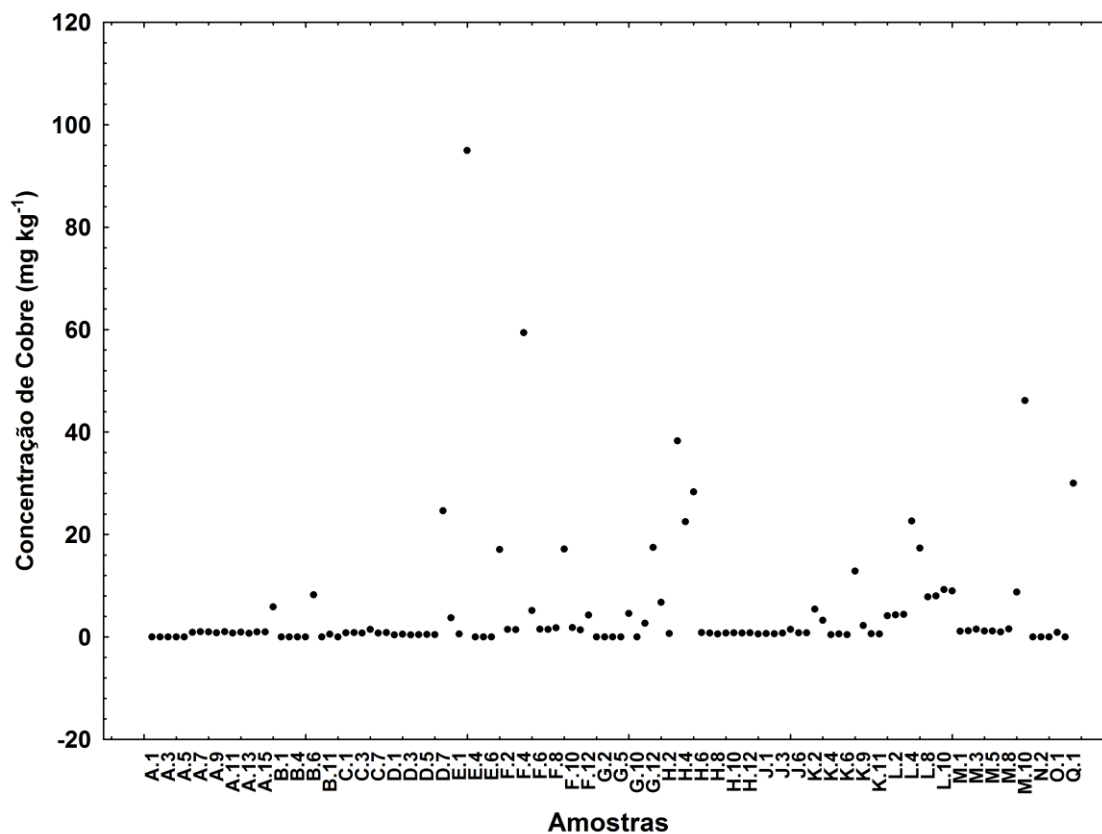


Figura A7. Concentração de cromo nas amostras de massas de modelar infantil.

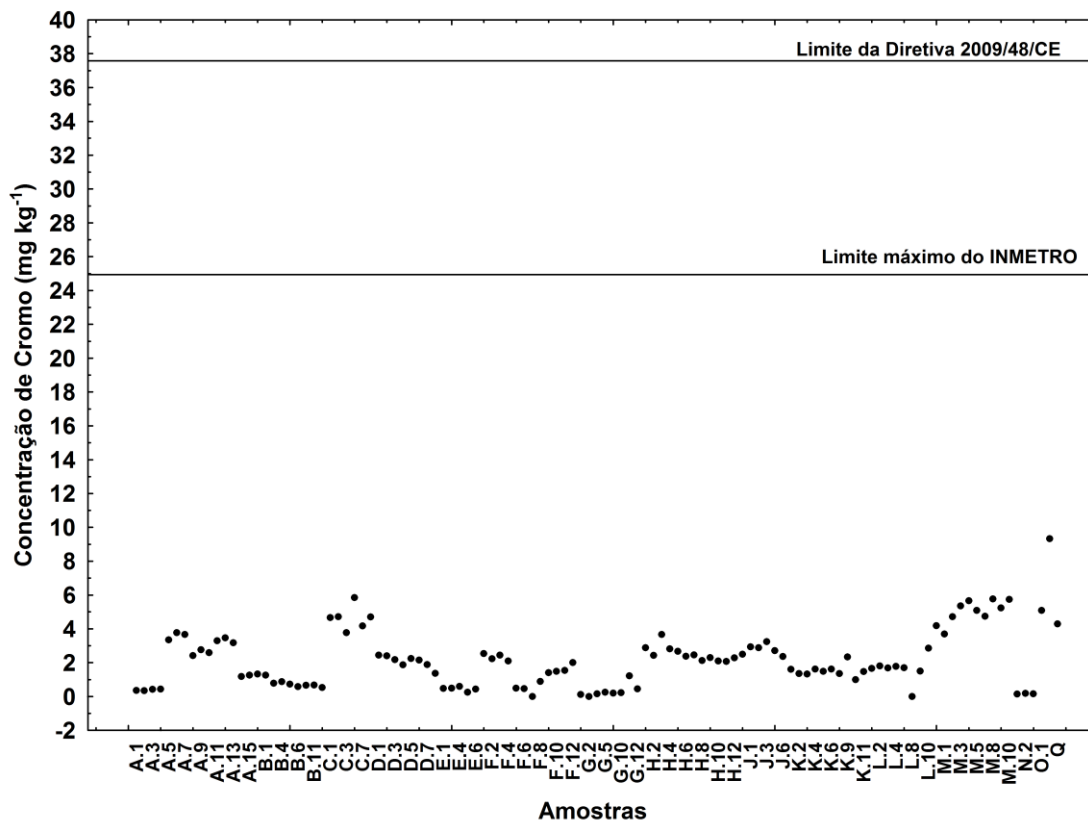


Figura A8. Concentração de manganês nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 1200 mg kg⁻¹).

