

Ana Filipa Quintela Fernandes

A toxicidade de metais presentes em brinquedos para crianças até aos 24 meses

Universidade Fernando Pessoa
Faculdade Ciências da Saúde
Porto, 2012

Ana Filipa Quintela Fernandes

A toxicidade de metais presentes em brinquedos para crianças até aos 24 meses

Universidade Fernando Pessoa
Faculdade Ciências da Saúde
Porto, 2012

Ana Filipa Quintela Fernandes

A toxicidade de metais presentes em brinquedos para crianças até aos 24 meses

Assinatura do Autor

Ana Filipa Quintela Fernandes

Projecto de Graduação apresentado à
Universidade Fernando Pessoa como parte
dos requisitos para obtenção do grau de
Licenciado em Enfermagem

Porto, 2012

Sumário

O presente trabalho insere-se no âmbito do plano curricular do 4º ano da Licenciatura em Enfermagem da Universidade Fernando Pessoa, e o tema abordado é *A toxicidade de metais presentes em brinquedos para crianças até aos 24 meses*.

Os brinquedos e o brincar ocupam um lugar de destaque no equilíbrio de vários domínios de desenvolvimento, principalmente no desenvolvimento infantil. É então importante assegurar que o brinquedo não traduz qualquer tipo de ameaça para a criança.

Assim, delinearão-se os seguintes objectivos: Verificar e perceber de que modos os brinquedos representam perigo a nível de toxicidade; Identificar e quantificar alguns metais na amostra seleccionada e comparar com a legislação nacional; Perceber se existe alguma diferença de toxicidade entre brinquedos de uma grande superfície comercial e de uma “loja do Chinês”; Compreender a legislação nacional em relação à segurança dos brinquedos.

A metodologia utilizada está inserida numa abordagem quantitativa e transversal a uma amostra constituída por um grupo específico de brinquedos de uma superfície comercial e uma “loja do Chinês”. Foram analisados 7 brinquedos no total.

A determinação de dois metais de elevada toxicidade, cádmio e chumbo, foi realizada por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada em tampão acetato 0,10 M (pH 4,5), usando um eléctrodo de carbono vítreo revestido com filme de bismuto. A determinação das concentrações nas amostras foi efectuada pelo método de adição de padrão.

Abstract

This work is inserted in the 4th year of Bachelor in Nursing in Fernando Pessoa University, and the theme discussed is “Metal toxicity present in toys for children up to 24 months.

Play and toys occupy a prominent place in the balance of several developmental domains, particularly on child development. It's important to ensure that the toy doesn't reflect any kind of threat to the child.

So, it was established the following objectives: Understand and verify how the toys represent some danger in level of is toxicity; Identify and analyze some metals in the selected sample and compare with national legislation; Understand if there is any difference in toxicity between toys from a shopping center and a “Chinese store”; Understand the national legislation regarding the safety of toys.

The methodology is embedded in a transverse and quantitative approach of a specific group of toys from a shopping center and a “Chinese store”. Seven toys were analyzed in total.

The determination of two metals of high toxicity, cadmium and lead, was carried out by square wave anodic stripping voltammetry in 0,10 M acetate buffer (pH 4,5), using a glassy carbon electrode coated with a bismuth film. The determination of the concentrations in the samples was carried out by the standard addition method.

Agradecimentos

Agradeço...

... à Universidade Fernando Pessoa, pelo material e instalações que disponibilizou para que fosse possível realizar a investigação laboratorial;

... à Professora Doutora Fernanda Leal pela permanente orientação, ajuda e disponibilidade demonstrada ao longo da realização deste trabalho;

... a todas as pessoas que estiveram no meu lado durante esta etapa da minha vida;

... a toda a minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio e esforço, que fez com que tudo isto fosse possível.

Dedicatória

Para ti Avó:

... que mesmo sem a tua presença...

...Sinto a tua força e alegria

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO	- 14 -
II – FASE CONCEPTUAL	- 17 -
1. Definição do tema.....	- 17 -
2. Problema de investigação	- 18 -
3. Questões de investigação.....	- 19 -
4. Objectivos de investigação.....	- 19 -
5. Revisão bibliográfica	- 20 -
v.i – Estádios do desenvolvimento da criança	- 20 -
v.ii – Legislação Portuguesa sobre requisitos essenciais de segurança nos brinquedos. -	21 -
v.iii – Normas internacionais sobre segurança nos brinquedos.....	- 22 -
v.iv – Metais pesados.....	- 23 -
v.v – Migração de metais através dos brinquedos	- 25 -
v.vi – Método de determinação de metais: Voltametria de redissolução	- 26 -
III – FASE METODOLÓGICA	- 27 -
1. Metodologia.....	- 27 -
i.i – Tipo de Estudo	- 27 -
i.ii – População	- 28 -
i.iii – Amostra.....	- 28 -
i.iv – Instrumento de colheita de dados.....	- 30 -
i.iv.i. – Reagentes e Soluções.....	- 30 -
i.iv.ii – Instrumentação.....	- 31 -
i.iv.iii – Migração de metais dos brinquedos.....	- 31 -
i.iv.iv – Método de determinação de metais: Voltametria de redissolução	- 32 -
i.v – Tratamento e análise dos dados	- 33 -
IV – FASE EMPÍRICA	- 34 -
1. Apresentação e Análise dos Dados.....	- 34 -
2. Discussão dos Resultados.....	- 37 -

V – CONCLUSÃO - 39 -

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - 40 -

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Brinquedos da “Loja do Chinês”. A – Telemóvel; B - Roda; C - Chocalho maleável

Figura 2. Brinquedos da marca Chicco. D - Chaves mágica (+ 3 meses); E - Telemóvel hello baby (+ 6 meses).

Figura 3. Brinquedo da marca Happy Bear. F – Carros (+ 18 meses).

Figura 4. Brinquedo da marca Zippy. G – Caranguejo de corda (+ 18 meses).

Figura 5. Voltamogramas obtidos para uma das amostras do brinquedo D em tampão acetato 0,10 M (pH 4,5), após deposição de Bi 5 mg/L, (a) sem adição de padrão e (b) após adição de 40 µg/L de Pb. Parâmetros de deposição: tempo de deposição (t_d) = 300 s; potencial de deposição (E_d) = -1,0 V.

Figura 6. Curva de adição de padrão para a determinação de Pb numa das amostras do brinquedo D em tampão acetato 0,10 M (pH 4,5), após deposição de Bi 5 mg/L.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Limites de migração do elemento a partir dos materiais do brinquedo

Tabela 2. Valores de Pb (média \pm desvio padrão, n = 3) nos diferentes brinquedos

LISTA DE ABREVIATURAS

As - Arsénio

Ba - Bário

BFE - Eléctrodo de filme de bismuto (do inglês, *bismuth film electrode*)

Cd - Cádmio

CEN - Comité Europeu de Normalização

CENELEC – Comité Europeu de Normalização Electrotécnica

Cr – Crómio

Hg – Mercúrio

MFE - Eléctrodo de filme de mercúrio (do inglês, *mercury film electrode*)

Pb – Chumbo

Sb - Antimónio

Se - Selénio

I – INTRODUÇÃO

Crianças saudáveis levam a adultos saudáveis, sendo a saúde da criança um dos investimentos mais importantes a nível mundial. No desenvolvimento de políticas, legislação e regulamentação a saúde infantil deveria ser prioridade.

