DETERMINAÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS – CADMIO, CHUMBO, NÍQUEL E CRÔMIO EM BIJUTERIAS POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA

Nathalia do Nascimento Hernandes (IC) e Prof.º Dr. Delmárcio Gomes da Silva (Orientador)

Apoio:PIBIC Mackpesquisa

RESUMO

Na vida cotidiana, os seres humanos, principalmente as mulheres, utilizam bijuterias de baixo custo de forma que contribuem para a sua exposição a metais pesados, mais recentemente denominados como potencialmente tóxicos. De acordo com estudos, materiais cuja fonte mais provável são baterias de chumbo-ácido e soldas recuperadas de lixo eletrônico são usados na fabricação de artigos de bijuteria. Os metais mais comumente encontrados nesses acessórios, segundo a literatura, são chumbo (Pb) e cádmio (Cd). Neste trabalho, por meio da espectrometria de absorção atômica com chama e também com atomização eletrotérmica em forno de grafite, determinou-se as concentrações de cádmio e seria previsto também as determinações das concentrações de chumbo, níquel e crômio em bijuterias de baixo custo utilizando diferentes aberturas das amostras, sendo estas, digestão com HCl concentrado/H_2O_2 30 volumes, seria realizado as digestões com HNO_3/H_2O_2 30 volumes e digestão com água régia (3HCl:1HNO_3). Os resultados obtidos foram determinantes apenas para o cádmio, o restante da análise dos metais fora interrompida devido a pandemia; para o cádmio obteve-se uma média a partir das três determinações, apenas em digestão ácida em presença de peróxido de hidrogênio com ácido clorídrico, sendo 2,394; 2,504; 2,825 mg/L e a média, 2,574 mg/L. No trabalho, considera-se os possíveis resultados para o restante dos metais em comparação com outras literaturas.

Palavras-chave: Metais pesados, Espectrometria atômica, Bijuterias

ABSTRACT

In everyday life, human beings, especially women, use inexpensive jewelry in a way that contributes to their exposure to heavy metals, more recently termed as potentially toxic. According to studies, materials whose most likely source are lead-acid batteries and solders recovered from electronic waste are used in the manufacture of jewelry items. The most common metals found in accessories, according to the literature, are lead (Pb) and cadmium (Cd). In this work, by means of flame absorption spectrometry and also with electrothermal atomization in a graphite furnace, it was determined as cadmium equipment and would also be provided as determinations of the rules of lead, nickel and chromium in low cost jewelry using different openings das s, these being, digestion with concentrated HCl / H2O2 30

volumes, seriously performed as digestions with HNO3 / H2O2 30 volumes and digestion with aqua regia (3HCl: 1HNO3). The results obtained were determinant only for cadmium, the rest of the metal analysis was interrupted due to the pandemic; for cadmium an average is obtained from the three determinations, only in acid digestion in the presence of hydrogen peroxide with hydrochloric acid, being 2,394; 2,504; 2,825 mg / L and the average, 2,574 mg / L. In the work, the possible results for the rest of the metals are considered in comparison with other literature.

Keywords: Heavy metals. Spectrometry atomic. Jewelry.

1. INTRODUÇÃO

O mercado mundial de bijuterias movimenta bilhões de dólares por ano e a todo momento novos produtos são lançados e colocados à venda para que chegue ao consumidor final (ANUNCIAÇÃO, 2014). Neste setor predominam as micro e as pequenas empresas, onde no Brasil 60% dos produtores nacionais, encontrados em Limeira, Estado de São Paulo, produzem anualmente cerca de 132 milhões de dólares (DI GIULIO, 2007). Analisando a divisão dessas empresas produtoras de bijuterias, 20% procura novas tendências de moda, 40% oportunidades de mercado nacional e internacional e as restantes 40% novos produtos (ZAMBON, 2014). Por isso, é de extrema importância garantir a qualidade e segurança desses produtos, como por exemplo fazer a análise de contaminantes inorgânicos em artigos de joalheria devido a possíveis contaminações e adulterações que podem ocorrer durante as etapas de processamento, acondicionamento e armazenagem dos produtos. No Brasil, é proibida a comercialização no mercado nacional de bijuterias e joias com concentrações de chumbo e cádmio iguais ou superiores respectivamente, em peso, a 0,03% e 0,01% do metal presente no produto (INMETRO, 2015).