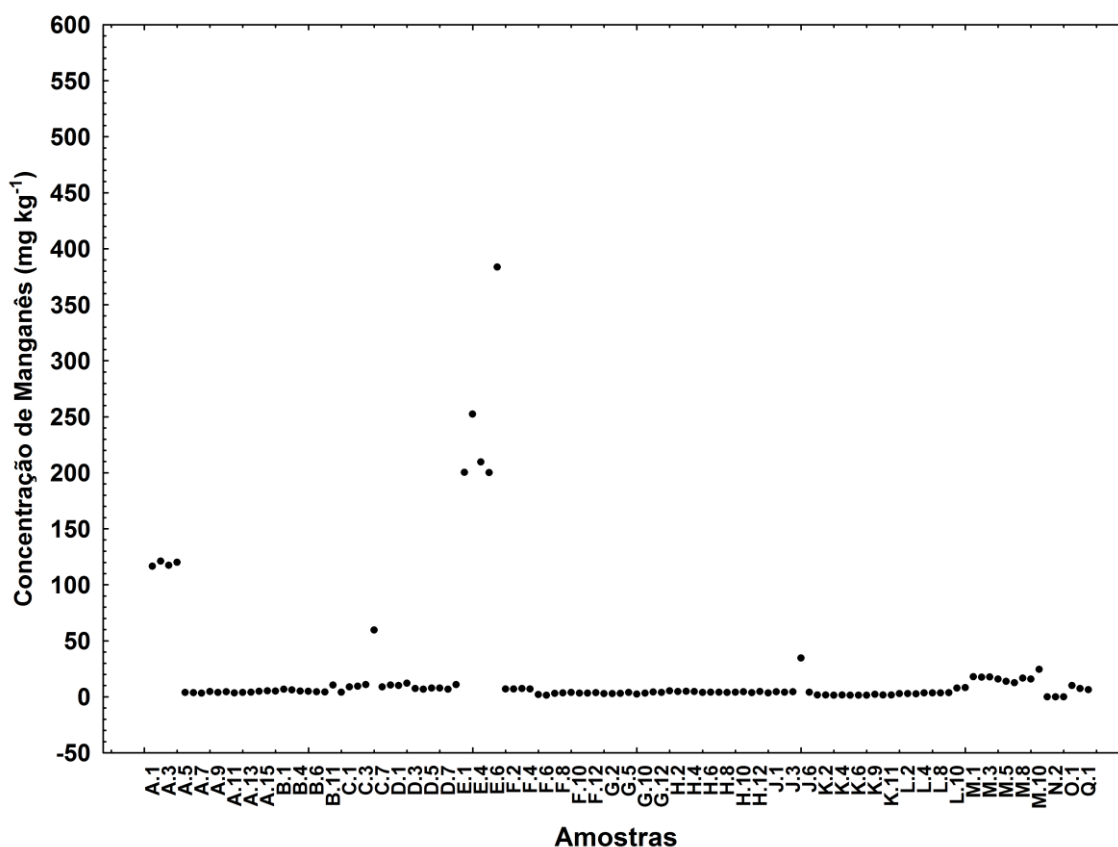


Figura A9. Concentração de níquel nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 75 mg kg⁻¹).

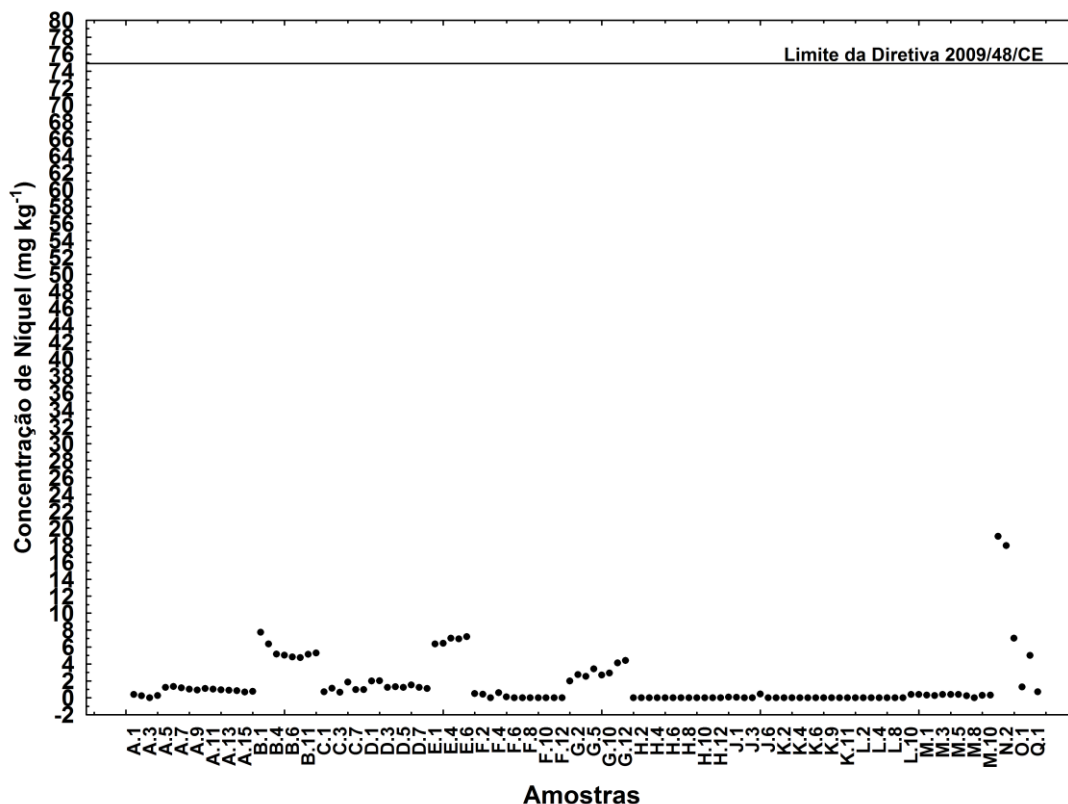


Figura A11. Concentração de antimônio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado INMETRO – 60 mg kg⁻¹, limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 45 mg kg⁻¹).

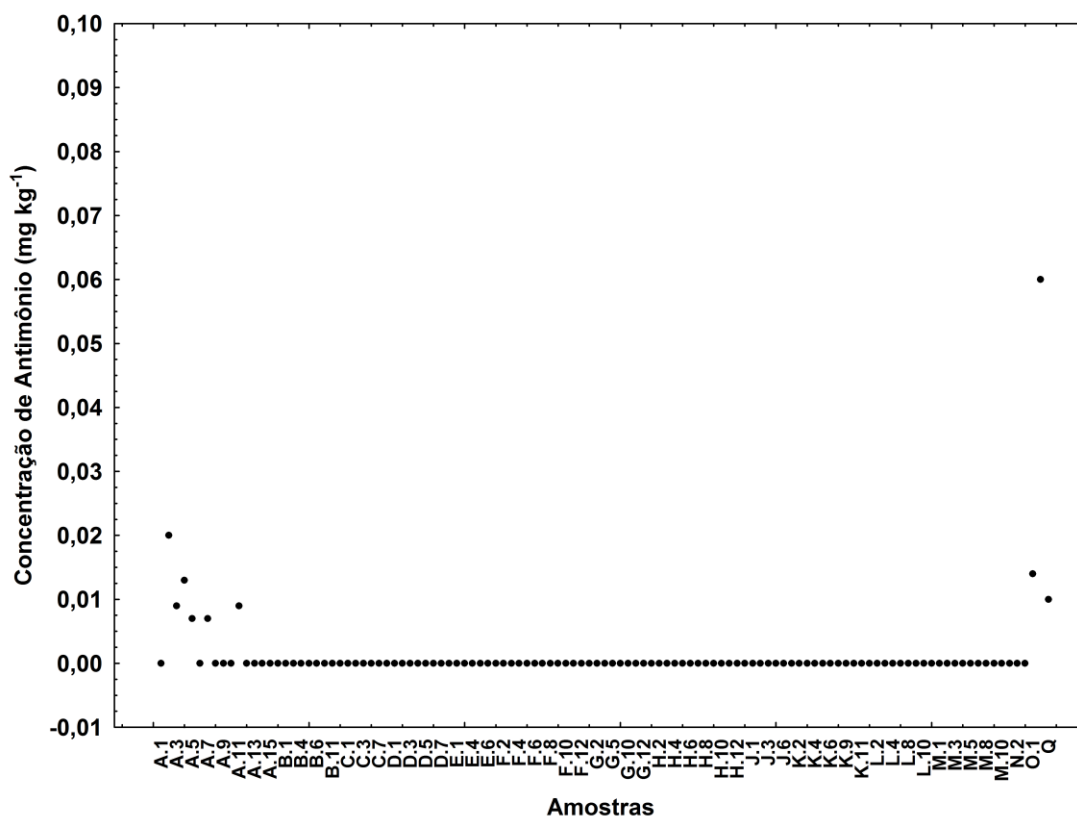


Figura A13. Concentração de estrôncio nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 4500 mg kg⁻¹).