Os brinquedos e o brincar ocupam um lugar de destaque no equilíbrio de vários domínios de desenvolvimento, principalmente no desenvolvimento infantil. É então importante assegurar que o brinquedo não traduz qualquer tipo de ameaça para a criança.

As crianças são particularmente vulneráveis aos riscos resultantes do uso de brinquedos. É importante assegurar a segurança das crianças em relação a brinquedos que possam ser potencialmente perigosos, essencialmente a nível de contaminação por metais tóxicos presentes no plástico do brinquedo.

Segundo o Conselho da União Europeia (2008), a marca CE certifica que o brinquedo cumpre os requisitos essenciais de segurança, provando que foram realizados exames e ensaios para confirmar que o modelo não traduz qualquer tipo de dano para a saúde infantil (Regulamento (CE) n.º 765/2008).

O tema da toxicidade de metais em brinquedos surge devido ao papel que o enfermeiro desempenha no ensino aos pais sobre os brinquedos mais adequados à criança. Havendo cada vez mais dúvidas sobre a segurança de cada brinquedo, e se de facto estes não provocam qualquer tipo de dano à criança, surgiu esta necessidade de verificar se os brinquedos respeitam a legislação existente para os níveis de metais permitidos. É real que em muitos países já são retirados brinquedos do mercado por conterem metais não permitidos na legislação (Decreto de lei n.º 237/92, artigo 3.º) (Diário da República, 1992).

Surgiram então as seguintes questões de investigação:

- Será que os brinquedos existentes para esta faixa etária (até aos 24 meses) cumprem as normas impostas para a quantidade de metais permitidos?
- Quais os metais mais tóxicos existentes nos brinquedos estudados?
- O que diz a legislação nacional e internacional em relação à segurança dos brinquedos?
- Qual o método para analisar laboratorialmente os metais nos brinquedos?

Neste sentido, foram delineados cinco objectivos específicos:

- Verificar e perceber de que modo os brinquedos podem representar perigo a nível de toxicidade;
- Identificar e quantificar os metais nas amostras seleccionadas e comparar com legislação nacional;
- Perceber se existe alguma diferença de toxicidade entre brinquedos de uma grande superfície comercial e de uma “loja do Chinês”;
- Compreender a legislação nacional em relação à segurança dos brinquedos;

Para atingir os objectivos optou-se por um estudo quantitativo e transversal, em que os dados foram obtidos por análise laboratorial. A população definida para este estudo foi: brinquedos para crianças até aos 24 meses, existentes numa grande superfície comercial e numa “loja do Chinês”. Sendo a população extensa, o instrumento de colheita de dados foi aplicado a 4 brinquedos de 3 das marcas mais vendidas numa grande superfície comercial e 3 brinquedos numa “loja do Chinês”. Posteriormente realizou-se o tratamento estatístico dos resultados obtidos laboratorialmente.

O trabalho de investigação começou com uma fase conceptual, que contemplou uma revisão bibliográfica, e consistiu no aprofundamento dos conhecimentos relativos a este tema. Este momento foi bastante importante para a finalização e discussão do trabalho de investigação. Abordou-se inicialmente a toxicidade e os metais, passando para a problemática central, os brinquedos numa faixa etária específica de acordo com as fases

do desenvolvimento de Piaget, chegando até às normas e métodos usados para a análise do brinquedo laboratorialmente.

À fase conceptual seguiu-se uma fase metodológica que englobou a planificação do trabalho, definiu o método de colheita de dados e o tamanho da amostra, e uma fase empírica que correspondeu à análise estatística dos dados.

Por fim, seguiu-se a conclusão final de todo o trabalho realizado, que aborda reflexões sobre as questões mais pertinentes da investigação realizada, os principais resultados do estudo, assim como as limitações e mais-valias do mesmo e ainda recomendações para futuras investigações.

II – FASE CONCEPTUAL

Este capítulo de acordo com Fortin (2009, p. 19) “ (...) o investigador elabora conceitos, formula ideias e recolhe a documentação sobre um tema preciso, com vista a chegar a uma concepção clara do problema”.

São definidos os conceitos mais importantes sobre este tema, sendo primordial saber o conceito sobre toxicidade, e problemas que advém da ingestão elevada de alguns metais. Também são abordadas as diferentes faixas etárias de crianças e a sua relação com o problema de investigação, e a forma como se analisará os diferentes metais presentes nos brinquedos para esta faixa etária.

1. Definição do tema

Na opinião de Murcia et al. (2005) brincar é a actividade mais importante da infância e pode ser considerada a grande escola da vida. Na mesma linha de raciocínio, Ferland (2006) refere que o brincar funciona como um barómetro da saúde, isto é, se a criança estiver fraca, ansiosa, inquieta ou doente não terá tendência para brincar. Em contrapartida, se a criança investe energia na brincadeira e fica satisfeita, essa situação é um bom indicador de saúde física e mental. É por isso importante que os brinquedos não constituam qualquer tipo de perigo para a criança, aquando do seu uso.

O tema sobre a toxicidade de metais em brinquedos surge devido ao papel que o enfermeiro desempenha no ensino aos pais sobre os brinquedos mais adequados à criança. Havendo cada vez mais dúvidas sobre a segurança de cada brinquedo e se de facto estes não provocam qualquer tipo de dano à criança, surgiu esta necessidade de analisar se os brinquedos respeitavam a legislação existente para os níveis de metais permitidos.

Após vários ensinamentos clínicos relacionados com a área infantil, achou-se importante perceber de que forma o ensino aos pais sobre os brinquedos mais adequados para a criança numa faixa etária específica, estaria a ser feito de forma adequada. Após

pesquisa bibliográfica verificou-se que existem, ainda hoje, brinquedos que podem ser prejudiciais para a criança, sendo possível haver alguma toxicidade de certos metais no organismo da mesma. Em Portugal, tal como em outros países, existe uma legislação específica sobre a quantidade de metais legalmente aceites em cada brinquedo, e todos os fabricantes devem respeitar essa legislação (Decreto de lei n.º 237/92, 1992).

2. Problema de investigação

É uma responsabilidade conjunta entre o governo e as indústrias de brinquedos, proporcionar segurança para a criança no uso de qualquer brinquedo. As normas de segurança de um brinquedo destinam-se a reduzir os potenciais riscos de exposição para as crianças. Os elementos tóxicos que podem estar presentes em brinquedos são os metais pesados como o antimónio (Sb), arsénio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), crómio (Cr), mercúrio (Hg), etc, que se podem acumular no organismo e causar efeitos adversos. A norma europeia EN 71 (British Standard, 2006) que especifica os requisitos de segurança para os brinquedos, intitulando-se “Migration of certain elements”, define os limites legais para a migração de um elemento a partir de materiais dos brinquedos.