Neste trabalho, avaliou-se os metais potencialmente tóxicos, chumbo, cádmio, níquel e crômio pela técnica de espectrometria atômica em bijuterias. Avaliou-se também o processo mais eficiente para o preparo da amostra, pré-tratamento da amostra (digestão), para posterior análise.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Entende-se como bijuteria ou joia, qualquer adorno, masculino ou feminino, de metal ou não, que o ser humano coloque em contato com o seu corpo para fins estéticos, tais como artigos de joalheria e de bijuteria, que consistem em: acessórios para cabelo, pulseiras, colares, anéis, piercings, relógios de pulso, abotoaduras, brincos, entre outros (INMETRO, 2015).

As produções dessas peças envolvem uma gama de processos industriais sobre a fabricação das bijuterias e o tratamento de superfícies. É feita, comumente e na sua maior parte, por processos metalúrgicos, englobando a fundição de metais, fotocorrosão ou estamparia (SANTOS; YAMANAKA; PACHECO, 2005). O setor de bijuterias produz peças de metal, em geral ligas de zinco e estanho, recobertas por camadas de metais nobres no caso de semi-joias ou então recobertas por camadas de metais não nobres como nas bijuterias (PINHEIRO, 2017). Por terem maior maleabilidade e resistência, as ligas metálicas oferecem ótima condição para

fabricação das peças, além da diminuição do valor de mercado desses produtos (MANFRON; GOBBI; MISTURA; ISRAEL, 2016).

O latão é uma liga metálica de Zn(s) e Cu(s), a qual à medida que a quantidade de zinco aumenta diminui-se a resistência à corrosão (RICK, 2006). As características do latão são similares às ligas de metais preciosos: possui elevada resistência, possui fácil acabamento industrial, obtém brilho com facilidade e apresenta baixo custo. O latão pode ser formado por liga de Cu(s) e Pb(s). Esse serve para a obtenção de pequenas peças, como tarraxas, garras e arrebites, pois, apresenta alta usinabilidade, ou seja, pode ser cortado ou furado sem prejuízo de suas propriedades mecânicas (MANFRON; GOBBI; MISTURA; ISRAEL, 2016).

A alpaca é uma liga composta de Zn(s), Cu(s) e Ni(s), dúctil e resistente à corrosão, mesmo em altas temperaturas. A liga mais comum possui 65% de cobre, 23% de zinco e 12% de níquel. A adição de cobre aumenta a resistência à corrosão, resistência mecânica e, também, a dureza da liga. É utilizado na joalheria em banhos metálicos e componentes em ligas metálicas, por apresentar alta maleabilidade e ductibilidade (MANFRON; GOBBI; MISTURA; ISRAEL, 2016).

A contaminação por metais é um problema geral e agudo. Em novembro de 2013 uma carga de 16 toneladas de bijuterias vindas da China com destino à Rua 25 de Março em São Paulo foi retida pela Receita Federal por suspeita de fraude fiscal. Uma análise química feita nas peças indicou concentrações de cádmio da ordem de 32 a 39%. Apenas para comparação, a regulamentação nos EUA permite níveis de 0,03% de cádmio em bijuterias (GUNEY; ZAGURY, 2012). A carga foi liberada para venda pois não havia legislação regulatória à época. Porém em 2015 a Portaria nº60 publicada pelo Inmetro regulamentou a quantidade de metais pesados (potencialmente tóxicos) em bijuterias para importação e produção nacional.

A utilização de joias e bijuterias esteve presente na vida humana desde a antiguidade, e uma vez que a implementação de ligas metálicas as tornou melhores, a população vem usando mais frequentemente. Porém, deve-se estudar mais sobre o potencial tóxico de alguns metais e posteriormente elaborar legislações mais rígidas e técnicas mais sensíveis para diminuir a porcentagem da concentração desses metais na fabricação dos adornos pessoais.

2.1 Chumbo

Fundições de latão e bronze são uma das principais atividades profissionais e fonte de exposição ambiental ao chumbo metálico, sendo o metal não ferroso mais usado na indústria (RUPPENTHAL, 2013). O chumbo é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde

humana (VANZ, 2003), sendo um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo.