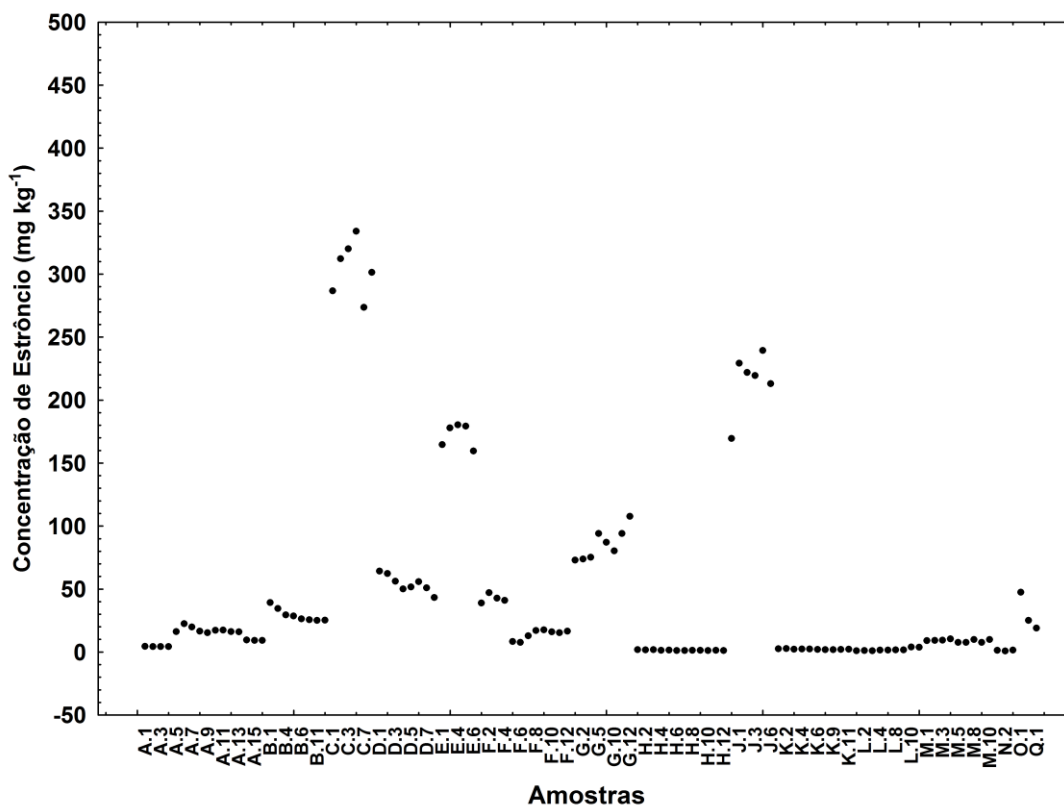


Figura A14. Concentração de zinco nas amostras de massas de modelar infantil. (Limite legislado pela Diretiva 2009/48/CE – 3750 mg kg⁻¹).

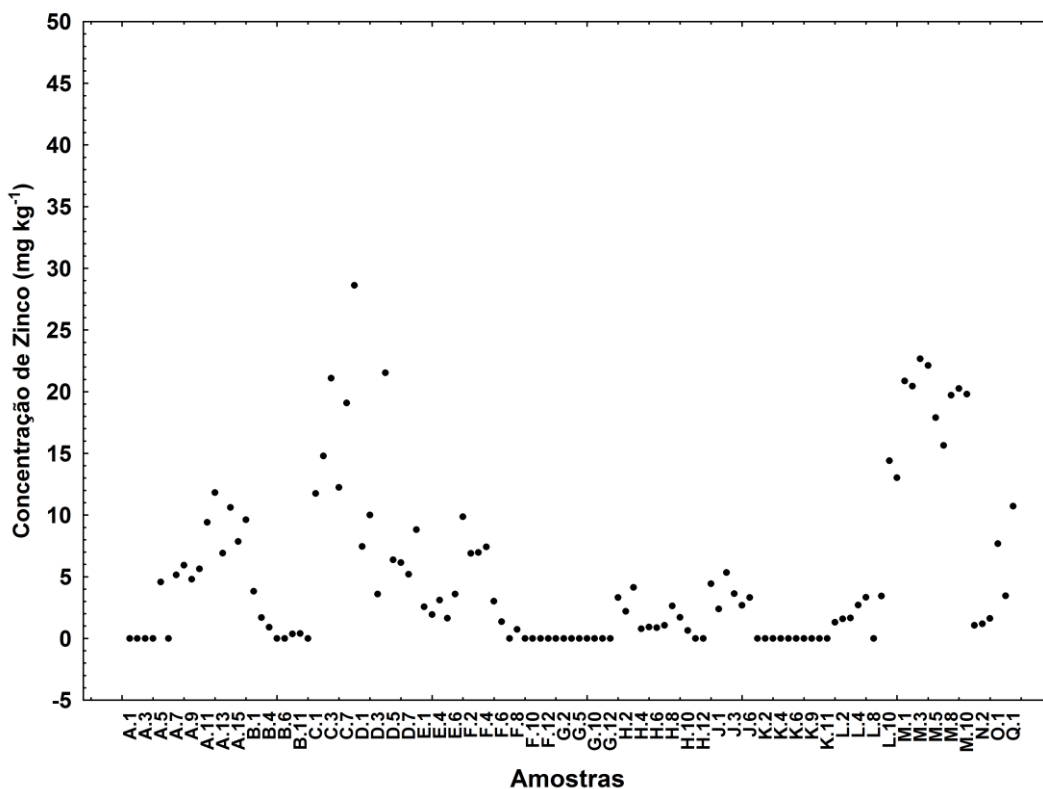


Figura A15. Concentrações de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P e S para todas as amostras de massa de modelar (n=115) por ICP OES. Caixas se estendem de 25 a 75% de porcentagem, as barras horizontais dentro das caixas representam a mediana, as barras são as observações mínimas e máximas, e os outliers são representados como losangos.