Sendo uma norma europeia, Portugal pertencendo à União Europeia segue como legislação o que se intitula nesta norma. Neste trabalho investigou-se a presença de dois metais pesados, o cádmio e o chumbo, em brinquedos de uma grande superfície comercial e de uma “loja do Chinês”, surgindo como problema de investigação se ambos respeitam as normas impostas por lei. Como cada vez mais em Portugal as “lojas do Chinês” são em maior número, o governo português deverá controlar se os brinquedos vendidos nestas superfícies respeitam os limites de metais pesados permitidos por lei.

3. Questões de investigação

De acordo com Fortin (2009, p. 53), uma questão de investigação é uma interrogação precisa, escrita no presente e que inclui o ou os conceitos em estudo. Ela indica claramente a direcção que se entende tomar, ou seja, descreve conceitos ou fenómenos, como nos estudos descritivos (...).

Surgiram então, as seguintes questões de investigação:

- Será que os brinquedos existentes para esta faixa etária (até aos 24 meses) cumprem as normas impostas para a quantidade de metais permitidos?
- Quais os metais mais tóxicos existentes nos brinquedos estudados?
- O que diz a legislação nacional e internacional em relação à segurança dos brinquedos?
- Qual o método para analisar laboratorialmente os metais nos brinquedos?

4. Objectivos de investigação

“Tendo sido formulado o problema, o investigador deve precisar a direcção que ele entende dar à investigação. Definindo os objectivos, é-se conduzido a precisar os conceitos que serão estudados, a população alvo e a informação que se deseja obter” (Fortin, 2009, p. 52).

Neste sentido, delineou-se cinco objectivos específicos:

- Verificar e perceber de que modo os brinquedos representam perigo a nível de toxicidade;
- Identificar e quantificar os metais na amostra seleccionada e comparar com a legislação nacional;

- Perceber se existe alguma diferença de toxicidade, entre brinquedos de uma grande superfície comercial e de uma “loja do Chinês”;
- Compreender a legislação nacional em relação à segurança dos brinquedos;

5. Revisão bibliográfica

Segundo Fortin (2009, p. 51), a revisão da literatura é essencial para conhecer o estado actual dos conhecimentos sobre o assunto. A revisão da literatura permite também determinar os conceitos ou a teoria que servirão para elaborar o quadro de referência.

v.i – Estádios do desenvolvimento da criança

Segundo Piaget (1986) o desenvolvimento cognitivo compreende quatro estádios: Estádio sensório-motor (até aos 18/24 meses); Estádio pré-operatório (dos 2 aos 7 anos); Estádio das operações concretas (dos 7 aos 11/12 anos); Estádio das operações formais (dos 11/12 aos 15/16 anos).

Para seleccionar a faixa etária de brinquedos para a investigação é importante compreender os diferentes estádios do desenvolvimento, para optar por aquele em que a criança mais coloca o brinquedo em contacto com a sua mucosa oral.

Os estádios diferem em formas de pensamento, devendo a criança ultrapassar cada um deles segundo uma sequência regular. Segundo Piaget (1986), o primeiro estádio denomina-se sensório-motor (até aos 18/24 meses), baseando-se numa interacção com o meio através dos sentidos. Na ausência da linguagem a criança fica limitada ao que vê e ao que pode sentir. A visão e o tacto são fundamentais neste estádio, pois é através deles que a criança aprende um conceito fundamental: a permanência e conhecimento do objecto.

Para este trabalho em conformidade com os diferentes estádios optou-se por seleccionar brinquedos para a faixa etária até aos 24 meses, que assim estariam em

contacto com a mucosa oral.

v.ii – Legislação Portuguesa sobre requisitos essenciais de segurança nos brinquedos

O brinquedo, quando utilizado para o fim a que se destina, não pode ser susceptível de pôr em perigo a saúde e segurança do utilizador ou de terceiros, devendo durante todo o período de utilização obedecer aos requisitos essenciais de segurança (Decreto de lei n.º 237/92, artigo 3.º) (Diário da República, 1992).

Segundo o Comité Europeu de Normalização (CEN) e Comité Europeu de Normalização Electrotécnica (CENELEC), em todas as comunidades europeias os brinquedos comercializados têm de ter inscrito a marca CE, que prova a creditação do brinquedo, satisfazendo os requisitos essenciais de segurança. Sendo assim, o grau de risco de um brinquedo segundo o Anexo II (Nº 1 do artigo 3º) (requisitos essenciais de segurança) do decreto de lei nº 237/92 (Diário da República, 1992) deve ser proporcional à capacidade dos utilizadores ou das pessoas que vigiam, essencialmente se forem brinquedos para idade inferior aos 36 meses.

Os brinquedos para a faixa etária de crianças com menos de 36 meses devem ter dimensões que evitem a ingestão e inalação. O brinquedo deve compreender as seguintes características físicas e mecânicas:

- Devem conter resistência mecânica e estabilidade para resistir a diferentes pressões;
- Arestas, saliências, cabos e cordas devem ser concebidos de modo a reduzir os riscos de danos físicos;
- Os brinquedos não devem causar qualquer risco de estrangulamento ou asfixia;
- Os brinquedos para os quais se possa entrar, devem possuir uma saída de fácil acesso;
- A temperatura máxima de qualquer das superfícies do brinquedo não deve ser susceptível de provocar queimaduras por contacto;

- Os líquidos, vapores e gases contidos nos brinquedos não podem atingir temperaturas ou pressões, onde a sua libertação possa causar queimaduras;
- Os brinquedos não devem constituir elementos inflamáveis (Anexo II do artigo nº1 e 3 do decreto de lei nº 237/92);

Para esta investigação é importante saber qual a legislação imposta para as propriedades químicas dos brinquedos, para assim comparar os metais encontrados nos brinquedos e a sua quantidade, com a legislação nacional.

No anexo II do decreto de lei nº 237/92, no ponto 3 referente às propriedades químicas estabelece-se um número de valores permitidos para cada metal, em relação à sua biodisponibilidade. Ou seja, a biodisponibilidade resultante da utilização de um brinquedo não deve ultrapassar por dia:

- 0,2 µg para o antimónio;
- 0,1 µg para o arsénio;
- 25,0 µg para o bário;
- 0,6 µg para o cádmio;
- 0,3 µg para o crómio;
- 0,7 µg para o chumbo;
- 0,5 µg para o mercúrio;
- 5,0 µg para o selénio.

v.iii – Normas internacionais sobre segurança nos brinquedos

Em 2006 foi criada uma directiva no Parlamento Europeu estabelecendo uma norma de segurança dos brinquedos, intitulado-se EN 71 “Safety of Toys “, sendo dividida em 3 partes diferentes. Para este trabalho utilizou-se a norma “EN71 Safety of Toys - Part 3: Migration of certain elements” (British Standard, 2006). Esta norma foi aprovada pela CEN em 1994 e actualizada em 2000. Esta norma é seguida pelos países membros da CEN tais como Áustria, Bélgica, República Checa, Dinamarca, Finlândia, França,

Alemanha, Grécia, Islândia, Irlanda, Itália, Luxemburgo, Holanda, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Inglaterra. Os níveis de metais desta norma, que são apresentados na Tabela 1, são baseados na biodisponibilidade resultante da utilização de brinquedos, como referido no ponto 3 do anexo II do decreto de lei nº 237/92.