Independente se for inalado ou ingerido os efeitos biológicos do chumbo são os mesmos, pois a toxicidade desse metal resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas (MOREIRA, 2004). O chumbo é bastante absorvido por inalação e até 16 % do chumbo ingerido por adultos pode ser absorvido. Em crianças, o percentual absorvido através da via digestiva é de 50 %. Quando ele é absorvido, o chumbo é distribuído para o sangue, tendo a meia-vida de 35 dias. Nos tecidos moles sua meia-vida é de 40 dias e nos ossos, de 27 anos (RUPPENTHAL, 2013). Apesar dos ossos serem os maiores depósitos de chumbo do organismo, armazenando 90 a 95% do chumbo presente no corpo, os dados disponíveis sobre seu efeito e mecanismo de ação são poucos e não conclusivos (MOREIRA, 2004).

A excreção desse metal ocorre, principalmente, na urina, com 75% do chumbo absorvido e o restante é eliminado 16% pelas fezes e 9% através do cabelo, unhas outros (TAVARES, 1992; BARROS, 2016; LARINI, 1997; SCHVARTSMAN 1985). Neurotoxicidade, distúrbios hematológicos, distúrbios renais, hipertensão arterial, carcinogenicidade com evidência suficiente em animais e evidência inadequada em humanos (IARC) são efeitos dessa intoxicação. Apresenta, também, efeitos reprodutivos como aumento de abortos, má formação, natimortos e redução na contagem de espermatozoides (RUPPENTHAL, 2013). Um dos mais sérios problemas tóxicos causados pelo chumbo é a encefalopatia, que atinge adultos e crianças, levando a disfunções psicológicas e neurocomportamentais, sendo as crianças mais vulneráveis aos efeitos do chumbo por questões neurológicas, metabólicas e comportamentais (MOREIRA, 2004). O sistema nervoso infantil pode ser afetado por concentrações menores que 10 µg L^{-1}, níveis que eram considerados seguros. Já nos adultos, o sistema nervoso é afetado com concentrações em torno de 40 µgdL^{-1}. São observados, principalmente, nos adultos os danos sobre o sistema nervoso periférico (MOREIRA, 2004).

A toxicidade do chumbo é documentada e tem sido reconhecida há séculos. Nas últimas duas décadas, pesquisas demonstram os efeitos de longo alcance das exposições que resultam em pequenos aumentos nos níveis de chumbo no sangue, e, portanto, tornaram a prevenção da exposição ao chumbo uma alta prioridade. Nos EUA, por exemplo, reduziu-se o teor permitido de chumbo em bijuterias para 0,06% (600 mg Kg-1) a partir de fevereiro de 2009. Os padrões para joias em relação às crianças exigem que o teor de chumbo na maioria dos componentes não exceda essa concentração (COX; GREEN, 2010).

2.2 Cádmio

O Cádmio é um metal bioacumulativo, podendo acumular-se no organismo humano por longo tempo, principalmente nos rins e no fígado, onde sua meia-vida é de aproximadamente 10 anos. É classificado como cancerígeno para o ser humano, segundo a IARC, Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (FERNANDES, 2014). É possível se contaminar com cádmio tanto por inalação quanto por contato, de maneira que a absorção pelo estômago ou intestino vai para a corrente sanguínea de 1 a 5%. Já a absorção pelos pulmões vai para a corrente sanguínea de 30 a 50% (RUPPENTHAL, 2013).

Pneumonia química aguda ou edemas pulmonares são formas de manifestação devido a toxicidade aguda após a ingestão de concentrações altas desse metal. A toxicidade crônica acontece se houver uma exposição prolongada de concentrações baixas de cádmio, podendo resultar em doença crônica obstrutiva pulmonar, enfisemas, doenças crônicas renais, efeitos no sistema cardiovascular e ósseo (RUPPENTHAL, 2013). Foram atribuídos, também, à exposição ao cádmio, efeitos neuropsicológicos, como alterações na memória, alterações cognitivas, velocidade psicomotora, entre outros (FERNANDES, 2014).

A eliminação desse metal pelo organismo humano é relativamente mínima, sendo agravada a exposição ao cádmio, implicando ainda mais a saúde da pessoa contaminada (BARROS, 2016). O Cd pode danificar uma unidade funcional do rim, manifestando-se primeiramente pela urina, onde haverá excreção de íons essenciais, como o cálcio e levando ao enfraquecimento dos ossos, uma vez que parte do cádmio se deposita nos ossos. Outros 50, 15 e 20% se depositam quando absorvidos, respectivamente, nos rins, fígado e músculos (BARROS, 2016).