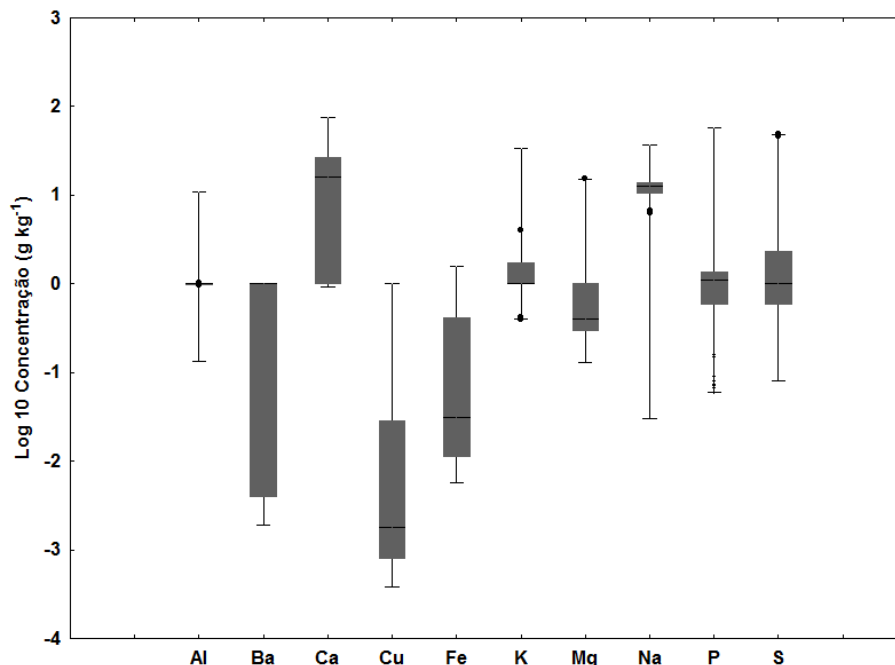


Figura A16. Concentrações de As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn para amostras de massa de modelar (n=115) por ICP MS. Caixas se estendem de 25 a 75% de porcentagem, as barras horizontais dentro das caixas representam a mediana, as barras são as observações mínimas e máximas, e os outliers são representados como losangos.

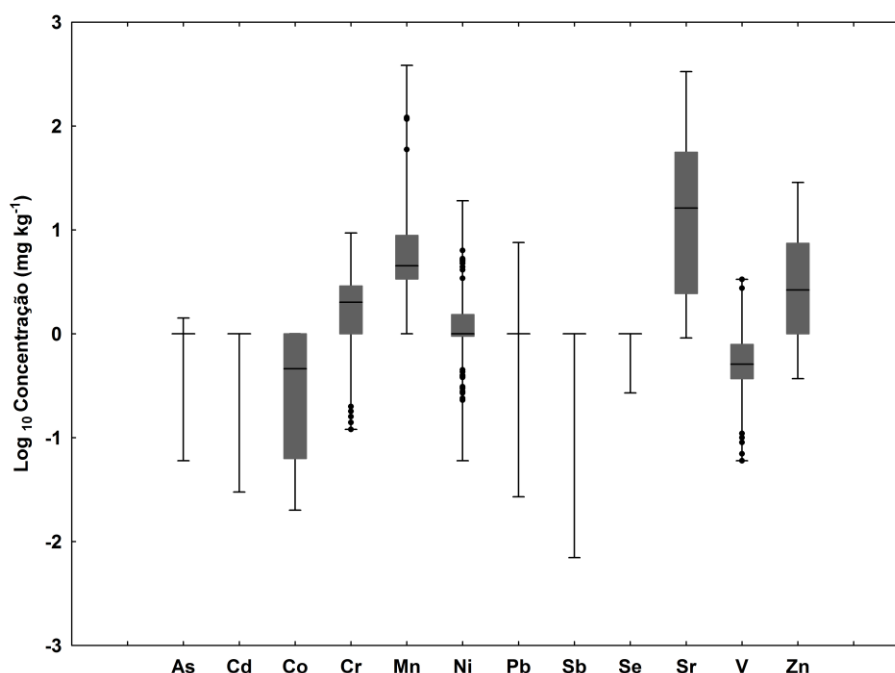


Figura A17. Concentrações biodisponíveis de Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P e S, para 37 amostras de massa de modelar por ICP OES. As caixas se estendem de 25 a 75% de porcentagem, as barras horizontais dentro das caixas representam a mediana, as barras são as observações mínimas e máximas, e os outliers são representados como losangos.

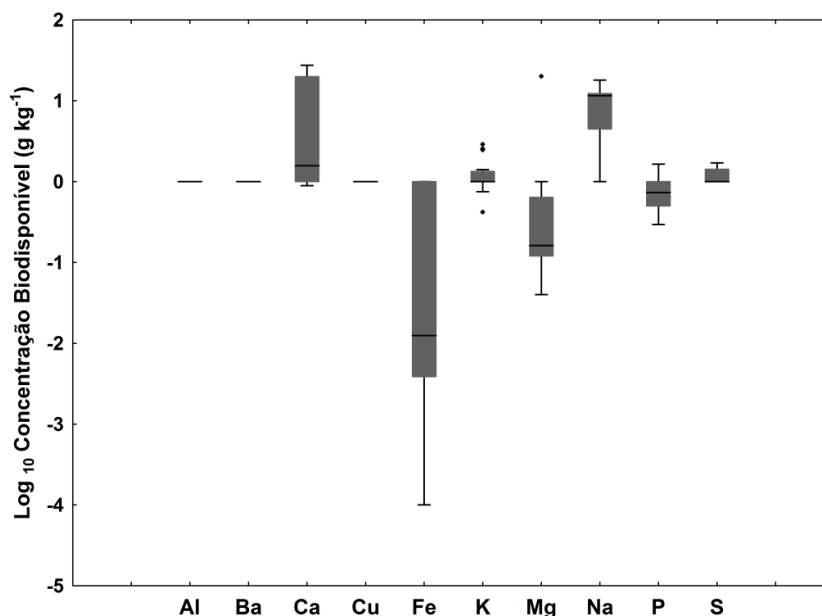
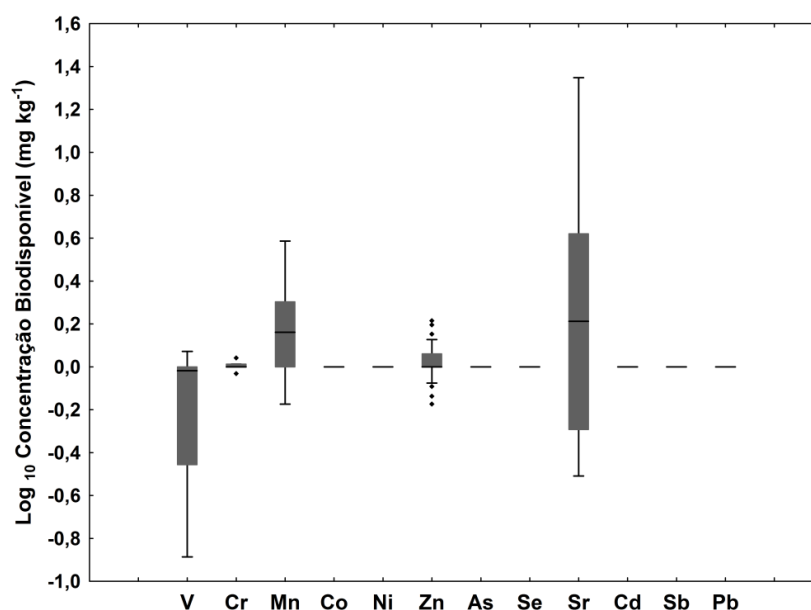


Figura A18. Concentrações biodisponíveis de As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn para 37 amostras de massa de modelar por ICP MS. Caixas se estendem de 25 a 75% de porcentagem, as barras horizontais dentro das caixas representam a mediana, as barras são as observações mínimas e máximas, e os outliers são representados como losangos.