Tabela 1. Limites de migração do elemento a partir dos materiais do brinquedo

Elemento		Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
Valor máximo migratório de um elemento em mg/kg de material de brinquedo	Valor de qualquer brinquedo excepto para: - modelagem de argila	60	25	1000	75	60	90	60	500
	Modelagem de argila	60	25	250	50	25	90	25	500

v.iv – Metais pesados

Os metais são constituintes naturais da crosta terrestre. Por norma encontram-se na forma inorgânica, sendo, no entanto, possível a sua combinação com compostos orgânicos. A exposição ambiental do ser humano, e dos ecossistemas em geral, resulta de fenómenos naturais como a actividade vulcânica, erosão e bioacumulação, e de alguns fenómenos antropogénicos como a combustão fósil, incineração e indústria mineira (Caussy et al., 2003).

Os metais entram no organismo humano principalmente através da inalação – ar/poeiras, e da ingestão – alimentos/água (Caussy et al., 2003). Ao nível dos pulmões

ou do tracto gastrointestinal, uma fracção do metal é absorvido e o restante é excretado (Burger et al., 2003; Caussy et al., 2003), dependendo sempre da natureza do metal em questão.

O cálcio, o magnésio, o potássio e o sódio, são metais indispensáveis ao nosso organismo e necessários em grandes quantidades. Outros, como o cobalto, o cobre, o crómio, o ferro, o manganês, o molibdénio, o selénio e o zinco, são também considerados essenciais para a saúde humana, mas apenas em quantidades vestigiais (World Health Organization, 1996). Metais como o cádmio, o chumbo e o mercúrio, são muito tóxicos e até à data não têm função conhecida no organismo humano (Caussy et al., 2003; Yokel et al., 2006).

A toxicidade dos metais pesados depende consideravelmente da forma química do elemento. As formas quase totalmente insolúveis passam através do corpo humano sem causar danos graves. As formas mais devastadoras dos metais são aquelas que causam doenças imediatas ou a morte, já que o tratamento não pode exercer os seus efeitos em tempo tão curto, podendo passar através do sangue, para o cérebro (Silva, 2005). Não são determinadas com clareza as causas, mas é bem conhecida a relação de agentes como metais pesados, certos pesticidas e poluentes orgânicos persistentes com danos neurológicos em crianças, variando desde o défice de atenção e hiperactividade até o autismo (Mello da Silva et al., 2005).

O cádmio é um elemento vestigial cuja concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,20 ppm. A maior parte do cádmio utilizado na indústria foi produzido nos últimos 20 anos (Alloway et al., 1990). É um elemento com vários usos como em fungicidas, baterias, tratamento da borracha, etc. (Moore e Ramamoorthy, 1984).

O cádmio é tóxico quando ingerido ou inalado, pois pode ser depositado e acumulado em vários tecidos do corpo. A principal causa da toxicidade pelo cádmio parece estar relacionada com a sua combinação com grupos tiólicos de enzimas e proteínas, que provoca alterações no metabolismo. Além disso, pode provocar doenças cardiovasculares, hipertensão, irritação gastrointestinal, anemia, diminuição óssea,

prejudicar a capacidade excretora dos rins e causar atraso do desenvolvimento mental da criança (Marreto, 2010).

O chumbo é um elemento tóxico e é um dos metais mais utilizados à escala industrial como na indústria extractiva, petrolífera, de tintas e corantes, de cerâmica, etc. Encontra-se intensamente no meio em que o homem vive e a população urbana defronta-se com este problema. A ingestão de alimentos sólidos e líquidos contaminados ou outros materiais são uma importante fonte de toxicidade (Larini, 1987). A exposição ao chumbo ocorre principalmente por via oral, com alguma contribuição por inalação, enquanto que a exposição ocupacional é principalmente por inalação com alguma contribuição pela ingestão oral. Após entrar no corpo, o chumbo “pode viajar ao longo de vários caminhos” dependendo da sua origem e da sua biodisponibilidade. A fracção de chumbo que é absorvida depende principalmente da sua forma física e química.

O chumbo interfere nas funções celulares, principalmente através da formação de complexos. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados críticos para o chumbo, devido à desmielinização e à degeneração dos axónios, que leva a alterações das funções psicomotoras e neuromusculares, tendo como efeitos irritabilidade, cefaléia, e anemia sideroblástica (Bánfalvi, 2011). A encefalopatia é um dos mais sérios desvios tóxicos induzidos pelo chumbo em crianças e adultos. Além da ausência de um limite preciso, a toxicidade do chumbo na infância pode ter efeitos permanentes, tais como menor quociente de inteligência e deficiência cognitiva (Moreira et al., 2004).

v.v – Migração de metais através dos brinquedos

Segundo a norma EN 71 “Safety of toys” (British Standard, 2006), para analisar a quantidade de metal existente em cada brinquedo é necessário efectuar a migração destes metais através de uma solução aquosa. No presente trabalho, a migração dos brinquedos seleccionados para amostra foi efectuada segundo esta norma europeia.

v.vi – Método de determinação de metais: Voltametria de redissolução

A voltametria de redissolução, que combina uma etapa de pré-concentração com uma etapa de medição electroquímica dos analitos acumulados, é uma ferramenta poderosa para a monitorização de metais vestigiais em diversas amostras (Economou, 2005; Wang, 2006).

A voltametria tem usado como suporte à técnica eléctrodos de filme de mercúrio (MFEs), preparados pelo revestimento de um material apropriado (como o carbono vítreo, fibra de carbono, pasta de carbono, entre outros) com um filme de mercúrio metálico. Em 2000 é proposto o eléctrodo de filme de bismuto (BFE), como uma alternativa aos MFEs (Wang et al., 2000).

Os BFEs são preparados pela deposição de um filme de bismuto, em vez de mercúrio, num material apropriado. A vantagem do bismuto é a formação de amálgamas com metais pesados, que são análogas às amálgamas que o mercúrio forma, tendo também uma insensibilidade ao oxigénio dissolvido, permitindo uma larga janela de potencial para a análise (Jia et al., 2008). No entanto, a vantagem mais significativa dos BFEs é que a toxicidade do bismuto é negligenciável, ao contrário da extrema toxicidade do mercúrio usado na preparação dos MFEs.

III – FASE METODOLÓGICA

Segundo Fortin (2009, p. 53) “ É no decurso da fase metodológica que o investigador determina a sua maneira de proceder para obter as respostas às questões de investigação ou verificar hipóteses”. (...) “Após ter estabelecido a maneira de proceder, o investigador define a população em estudo, determina o tamanho da amostra e precisa os métodos de colheita de dados.”

1. Metodologia

i.i – Tipo de Estudo

O “tipo de estudo” descreve a estrutura utilizada, segundo a questão de investigação, visa descrever variáveis ou grupos de sujeitos.