A concentração de cádmio tolerável por um período de uma semana quanto a ingestão eventual, considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), é de 7µg/kg (FERNANDES, 2014). A Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (1992) adotou 10 µg/L para cádmio no sangue. Eles também propuseram uma redução desse valor para 5 µg/L no sangue, de acordo com os limites biológicos baseados na saúde recomendado pela IARC. (IARC, 1993).

É de extrema importância que as concentrações deste metal sejam fortemente regulamentadas, pois até o presente, não há tratamento clínico efetivo reconhecido para casos de intoxicação por cádmio (INMETRO, 2015).

2.3 Níquel

Devido a sua alta resistência à oxidação, o níquel é, geralmente, usado de forma pura para a produção de protetores de peças metálicas, sendo bastante utilizado

na indústria devido a aplicação nas ligas ferrosas e não ferrosas. A galvanoplastia, banho de sais de níquel obtendo-se a niquelagem, é feita com sulfato de zinco. Processo que tem por objetivo o acabamento refinado e protetor de várias peças de metal (RUPPENTHAL, 2013).

Aproximadamente 170 µg de níquel são ingeridos diariamente pelos seres humanos por meio da alimentação. Além disso, ao tocar em objetos contendo níquel, o ser humano já se expõe a esse metal, podendo alguns compostos penetrar na pele e serem absorvidos rapidamente. São alguns objetos: moedas, joias, aço inoxidável em geral, botões e utensílios de cozinha. O problema é que quanto mais esse metal é ingerido, mais tóxico se torna aos organismos vivos (GONZALES, 2016; RAVASQUEIRA, 2007).

O níquel é um agente sensibilizante comum e causa alta prevalência de dermatite de contato, sendo o alergênico de contato mais frequente (GONZALEZ, 2016; RAVASQUEIRA, 2007). Porém, as manifestações clínicas de hipersensibilidade ao níquel vão além da dermatite de contato, de forma que nos últimos anos foram observados quadros como: eczema generalizado, vasculite, urticária, angioedema, dermatite de contato sistêmica, envolvimento do sistema respiratório e gastrointestinal. Em específico, a dermatite de contato sistêmica ocorre devido a exposição frequente do indivíduo sensibilizado por este metal por via oral, subcutânea, endovenosa ou inalatória (RAVASQUEIRA, 2007). É predominado no sexo feminino a hipersensibilidade ao níquel, devido à utilização intensa e contínua de artigos de joalheria e objetos pessoais que liberam níquel. A porcentagem referente à patologia, em países industrializados, é de aproximadamente 10 a 20% no sexo feminino e de 4 a 7% no sexo masculino (RAVASQUEIRA, 2007).

Embora seja, possivelmente, menos frequente a sensibilização nos recém-nascidos, em crianças e jovens a sensibilização pode ocorrer em qualquer idade, o que mostra que o sistema imunológico em crianças apresenta uma resposta aos alergênicos de contato desde precocemente. Dados recentes mostraram um aumento na taxa de alergia ao níquel nos países industrializados, aumentando assim níveis de sensibilidade em crianças.

O tipo de intoxicação depende se é proveniente de compostos mais solúveis ou menos solúveis de níquel, além de estar ligado com seu potencial carcinogênico. Os compostos mais solúveis como sulfatos e outros sais de níquel são mais rapidamente absorvidos no pulmão, passam para a corrente sanguínea e então são excretados pela urina. O tempo de meia vida tem intervalo de algumas horas até alguns dias. Já os compostos insolúveis, como os óxidos de níquel, são absorvidos lentamente, no pulmão e passam para a corrente sanguínea, no entanto há uma

acumulação em nível pulmonar, dificultando sua eliminação e, portanto, possuindo maior caráter carcinogênico. Além da excreção acontecer, principalmente, pela urina, pode ser eliminado através dos cabelos, suor, fezes, saliva e respiração. (RUPPENTHAL, 2013; GONZALES, 2016).

Na Legislação Brasileira, a Portaria 3214, de 1978, do Ministério do Trabalho, na sua Norma Regulamentadora NR 15, não faz constar Limites de Tolerância (LT) para níquel. Porém, na NR 9, 9.3.5.1, alínea "c", é preconizado que se utilizem valores da entidade norte-americana *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (GONZALES, 2016).