Referências

Adelantado. J. V. G., Martinez. V. P., Reig. F. B., Carbó. M. T. D., Mossi. F. B. (1993). Analysis of toxic elements in plastic components for toys. Multi-lelemental determination by x-ray fluorescence. *Analytical Chimica Acta*, 276, 39-45.

Agatemor. C., Beauchemin. D. (2011). Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytical Chimica Acta*, 706, 66-83.

Albuquerque. A.P., Kelner. J. (2019). Toy user interfaces: Systematic and industrial mapping. *Journal of Systems Architecture*, 97, 77-106.

Al-Natsheh. M., Alawi. M., Fayyad. M., Tarawneh. I. (2015). Simultaneous GC-MS determination of eight phthalates in total and migrated portions of plasticized polymeric toys and childcare articles. *Journal of Chromatography B*, 985, 103-109.

Ávila. D. V. L., Souza. S. O., Korn. M. G. A., Pessoa. A. G. G., Araujo. R. G. O. (2018). Analysis of children modelling clay (toy) using inductively coupled plasma-based methods. *Talanta*, 188, 273-281.

Baer. I., Kreeke. J.V., Linsinger. T.P.J., Robouch. P., Raposo. F.C., La Calle. B. (2011). IMEP-24 analysis of eight trace elements in toys. *Trends Analytical Chemical*, 30, 1177-1187.

Barbosa. J. T. P., Santos. C. M. M., Peralva. V. N., Flores. E. M. M., Korn. M., Nóbrega. J. A., Korn. M. G. A. (2015). Microwave-assisted diluted acid digestion for trace elements analysis of edible soybean products. *Food Chemistry*, 175, 212-217.

Barros, A. I., Pinheiro, F. C., Amaral, C. D. B., Lorençatto, R., Nóbrega, J. A.. (2018). Aerosol dilution as a simple strategy for analysis of complex samples by ICP-MS. *Talanta*, 177, 805-810.

Berto. D., Rampazzo. F., Gion. C., Noventa. S., Ronchi. F., Traldi. U., Giorgi. G., Cicero. A.M., Giovanardi. O. (2017). Preliminary study to characterize plastic polymers using elemental analyser/isotope ratio mass spectrometry (EA/IRMS). *Chemosphere*, 176, 47-56.

Bezerra. M.A., Ferreira. S.L.C., Novaes. C.G., Dos Santos. A.M.P., Valasques. G.S., Cerqueira. U.M.F.M., Alves. J.P.S. (2019). Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. *Talanta*, 194, 941-959.

Bezerra. M. A., Lemos. V. A., Novaes. C. G., De Jesus. R. M., Filho. H. R. S., Araújo. S. A., Alves. J. P. S. (2020). Application of mixture design in analytical chemistry. *Microchemical Journal*, 152, Article 104336.

Bings. N. H., Orlandini von Niessen. J. O., Schaper. J. N. (2014). Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry – Critical review. *Spectrochimica Acta Part B*, 100, 14-37.

Bizzi. C. A., Barin. J. S., Muller. E. I., Schmidt. L., Nóbrega. J. A., Flores. E. M. M. (2011). Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid. *Talanta*, 83, 1324-1328.

Bizzi. C.A., Nóbrega. J.A., Barin. J.S., Oliveira. J.S.S., Schmidt. L., Mello. P.A., Flores. E.M.M. (2014). Effect of simultaneous cooling on microwave-assisted wet digestion of biological samples with diluted nitric acid and O₂ pressure. *Analytical Chimica Acta*, 837, 16-22.

Brasil^a, ABDI, Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, Relatório Indústria de Brinquedos. Agosto de (2011).

Brasil^b, INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. (2016). Portaria n° 563, de 29 de Dezembro.

Brasil^c, ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2002). Normas Mercosul NM 300-3:2002, Segurança de Brinquedos Parte 3: Migração de certos elementos.

Brasil^d, (2006), <https://idg.receita.fazenda.gov.br/noticias/ascom/2006/outubro/apreendidos-r-591-mil-em-brinquedos-vindos-da-china>, acessado 02 de Maio de 2017 às 21:14.

Brasil^e, (2008), <http://www.fazenda.gov.br/noticias/2008/setembro/r120908>, acessado em 24 de Maio de 2017 às 13:24.

Brasil^f, (2010), <http://www.fazenda.gov.br/noticias/2010/agosto/volume-de-apreensoes-em-foz-do-iguacu-cresce-48-em-julho>, acessado em 24 de Maio de 2017, às 13:38.

Brasil^g (2012), http://www.fazenda.gov.br/noticias#b_start=0&c5=brinquedos, acessado em 24 de Maio de 2017 às 13:44.

Brasil^h (2015), <http://odia.ig.com.br/noticia/rio-de-janeiro/2015-12-21/um-milhao-de-brinquedos-sao-apreendidos-no-mercadao-de-madureira.html>, acessado em 24 de Maio de 2017 às 18:23.

Brasilⁱ (2016), http://www.impresso.diariodepernambuco.com.br/app/noticia/cadernos/vida-urbana/2016/09/27/interna_vidaurbana,154711/brinquedos-irregulares-apreendidos.shtml. Acessado em 24 de Maio de 2017 às 18:27.

Brasil^j (2016), <http://atarde.uol.com.br/bahia/salvador/noticias/1807438-apreendidos-600-brinquedos-irregulares-em-lojas-de-salvador>, acessado em 24 de Maio de 2017 às 18:33.

Brasil^k (2017), <https://www.hojeemdia.com.br/horizontes/tr%C3%AAs-caminh%C3%B5es-cheios-de-brinquedos-s%C3%A3o-apreendidos-pela-receita-federal-1.465859>, acessado em 18 de Dezembro de 2019 às 15:31.

Brasil^m (2017), <https://g1.globo.com/ceara/noticia/policia-realiza-maior-apreensao-de-brinquedos-falsificados-em-2017-no-ceara.ghtml>, acessado em 13 de Novembro de 2017 às 19:39.

Brasilⁿ (2017), <https://g1.globo.com/pr/parana/noticia/brinquedos-apreendidos-tem-40-vezes-mais-chumbo-que-o-permitido-diz-receita-federal.ghtml>, acessado em 13 de Novembro de 2017 às 19:45.

Brasil^o (2017), <https://g1.globo.com/sao-paulo/noticia/ipem-aprende-40-mil-brinquedos-irregulares-em-fiscalizacao-na-galeria-page.ghtml>, acessado em 13 de Novembro de 2017 às 19:50.

Brasil^p (2017), <https://g1.globo.com/se/sergipe/noticia/mais-de-3-mil-brinquedos-sao-apreendidos-em-aracaju.ghtml>, acessado em 13 de Novembro de 2017 às 19:55.

Brasil^q (2018), <https://g1.globo.com/ms/mato-grosso-do-sul/noticia/2018/10/08/mais-de-tres-toneladas-de-brinquedos-sao-apreendidos-na-fronteira-do-brasil-com-bolivia.ghtml>, acessado em 18 de Dezembro de 2019 às 15:21.