O tipo de estudo que mais se adequa para esta investigação será o estudo quantitativo e transversal.

Para Fortin (2009, p. 22) “O método de investigação quantitativo é um processo sistemático de colheita de dados observáveis e quantificáveis. É baseado na observação de factos objectivos, de acontecimentos e de fenómenos que existem independentemente do investigador” .

O presente estudo é transversal, porque o instrumento de colheita de dados é aplicado num só momento. Serve para medir a frequência de um “acontecimento” num dado momento. Neste trabalho analisou-se o brinquedo laboratorialmente, apenas num momento, para uma faixa etária.

Todo o trabalho foi efectuado pelo próprio (Ana Filipa Quintela Fernandes), no laboratório de Investigação em Química do CEBIMED (Centro de Investigação em Biomedicina) da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade Fernando Pessoa, sob orientação da Prof. Doutora Fernanda Leal.

i.ii – População

Recorrendo ao mesmo autor, define-se população “conjunto de elementos (indivíduos, espécies, processos) que têm características comuns. O que visa obter é que todos os elementos apresentem as mesmas características” (Fortin, 2009, p. 311).

Neste estudo a população é um grupo de brinquedos específicos para uma faixa etária (brinquedos até aos 24 meses), pertencente a uma grande superfície comercial “Continente” e uma “loja do Chinês”, ambos na região do Porto.

i.iii – Amostra

Segundo Fortin (2009, p. 312) “A amostra é a fracção de uma população sobre a qual se faz o estudo. (...) certas características conhecidas da população devem estar presentes em todos os elementos da amostra.” Também para o mesmo autor “A representatividade é a qualidade essencial de uma amostra. (...) que, devido às suas características, pode substituir o conjunto da população alvo.”

Para este estudo foram seleccionados 7 brinquedos pertencentes à faixa etária até aos 24 meses: 4 brinquedos de cada uma de três marcas diferentes (Chicco®, Happy Bear® e Zippy®) à venda na superfície comercial “Continente”, e 3 brinquedos à venda numa “Loja do Chinês”, ambos na região do Porto. Nas Figuras 1-4 estão fotografias dos brinquedos seleccionados para análise.



Figura 1. Brinquedos da “Loja do Chinês”. A – Telemóvel; B - Roda; C - Chocalho maleável



Figura 2. Brinquedos da marca Chicco. D - Chaves mágica (+ 3 meses); E - Telemóvel hello baby (+ 6 meses).



Figura 3. Brinquedo da marca Happy Bear. F – Carros (+ 18 meses).



Figura 4. Brinquedo da marca Zippy. G – Caranguejo de corda (+ 18 meses).

i.iv – Instrumento de colheita de dados

Para o momento de colheita de dados, optou-se por utilizar as medidas fisiológicas, ou seja, segundo Fortin (2009, p. 370) “ As medidas fisiológicas consistem em recolher dados biofísicos com a ajuda de instrumentos ou aparelhos medicinais ou de laboratório”.

Neste estudo os dados irão ser colhidos laboratorialmente através da migração dos metais dos brinquedos seleccionados, sendo analisados por voltametria de redissolução com eléctrodo de filme bismuto.

i.iv.i. – Reagentes e Soluções

Na preparação de todas as soluções foram utilizados reagentes de qualidade p.a. ou semelhante e água purificada por sistema Milli Q (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Todo o material usado foi previamente descontaminado por imersão num banho de ácido nítrico 2 M e lavado abundantemente com água desionizada. As soluções de ácido nítrico 2 e 6 M foram preparadas por diluição apropriada de uma solução de ácido nítrico concentrado (Panreac). As soluções de ácido clorídrico 0,1 e 2 M foram preparadas por diluição apropriada de uma solução de ácido clorídrico concentrado (Panreac).

O tampão acetato 0,10 M (pH 4,5) foi preparado pela adição de 9 mL de ácido acético concentrado (Sigma Aldrich), 8,203 g de acetato de sódio (Fluka) e água ultrapura, de modo a perfazer o volume de 1 L.

As soluções de Bi, Cd e Pb foram preparadas por diluição apropriada de uma solução 1000 mg/L (Fluka) em tampão acetato 0,10 M (pH 4,5).

i.iv.ii – Instrumentação

As determinações voltamétricas foram efetuadas num potencióstato Ecochimie/Autolab modelo μ Autolab Type III, ao qual foi acoplado um *stand* da Metrohm 663 VA. O potencióstato foi controlado por um computador com um software GPES 4.9. O eléctrodo de trabalho, onde foi depositado o filme de Bi era de carbono vítreo com um diâmetro de disco de 2 mm. Como eléctrodo de referência utilizou-se um eléctrodo de AgCl/Ag (KCl, 3,0 M) e o eléctrodo auxiliar foi de carbono vítreo. Durante as etapas de deposição as soluções foram agitadas com uma haste rotativa de politetrafluoretileno (PTFE) a 2500 rpm. A purga das soluções foi realizada por um tubo que libertava azoto livre de oxigénio.

i.iv.iii – Migração de metais dos brinquedos

Segundo a norma europeia EN 71 (British Standard, 2006) deve-se “ Proteger a mistura da luz, mantê-la a uma temperatura de 37 ± 2 °C e agitar continuamente durante 1 hora, deixando depois repousar mais 1 hora a uma temperatura também de 37 ± 2 °C.”

Para proceder à migração do metal no brinquedo cerca de 0,5 g de amostra de brinquedo foi então cortada em diferentes partes e colocada em 5 mL de ácido clorídrico 0,1 M nas condições referidas acima. Quando necessário, ajustou-se o pH da solução entre 1-1,5, usando ácido clorídrico 2 M.

Posteriormente diluiu-se a solução com tampão acetato 0,10 M (pH 4,5) num balão volumétrico de 50 mL, para ser analisada a quantidade de metal existente através de

voltametria de redissolução anódica de onda quadrada com eléctrodo de carbono vítreo revestido com filme bismuto.

i.iv.iv – Método de determinação de metais: Voltametria de redissolução

No início de cada dia o eléctrodo de trabalho foi polido manualmente por fricção da sua superfície com óxido de alumínio (Buehler 40-6603-030-016), tendo o material residual sido removido por passagem abundante de água desionizada. Realizou-se uma limpeza electroquímica com tampão acetato 0,10 M (pH 4,5) por meio da aplicação de um potencial de condicionamento (E_c) de 1,8 V durante 600 s (t_c) (para que todos os resíduos adsorvidos e/ou depositados na superfície do eléctrodo fossem removidos através da sua oxidação).

As determinações voltamétricas foram efectuadas pipetando 40 mL de solução numa célula voltamétrica. A formação do filme de Bi foi realizada *ex situ* com Bi em tampão acetato 0,10 M (pH 4,5), aplicando um potencial de deposição (E_d) de -1,4 V durante 90 s (t_d), sendo a solução purgada durante 180 s com azoto livre de oxigénio (parâmetros previamente optimizados) (Leal et al., 2009; Leal et al., 2012). Para a remoção do filme de Bi fez-se um varrimento anódico entre -1 e 1 V em tampão acetato 0,10 M (pH 4,5), após um t_r de 10 s.

As determinações foram efectuadas em triplicado por voltametria de redissolução anódica, fazendo um varrimento de potencial após um tempo de equilíbrio (t_e) de 10 s. Os parâmetros de varrimento utilizados (previamente optimizados) (Leal et al., 2009; Leal et al., 2012) foram voltametria de onda quadrada, frequência de 10 Hz, amplitude 0,05 V e degrau de variação de potencial de 0,025 V.

No final de cada dia procedeu-se à limpeza química por imersão do eléctrodo de trabalho numa solução de ácido nítrico 6 M durante 120 s.

i.v – Tratamento e análise dos dados

Segundo Fortin (2009) o tratamento e análise dos dados é um método de estudo, de padrão e de consignação de dados, tendendo à recolha de informações sobre várias variáveis do estudo.

Para a determinação dos valores de metal existentes em cada brinquedo, retirou-se três amostras de cada, e como já mencionado anteriormente, realizou-se a avaliação dos mesmos através do método de voltametria de redissolução anódica com eléctrodo de filme de bismuto. Para isso, procedeu-se a várias adições de 10 µg/L de metal nas diferentes amostras de cada brinquedo, obtendo-se assim uma curva de adição de padrão em cada amostra.

Com os valores de declive (m) e ordenada na origem (b) da curva de adição de padrão, determinou-se os valores de metal nas amostras em µg/L através da seguinte equação:

$$[\text{Metal}] (\mu\text{g/L}) = \frac{\text{m (declive)}}{\text{b (ordenada na origem)}}$$

Para determinar a quantidade de metal em µg/dia migradas por cada amostra de cada brinquedo, foi utilizada a seguinte equação, onde V é o volume de solução usado:

$$[\text{Metal}] (\mu\text{g/dia}) = \frac{[\text{Metal}] (\mu\text{g/L}) \times V (\text{L})}{5}$$

5

Para conversão dos valores obtidos para mg/kg, foi dividido o valor de metal em µg/dia pela massa (M) de cada amostra. Sendo assim, os valores em mg/kg podem ser comparados com os existentes na norma EN 71 “Safety of Toys – migration of certain elements” (British Standard, 2006).

$$[\text{Metal}] (\text{mg/kg}) = \frac{[\text{Metal}] (\mu\text{g/dia})}{M (\text{g})}$$

IV – FASE EMPÍRICA

Segundo Fortin (2009, p. 56) “A fase empírica corresponde à colheita dos dados no terreno, à sua organização e à sua análise estatística.” (...)“Uma vez os resultados de investigação apresentados, as etapas seguintes consistem em interpretá-los reportando-se ao quadro teórico ou conceptual e em comunicá-los.”

1. Apresentação e Análise dos Dados

Segundo Fortin (2009, p.472) “A apresentação, a análise e a interpretação dos resultados de uma investigação são etapas distintas no processo de investigação. Na apresentação dos resultados, o investigador dá conta da análise estatística dos dados, realizada por meio de diferentes testes.”

Os dados analisados por voltametria são apresentados num voltamograma. No voltamograma podemos visualizar a intensidade corrente i (A) e o potencial de deposição E (V).

Foram obtidos voltamogramas para todas as amostras de todos os brinquedos, estando representado como exemplo (Figura 5), apenas os voltamogramas representativos de uma das amostras do brinquedo “Chaves mágica” da marca Chicco® (brinquedo D), sem e após a adição de 40 $\mu\text{g/L}$ de chumbo. Em todos os voltamogramas sem adição de padrão não foi obtido nenhum pico para cádmio, revelando que o cádmio existente em todos os brinquedos estará abaixo do limite de detecção da técnica. Sendo assim, as adições de padrão só foram efectuadas para chumbo.