Brasil^f (2018), <https://www.jornalopcao.com.br/ultimas-noticias/cerca-de-30-mil-brinquedos-falsificados-sao-apreendidos-em-loja-de-goiania-154671/>, acessado em 18 de Dezembro de 2019 às 15:46.

Brasil^s (2019), <https://exame.abril.com.br/brasil/receita-apreende-cerca-de-r-10-milhoes-em-brinquedos-piratas-em-sp/>, acessado em 18 de Dezembro de 2019 às 15:16.

Brasil^t (2019), <https://agora.folha.uol.com.br/sao-paulo/2019/04/operacao-apreende-200-toneladas-de-brinquedos-no-bras.shtml>, acessado em 18 de Dezembro de 2019 às 15:05.

Brasil^u (2019), <https://g1.globo.com/sp/sao-paulo/noticia/2019/10/09/quase-mil-brinquedos-sao-apreendidos-em-blitz-no-estado-de-sp.ghtml>, acessado em 18 de Dezembro de 2019 às 14:59.

Brasil^v (2019), <https://g1.globo.com/sp/sao-paulo/noticia/2019/10/10/policia-apreende-uma-tonelada-de-brinquedos-em-lojas-de-comercio-popular-de-sao-paulo.ghtml>, acessado em 18 de Dezembro de 2019 às 15:09.

Brasil^x (2020), <https://g1.globo.com/pa/para/noticia/2020/04/19/operacao-apreende-mais-de-21-mil-brinquedos-sem-nota-fiscal-em-dom-eliseu-sudeste-do-para.ghtml>, acessado em 11 de Julho de 2020 às 10:51.

Broekaert. J.A.C. (2002). Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. ISBN 3-527-60062-0.

Cadore, S., Matoso, E., Santos, M. C. (2008). A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. *Química Nova*, 31, 1533-1542.

Carbonell-Capela. J. M., Buniowska. M., Barba. F. J., Esteve. M. J., Frígola. A. (2014). Analytical methods for determining bioavailability and bioaccessibility of bioactive compounds from fruits and vegetables: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13, 155-171.

Castor. J. M. R., Portugal. L., Ferrer. L., Hinojosa-Reyes. L., Guzmán-Mar. J. L., Hernández-Ramírez. A., Cerdà. V. (2016). An evaluation of the bioaccessibility of arsenic in corn and rice samples based on cloud point extraction and hydride generation coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Food Chemistry*, 204, 475-482.

Castro. J.T., Santos. E.C., Santos. W.P.C., Costa. L.M., Korn. M., Nóbrega. J.A., Korn. M.G.A. (2009). A Critical evaluation of digestion procedures for coffee samples using diluted nitric acid in closed vessels for inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 78, 1378-1382.

Cerdà. V., Estela. J.M., Forteza. R., Cladera. A., Becerra. E., Altimira. P., Sitjar. P. (1999). Flow techniques in water analysis. *Talanta*, 50, 695-705.

Cerdà. V., Ferrer. L., Portugal. L.A., De Souza. C.T., Ferreira. S.L.C. (2018). Multisyringe flow injection analysis in spectroanalytical techniques – A review. *Trends in Analytical Chemistry*, 98, 1-18.

Comissão Europeia, Direção-Geral do Mercado Interno, da Indústria, do Empreendimento e das PME, (2016). Tecnologias para os Consumidores, o Meio Ambiente e a Saúde, Diretiva 2009/48/CE relativa à segurança dos brinquedos, versão 1.5 d.d. 22/02/2016. Disponível em: < <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:170:0001:0037:es:PDF> > [Acessado em 11 de Maio de 2017].

Cozzolino, S. M. F., 2016. Biodisponibilidade de Nutrientes. Manole. 5ª edição, 1443 p.

Cui. X-Y., Li. S-W., Zhang. S-J., Fan. Y-Y., Ma. L. Q. (2015). Toxic metals in children's toys and jewelry: Coupling bioaccessibility with risk assessment. *Environmental Pollution*, 200, 77-84.

Da Costa. S.S.L., Pereira. A.C.L., Passos. E.A., Alves. J.P.H., Garcia. C.A.B., Araujo. R.G.O. (2013). Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES. *Talanta*, 108, 157-164.

Dahab. A.A., Elhag. D.E.A., Ahmed. A.B., Al-Obaid. H.A. (2016). Determination of elemental toxicity migration limits, bioaccessibility and risk assessment of essential childcare products. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 3406-3413.

Dantas. A.N.S., Matos. W.O., Gouveia. S.T., Lopes. G.S. (2013). The combination of infrared and microwave radiation to quantify trace elements in organic samples by ICP OES. *Talanta*, 107, 292-296.

Dimitrakakis. E., Janz. A., Bilitewski. B., Gidarakos. E. (2009). Determination of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste. *Waste Management*, 29, 2700-2706.

Dong. Z., Yan. K., Liu. Y., Naidu. R., Duan. L., Wijayawardena. A., Semple. K.T., Rahman. M.M. (2016). A meta-analysis to correlate lead bioavailability and bioaccessibility and predict lead bioavailability. *Environment International*, 92-93, 139-145.

Duarte. A. T., Dessuy. M. B., Silva. M. M., Vale. M. G. R., Welz. B. (2010). Determination of cadmium and lead in plastic material from waste electronic equipment using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 96, 102-107.

EC - EUROPEAN COMMISSION, Commission decision 2002/657/EC of 12 August (2002). Implementing Council Directive 96/23/EC concerning performance of analytical methods and interpretation of results. Official Journal of the European Communities. v. 221/8.

Environmental Protection Agency (USEPA), 2005.

Erbas. Z., Karatepe. A., Soylak. M. (2017). Heavy metal contents of play dough, face and finger paint samples sold in Turkish markets. *Talanta*, 170, 377-383.

Esteki, M., Simal-Gandara, J., Shahsavari, Z., Zandbaaf, S., Dashtaki, E., Heyden, Y. V., 2018. A review on the application of chromatographic methods, coupled to chemometrics, for food authentication. *Food Control*. 93, 165-182.

Ferreira. S.L.C., Bruns. R.E., Ferreira. H.S., Matos. G.D., David. J.M., Brandão. G.C., Da Silva. E.G.P., Portugal. L.A., Dos Reis. P.S., Souza. A.S., Dos Santos. W.N.L. (2007). Box-Behnken design: Na alternative for the optimization of analytical methods. *Analytical Chimica Acta*, 597, 179-186.

Ferreira. S.L.C. (2015). Introdução às técnicas de planejamento de experimentos. (1ª Ed). Salvador: Vento Leste.

Ferreira. S.L.C., Lemos. V.A., Carvalho. V.S., Da Silva. E.G.P., Queiroz. A.F.S., Felix. C.S.A., Da Silva. D.L.F., Dourado. G.B., Oliveira. R.V. (2018). Multivariate optimization techniques in analytical chemistry – na overview. *Microchemical Journal*, 140, 176-182.

Ferreira. S. L. C., Dos Anjos. J. P., Felix. C. S. A., Silva Júnior. M. M., Palacio. E., Cerda. V. (2019). Speciation analysis of antimony in environmental samples employing atomic fluorescence spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 110, 335-343.

Ferreira. S.L.C., Silva Júnior. M.M., Felix. C.S.A., Da Silva. D.L.F., Santos. A.S., Santos Neto. J.H., De Souza. C.T., Cruz Júnior. R. A. C., Souza. A. S. (2019). Multivariate optimization techniques in food analysis – A review. *Food Chemistry*, 273, 3-8.

Godoi. Q., Santos Jr. D., Nunes. L. C., Leme. F. O., Rufini. I. A., Agnelli. J. A. M., Trevizan. L. C., Krug. F. J. (2009). Preliminary studies of laser-induced breakdown spectrometry for the determination of Ba, Cd, Cr and Pb in toys. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 573-581.

Godoi. Q., Leme. F. O., Trevizan. L. C., Filho. E. R. P., Rufini. I. A., Santos Jr. D., Krug. F. J. (2011). Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 66, 138-143.

Gottesfeld. P., Pokhrel. D., Pokhrel. A.K. (2014). Lead in new paints in Nepal. *Environmental Research*, 132, 70-75.

Gonzalez. M. H., Souza. G. B., Oliveira. R. V., Forato. L. A., Nóbrega. J. A., Nogueira. A. R. A. (2009). Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with diluted nitric acid: Identification of reaction products. *Talanta*, 79, 396-401.

Granato, D., Santos, J. S., Escher, G. B., Ferreira, B. L., Maggio, R. M., (2018). Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate Association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. *Trends Food Science Technology*. 72, 83-90.

Guney. M., Zagury. G. J. (2012). Heavy metals in toys and low-cost jewelry: Critical review of U.S. and Canadian Legislations and Recommendations for Testing. *Environmental Science & Technology*, 46, 4265-4274.

Guney. M., Zagury. G. J. (2014). Children's exposure to harmful elements in toys and low-cost jewelry: Characterizing risks and developing a comprehensive approach. *Journal of Hazardous Materials*, 271, 321-330.

Herath. I., Vithanage. M., Bundschuh. J. (2017). Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environmental Pollution*, 223, 545-559.

Hillyer. M. M., Finch. L. E., Cerel. A. S., Dattelbaum. J. D., Leopold. M. C. (2014). Multi-technique quantitative analysis and socioeconomic considerations of lead, cadmium, and arsenic in children's toys and toy jewelry. *Chemosphere*, 108, 205-213.

Hill. S. J. (2007). Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications. *Blackwell Publishing*. 2^o Ed, p. 27, ISBN-10: 1-4051-3594-8.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), 2016. Portaria nº 563, de 29 de Dezembro de 2016. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC002456.pdf>> , acessado em 11 de Maio de 2017.

Ionas. A.C., Dirtu. A.C., Anthonissen. T., Neels. H., Covaci. A. (2014). Downsides of the recycling process: Harmful organic chemicals in children's toys. *Environment International*, 65, 54-62.

Ionas. A.C., Ulevicus. J., Gómez. A.B., Brandsma. S.H., Leonards. P.E.G., Van de Bor. M., Covaci. A. (2016). Children's exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) through mouthing toys. *Environment International*, 87, 101-107.

IUPAC. (1978). International Union of Pure Applied Chemistry, Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III. Analytical flame spectroscopy and associated non-flame procedures. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 33, 247-269.

IUPAC. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure application Chemica*, 74, 835-855.

Kesici. G.G. (2016). Review Arsenic ototoxicity. *Journal of Otology*, 11, 13-17.

Krug, F. J. (2008). Métodos de preparo de amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1^a ed., Piracicaba, 2008.

Krug. F.J., Rocha. F.R.P. (2016). Métodos de Preparo de Amostras para Análise elementar. EDIT-SBQ 1^a Ed.

Kumar. A., Gottesfeld. P. (2008). Lead content in household paints in India. *Science of the total Environment*, 407, 333-337.

Leal. L.O., Semenova. N.V., Forteza. R., Cerdà. V. (2004). Preconcentration and determination of inorganic arsenic using a multisyringe flow injection system and hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 64, 1335-1342.

Leal. L.O., Forteza. R., Cerdà. V. (2006). Speciation analysis of inorganic arsenic by a multisyringe flow injection system with hydride generation-atomic fluorescence spectrometric detection. *Talanta*, 69, 500-508.

Li. J., Li. K., Cui. XY., Basta. N.T., Li. LP., Li. HB., Ma. L.Q. (2015). In vitro bioaccessibility and in vivo relative bioavailability in 12 contaminated soils: Method comparison and method development. *Science of the Total Environment*, 512, 812-820.

Lima. D.C., Dos Santos. A.M.P., Araujo. R.G.O., Scarminio. I.S., Bruns. R.E., Ferreira. S.L.C. (2010). Principal component analysis and hierarchical cluster analysis for homogeneity evaluation during the preparation of a wheat flour laboratory reference material for inorganic analysis. *Microchemical Journal*, 95, 222-226.

Liu. Y., Wang. Z., Zhang. Q., Bai. H., Cai. Y., Yan. Z., Lv. Q. (2019). Optimization of multi-residue method for targeted screening and quantification of 216 harmful chemicals in plastic children's toys by gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis. *Journal of Chromatography A*, 1603, 311-326.

Lopes. W.L., Santeli. R.E., Oliveira. E.P., Carvalho. M.F.B., Bezerra. M.A. (2009). Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydride generator. *Microchemical Journal*, 91, 153-158.

Maione. C., Barbosa Jr. F., Barbosa. R.M. (2019). Predicting the botanical and geographical origin of honey with multivariate data analysis and machine learning techniques: A review. *Computers and Electronics in Agriculture*, 157, 436-446.

Mateus-García. A., Ramos-Bonilla. J. P. (2014). Presence of lead in paint of toys sold in stores of the formal market of Bogotá, Colombia. *Environmental Research*, 128, 92-97.

Mello. P.A., Pereira. J.S.F., Mesko. M.F., Barin. J.S., Flores. E.M.M. (2012). Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil – A review. *Analytical Chimica Acta*, 746,15-36.

Miller. J.N., Miller. J.C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 6^a Ed. Pearson Education Limited. ISBN: 978-0-273-73042-2.

Montaser. A., Golightly. D. W. (1992). *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Spectrometry*. WCH Publishers, Inc. New York, United States of América, 1117 p.

Neto. B.B., Scarminio. I.S., Bruns. R.E. (2010). *Como fazer experimentos*. 4^a ed, Editora Unicamp.

Njati. S. Y., Maguta. M. M. (2019). Lead-based paints and children's PVC toys are potential sources of domestic lead poisoning – A review. *Environmental Pollution*, 249, 1091-1105.

Nóbrega. J. A., Trevizan. L. C., Araújo. G. C. L., Nogueira. A. R. A. (2002). Focused-microwave-assisted strategies for sample preparation. *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 1855-1876.

Novaes. C. G., Bezerra. M. A., Da Silva. E. G. P., Dos Santos. A. M. P., Romão. I. L. S., Santos Neto. J. H. (2016). A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *Microchemical Journal*, 128, 331-346.

Novaes. C.G., Ferreira. S.L.C., Neto. J.H.S., De Santana. F.A., Portugal. L.A., Goicoechea. H.C.A. (2016). A multiple response function for optimization of analytical strategies involving multi-elemental determination. *Current Analytical Chemistry*, 12, 94-101.