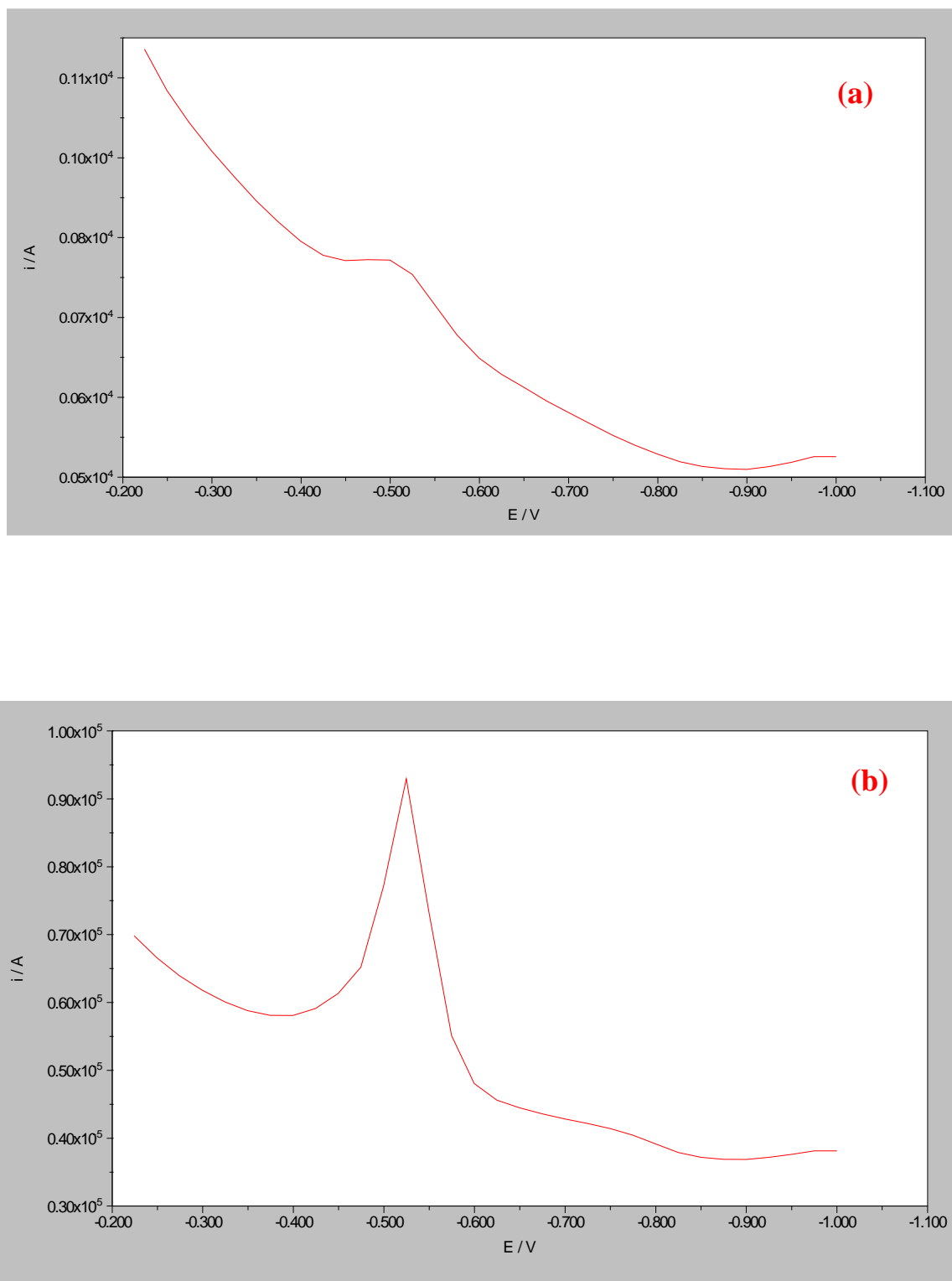


Figura 5. Voltamogramas obtidos para uma das amostras do brinquedo D em tampão acetato 0,10 M (pH 4,5), após deposição de Bi 5 mg/L, (a) sem adição e (b) após adição de 40 μ g/L de Pb. Parâmetros de deposição: tempo de deposição (t_d) = 300s; potencial de deposição (E_d) = -1,0 V.

Verificou-se que o pico do chumbo (sem e com adição de padrão) encontra-se a aproximadamente $-0,55$ V. Verificou-se também que o valor da intensidade de corrente i aumentou significativamente após as adições de chumbo.

Os valores de intensidade corrente i sem adição e com as respectivas adições de padrão foram usados para a determinação de curvas de adição padrão. O método de adição de padrão permite determinar os níveis de chumbo através da adição do mesmo à amostra em estudo, quando os valores da mesma não são elevados, com um valor de precisão maior. No gráfico abaixo (Figura 6) estão representados os cinco pontos utilizados para a obtenção da curva de adição de padrão ($y = 9,92 \times 10^{-8}x + 1,90 \times 10^{-7}$). Visualiza-se os quatro pontos correspondentes às adições de padrão e o primeiro ponto correspondente ao valor inicial da amostra sem adição de padrão.

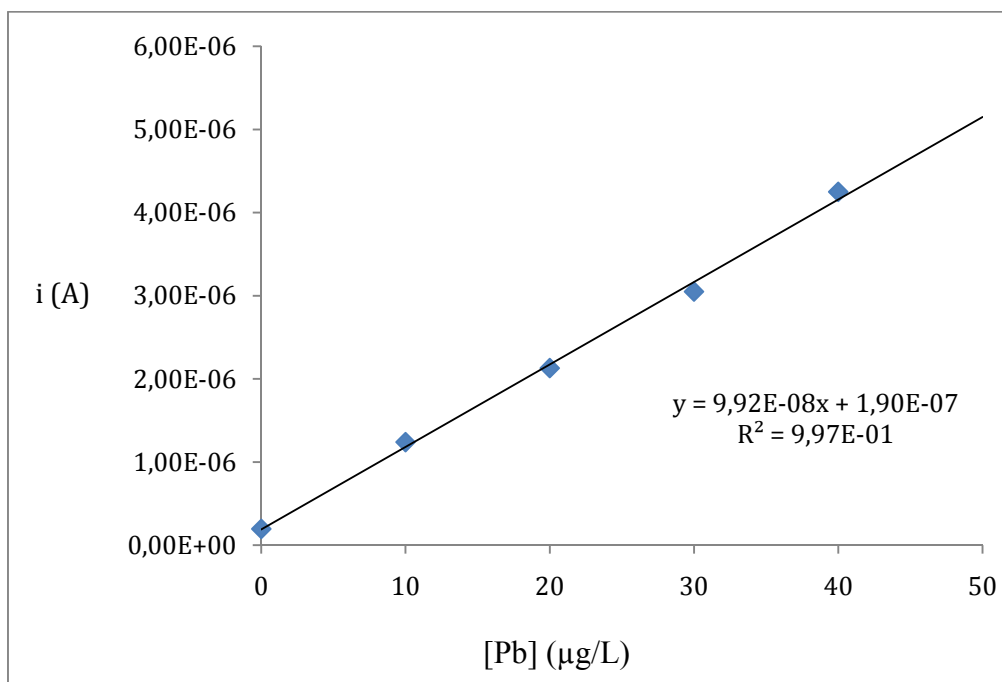


Figura 6. Curva de adição de padrão para a determinação de Pb numa das amostras do brinquedo D em tampão acetato $0,10$ M (pH $4,5$), após deposição de Bi 5 mg/L.

2. Discussão dos Resultados

Para apresentação e sistematização dos resultados obtidos elaborou-se uma tabela (Tabela 2), representativa dos diferentes valores de chumbo presentes em cada um dos 7 brinquedos. Na última coluna da tabela é possível visualizar os valores de chumbo em mg/kg.

Tabela 2. Valores de Pb (média \pm desvio padrão, n = 3) nos diferentes brinquedos

Brinquedo	Pb ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/dia}$)	Pb (mg/kg)
A (“Loja do Chinês”)	2,45 \pm 0,48	0,0245 \pm 0,0048	0,174 \pm 0,041
B (“Loja do Chinês”)	2,18 \pm 0,11	0,0218 \pm 0,0011	0,195 \pm 0,008
C (“Loja do Chinês”)	2,85 \pm 0,17	0,0285 \pm 0,0017	0,268 \pm 0,029
<i>Média (A, B, C)</i> (“Loja do Chinês”)	2,49 \pm 0,34	0,0249 \pm 0,0034	0,212 \pm 0,049
D (Chicco)	1,32 \pm 0,08	0,0132 \pm 0,0008	0,120 \pm 0,007
E (Chicco)	1,70 \pm 0,28	0,0170 \pm 0,0028	0,160 \pm 0,033
<i>Média (D, E)</i> (Chicco)	1,51 \pm 0,27	0,0151 \pm 0,0027	0,140 \pm 0,028
F (Happy Bear)	4,21 \pm 0,14	0,0421 \pm 0,0014	0,409 \pm 0,012
G (Zippy)	3,02 \pm 0,11	0,0302 \pm 0,0011	0,292 \pm 0,021

As concentrações de metal obtidas em $\mu\text{g/dia}$ nos brinquedos da “Loja do Chinês” A, B e C (0,0249 \pm 0,0034 $\mu\text{g/dia}$) estão muito abaixo dos valores limites de chumbo segundo o decreto de lei referido na literatura (0,7 $\mu\text{g/dia}$) (Diário da República, 1992). Relativamente ao valor de chumbo em mg/kg, verificou-se também estar muito abaixo do valor limite de 90 mg/kg definido na norma “EN 71: Safety of toys” (British Standard, 2006).

Os valores dos brinquedos D e E referentes à marca Chicco®, são os mais baixos determinados neste estudo, sendo que respeitam ambos a legislação existente, quer em $\mu\text{g}/\text{dia}$ ($0,0151 \pm 0,0027$) quer em mg/kg ($0,140 \pm 0,028$).

A marca Happy Bear® apresenta os valores de chumbo mais altos, quer em $\mu\text{g}/\text{dia}$ ($0,0421 \pm 0,0014$), quer em mg/kg ($0,409 \pm 0,012$), respeitando mesmo assim a legislação existente.