Ojeda. C.B., Rojas. F.S. (2007). Determination of rhodium: Since the origins until today ICP OES and ICP-MS. *Talanta*, 71, 1-12.

Oyeyiola. A.O., Akinyemi. M.I., Chiedu. I.E., Fatunsin. O. T., Olayinka. K.O. (2017). Statistical analyses and risk assessment of potentially toxic metals (PTMS) in children's toys. *Journal of Taibah University for Science*, 11, 842-849.

Ozbek. N., Ustabasi. G. S., Akman. S. (2015). Direct determination of lead in plastic toys by solid sampling high resolution-continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal Analytical Spectrometry*, 30, 1782-1786.

Panchuk, V., Yaroshenko, I., Legin, A., Semenov, V., Kirsanov, D. (2018). Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review. *Analytical Chimica Acta*, 1040, 19-32.

Pérez-Belis. V., Bovea. M.D., Gómez. A. (2013). Waste electric and electronic toys: Management practices and characterisation. *Resources, Conservation and Recycling*, 77, 1-12.

Pinheiro. F.C., Barros. A.I., Nóbrega. J.A. (2019). Microwave-assisted sample preparation of medicines for determination of elemental impurities in compliance with United States Pharmacopeia: How simple can it be?. *Analytica Chimica Acta*, 1065, 1-11.

Porížka, P., Klus, J., Képes, E., Prochazka, D., Hahn, D. W., Kaiser, J. (2018). On the utilization of principal component analysis in laser-induced breakdown spectrometry data analysis, a review. *Spectrochimical Acta Part B*, 148, 65-82.

Portugal. L. A., Ferrer. L., Serra. A. M., Silva. D. G., Ferreira. S. L. C., Cerdà. V. (2015). A non-chromatographic automated system for antimony speciation in natural water exploiting multisyringe flow injection analysis coupled with online hydride generation – atomic fluorescence spectrometry. *Journal. Analytical Atomic Spectrometry*, 30,1133.

Rebelo. A., Pinto. E., Silva. M. V., Almeida. A. A. (2015). Chemical safety of children's play paints: Focus on selected heavy metals. *Microchemical Journal*, 118, 203-210.

Santana. F. A., Portugal. L. A., Serra. A. M., Ferrer. L., Cerdà. V., Ferreira. S. L. C. (2016). Development of a MSFIA system for sequential determination of antimony, arsenic and selenium using hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 156-157, 29-33.

Santos. W.P.C., Castro. J.T., Bezerra. M.A., Fernandes. A.P., Ferreira. S.L.C., Korn. M.G.A. (2009). Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. *Microchemical Journal*, 91, 153-158.

Semenova. N.V., Leal. L. O., Forteza. R., Cerdà. V. (2005). Antimony determination and speciation by multisyringe flow injection analysis with hydride generation-atomic fluorescence detection. *Analytical Chimica Acta*, 530, 113-120.

Shen. Z., Hou. D., Zhang. P., Wang. Y., Zhang. Y., Shi. P., O'Connor. D. (2018). Lead-based paint in children's toys sold on china's major online shopping platforms. *Environmental Pollution*, 241, 311-318.

Shiavo. D., Trevizan. L.C., Filho. E.R.P., Nóbrega. J.A. (2009). Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing. *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 544-548.

Silva. F. L. F., Duarte, T. A. O., Melo. L. S., Ribeiro. L. P. D., Gouveia. S. T., Lopes. G. S., Matos. W. O. (2016). Development of a wet digestion method for paints for the determination of metals and metalloids using inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*. 146, 188-194.

Silva Júnior. M. M., Portugal. L. A., Serra. A. M., Ferrer. L., Cerdà. V., Ferreira. S. L. C. (2017). On-line automated system for the determination of Sb(V), Sb(III), trimethyl antimony (V) and total antimony in soil employing multisyringe flow injection analysis coupled to HG-AFS. *Talanta*, 165, 502-507.

Song. Q., Li. J. (2015). A review on human health consequences of metals exposure to e-waste in china. *Environmental Pollution*, 196, 450-461.

Souza. S.O., Pereira. T. R. S., Ávila. D. V. L., Paixão. L. B., Soares. S. A. R., Queiroz. A. F. S., Pessoa. A. G. G., Korn. M. G. A., Maranhão. T. A., Araujo. R. G. O. (2019). Optimization of sample preparation procedures for evaluation of the mineral composition of fish feeds using ICP-based methods. *Food Chemistry*, 273, 106-114.

Thomas. R. (2008). Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners. 2nd edition. ISBN 978-1-4200-6786-6.

Turner. A., Filella. M. (2017). Field-portable-XRF reveals the ubiquity of antimony in plastic consumer products. *Science of the Total Environment*, 584-585, 982-989.

U. S. CPSC (Consumer Product Safety Commission). (2015). CPSC Staff Statement on the Toxicology Excellence for Risk Assessment Report, " Concentrations of Selected

Elements in Unfinished Wood and Other Natural Materials”. Disponível em :<<https://www.cpssc.gov/s3fpublic/pdfs/TERARReportASTMElements.pdf>> , acessado em 11 de Maio de 2017.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2005).

Van Engelen, J. G.M., Park, M.V.D.Z., Janssen, P.J.C.M., Oomen, A. G., Brandon, E. F. A., Bouma, K., Sips, A.J.A.M., Van Raaij., M.T.M. (2015). Chemicals in Toys: A general methodology for assessment of chemical safety of toys with a focus on elements. *National Institute for Public Health and the Environment (RIVM)*, 1-234.

Vakalova. T., Pogrebenkov. V., Vereshagin. V., Khabas. T., Revva. I. (2018). Optimising rational chemical analysis for quantitative determination of the composition of clay in soils. *Applied Clay Science*, 163, 153-163.

Voss. M., Nunes. M. A. G., Corazza. G., Flores. E. M. M., Muller. E. I., Dressler. V. L. (2017). A new approach to calibration and determination of selected trace elements in food contact polymers by LA-ICP-MS. *Talanta.*, 170, 488-495.

Weidenhame, J., Miller, J., Guinn, D., Pearson, J. (2011). Bioavailability of cadmium in inexpensive jewellery. *Environmental Health Perspective*, 119, 1029-1033.

Wiley. J., Sons. (2016). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. DOI: 10.1002/9780470027318.a5110.pub3.

Yilmaz, R. M. (2016). Educational magic toys developed with augmented reality technology for early childhood education. *Computers in Human Behavior*, 54, 240-248.

Zhao. D., Juhasz. A. L., Luo. J., Li. HB., Ma. L. Q. (2018). Metals in paints on chopsticks: Solubilization in simulated saliva, gastric, and food solutions and implication for human health. *Environmental Research*, 167, 299-306.

Zini. J., Ferreira. J. C., Carvalho. F. M. S., Bustillos. J. O. W. V., Scapin. M. A., Salvador. V. L. R., Abrão, A. (2009). Estudo de metais e de substâncias tóxicas em brinquedos. *Química Nova*, 32, 833-838.

Zou. Z., Deng. Y., Hu. J., Jiang. X., Hou. X. (2018). Recent trends in atomic fluorescence spectrometry towards miniaturized instrumentation-A review. *Analytical Chimica Acta*, 1019, 25-37.