Por fim, o brinquedo G representativo da marca Zippy® com um valor de chumbo de $0,0302 \pm 0,0011 \mu\text{g}/\text{dia}$, respeita igualmente a legislação, tal como o seu valor de $0,292 \pm 0,021 \text{mg}/\text{kg}$ está dentro do limite permitido na norma europeia.

Conclui-se desta investigação que tanto os brinquedos da “loja do Chinês”, como também as marcas vendidas em grandes superfícies comerciais, respeitam a legislação, apesar de se verificar que de todos os brinquedos, a marca Happy Bear® é a que contém maiores valores de chumbo.

No início deste trabalho foram elaboradas várias questões de investigação, que se esperaria encontrar resposta ao longo do mesmo. A questão primordial seria se os brinquedos seleccionados para estudo respeitariam a legislação existente. Como já foi referido todos os brinquedos analisados encontravam-se dentro dos parâmetros legais. Mesmo os brinquedos que se destacaram com valores significativamente superiores, respeitam quer a legislação nacional quer a europeia.

V – CONCLUSÃO

O tema da toxicidade de metais em brinquedos surge devido ao papel que o enfermeiro desempenha no ensino aos pais sobre os brinquedos mais adequados à criança.

O chumbo é um elemento tóxico e é um dos metais mais utilizados à escala industrial. A exposição ao mesmo ocorre principalmente por via oral, com alguma contribuição por inalação, enquanto que a exposição ocupacional é principalmente por inalação com alguma contribuição pela ingestão oral.

O trabalho desenvolvido permitiu analisar os valores de chumbo presentes em brinquedos de diferentes marcas vendidas numa grande superfície comercial e de uma “loja do Chinês”, através do método de voltametria de redissolução. Segundo a norma “EN71: Safety of Toys” (British Standard, 2006), o brinquedo cumpre os requisitos essenciais de segurança se o valor de chumbo não for superior a 90 mg/kg. Como se observou, todos os brinquedos analisados respeitaram os limites impostos por lei.

Conclui-se que não existe qualquer diferença respeitante às normas em qualquer um dos brinquedos. Apesar de o brinquedo com maior valor de chumbo ser da marca Happy Bear®, todos respeitam a legislação.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adriano, D.C. (1986). *Trace elements in the terrestrial environment*. New York: Springer-Verlag.

Alloway, B. et al. (1990). *Heavy metals in soils*. John Willey, New York

Bánfalvi, G. (2011). *Cellular Effects of Heavy Metals*. New York, Springer.

British Standard BS EN 71-3:1995, BS 5665-3: 1995. (2006). *Safety of Toys – Part 3 Migration of certain elements*. British Standards Institution (BSI).

Burger, J. et al. (2003). Methodologies to examine the importance of host factors in bioavailability of metals. *In: Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 56, pp. 2031.

Caussy, D. et al. (2003). Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability and risk. *In: Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 56, pp. 32-44.

Conselho da União Europeia. (2008). *Regulamento (CE) n.º 765/2008*.

Diário da República-1 SÉRIE- A. (1992). *Decreto de lei n.º 237/92, artigo 2º e 3º*.

Dias, A. R. et al. (1996). *Química – princípios da estrutura e da reactividade*. Universidade Aberta, (S.L.).

Economou, A. (2005). Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. *In: Trends Anal. Chem.*, 24, 4, pp. 334-340.

Economou, A. et al. (2007). On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/ sequential injections system. *Talanta*, 71, pp.758-765.

Egreja Filho, F. B. (1993). *Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano*. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

Ferland, F. (2006). *Vamos brincar? Na infância e ao longo de toda a vida*. Climepsi Editores, Lisboa.

Fortin, M. (2009). *Fundamentos e etapas do processo de investigação*. Lusodidacta.

Jia, J. et al. (2008). Properties of poly (sodium 4- styrenesulfonate) -Ionic liquid composite film and its application in the determination of trace metals combined with bismuth film electrode. *In: Electroanalysis*, 20 (5), pp. 542-549

Larini, L. (1993). *Toxicologia*. Editora Manole, segunda edição.

Leal, F. et al. (2009). Importância da especificação de metais na avaliação do seu impacto na saúde humana – desenvolvimento de metodologias voltamétricas com eléctrodos de filme bismuto. *Revista da Faculdade de Ciências da Saúde*, 6, pp. 220-230. Porto, Edições Universidade Fernando Pessoa.

Leal, F. et al. (2012). Especificação de Cobre e Zinco em urina – Importância dos metais em Doenças Neurodegenerativas. *Quim. Nova*, 35 (10), pp. 1985-1990.

Marreto, P. D. (2010). Determinação simultânea de ions metálicos utilizando voltametria de redissolução anódica e métodos de calibração multivariada. [Em linha] Disponível em <http://www.btdt.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado/tde_arquivos/18/TDE-2012-05-31T174654Z-4474/Publico/4374.pdf> [Consultado em 18/10/2012].

Mello da Silva, C. A. et al. (2005). Riscos químicos ambientais à saúde da criança. *Jornal de pediatria*, artigo de revisão 0021- 7557/05/81-05- Supl/S205. [Em Linha] Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/jped/v81n5s0/v81n5Sa11.pdf>> [Consultado em 18/10/2012].

Moore, J. e Ramamoorthy, S. (1984). *Heavy Metals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment*. Springer-Verlag, Berlin.

Moreira, F. R. et al. (2004). Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panam Salud Publica*. 2004;15(2): 119–29.[Em linha]. Disponível em <<http://www.scielosp.org/pdf/rpsp/v15n2/20821.pdf>> [Consultado em 18/10/2012].

Murcia, J. et al. (2005). *Aprendizagem através do jogo*. Artmed, Porto Alegre.

Piaget, J. (1986). *A imagem mental na criança*. Livraria Civilização, Porto.

Pisal, A. (2009). Determination of Hexavalent Chromium in Toys by using UV/Vis Spectrometry. (S. L.). *Perkin Elmer*.

Rogéria, P. et al. (2000). Avaliação do cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (ZN) em solos, plantas e cabelos humanos. [Em linha]. [Consultado em 12/09/2011].

Silva, F. (2005). *Avaliação de processos de absorção de metais pesados: Um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos*. Niterói.

Spiegel, M. et al. (1993). *Estatística*. Makron Books.

Wang, J. et al. (2000). Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. *In: Anal. Chem.*, 72, pp. 3218-3222.

Wang, J. (2006). In: wiley, Hoboken (Ed.). *Analytical Electrochemistry*. Nova Chersey.

WHO (World Health Organization), em colaboração com Food and Agriculture Organization of the United Nations and the International Atomic Energy Agency (1996). *Trace Elements in Human Nutrition and Health Organization*, Genebra.

Yokel, R.A. et al. (2006). The speciation of metals in mammals influences their toxicokinetics and toxicodynamics and therefore human health risk assessment. *In: J. Toxicol. Environ. Health, part B*, 9, pp. 63-85.