2.4 Técnicas analíticas para determinação de metais

Existem três formas de espectroscopia atômica: as que se baseiam em fenômenos de absorção, emissão e fluorescência (HARRIS, 2013). A primeira, espectrometria de absorção atômica (AAS – *Atomic Absorption Spectrometry*), considerada como bem-sucedida, é amplamente utilizada em trabalhos que reportam a análise de metais em bijuterias, pois é a técnica analítica usual para quantificar espécies de metais nas amostras. É uma das mais utilizadas para determinar elementos em baixas concentrações, sejam as amostras líquidas, sólidas, em suspensão, e até gasosas (FERREIRA, 2016). O princípio da espectroscopia atômica consiste na atomização, que pode acontecer utilizando a chama, forno aquecido eletricamente, plasma produzido por indução ou de forno de grafite, se baseando na medida da interação entre a radiação eletromagnética e os átomos do analito (HARRIS, 2013; SKOOG, 2006).

A facilidade de operação e reduzido número de linhas espectrais em relação à emissão, que acaba acarretando uma menor possibilidade de interferência por sobreposição de linhas, são algumas vantagens dessa técnica. Já a apresentação de faixa linear de trabalho relativamente pequena, menor frequência analítica quando se utiliza atomização eletrotérmica, elementos não metálicos como fósforo e enxofre não serem determinados facilmente e, principalmente, possuir uma detecção mono-elementar, são as desvantagens da técnica. Visto que o último item é reconhecido como o mais desvantajoso de todos (FERREIRA, 2016; SKOOG, 2006).

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) também é encontrada na literatura para análise de bijuterias (FERREIRA, 2016). Esta técnica utiliza a medida de intensidade e energia características de raios X que são emitidos por uma amostra quando submetida à radiação eletromagnética de alta energia, e é conhecida nos dias atuais devido sua capacidade de identificar e quantificar os analitos de forma rápida, simples e com baixo custo operacional (DA COL, 2013; FERREIRA, 2016).

A fluorescência de raios-X vem sendo utilizada, principalmente, para amostras sólidas, permitindo a determinação da concentração de vários elementos, ou seja, os analitos em questão, sem a necessidade de destruição da amostra, isto é, sem nenhum pré-tratamento químico (FILHO, 1999). No entanto, a técnica é semi-quantitativa, apresentando limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas (FILHO, 1999). Uma das limitações dessa técnica é que, como os raios-X de fluorescência tem baixa penetração na matéria, em escala de microns, se limita aos substratos superficiais (FERRETTI, 2009).

Além dessas citadas, existem as técnicas voltamétricas. A voltametria é uma técnica eletroquímica em que se obtém informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e também um excesso de eletrólito não reativo chamado de eletrodo suporte. Eletrodo de trabalho é um dos três eletrodos, cujo potencial é aplicado em relação a um eletrodo de referência em forma de varredura. O potencial e a corrente são simultaneamente registrados. Voltamograma é o nome da curva corrente *versus* potencial e a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, na célula (FERREIRA, 2016).

Apesar desta técnica determinar baixas concentrações de metais, além de permitir a determinação simultânea deles, o uso de métodos voltamétricos em análise de traços envolve cuidados experimentais, da mesma forma que outros métodos analíticos utilizados. Um problema a mais que essa técnica possui é a possibilidade da formação de compostos intermetálicos quando usam eletrodos de mercúrio na determinação de metais por voltametria de redissolução anódica (ASV), apesar do eletrodo de mercúrio ser o mais importante usado em voltametria ainda. Todos esses fatores afetam a exatidão e confiabilidade da análise (ALEIXO, 2003, FERREIRA, 2016).

Em relação a análise de metais em bijuterias não há trabalhos sendo reportados na literatura utilizando essa técnica. Geralmente a técnica de voltametria é utilizada na determinação de metais em outros tipos de amostras, como em efluentes líquidos, solos e biodiesel (FERREIRA, 2016).

3. METODOLOGIA

Os estudos realizados com amostra de bijuteria para adultos de coloração prata, optando-se por brinco, sendo denominado de Brinco Prata Adulto (BPA) com

baixo valor agregado adquirido em loja comercial na Rua 25 de Março em São Paulo, Capital. Para isto.

O preparo da amostra se deu pela dissolução em meio ácido, frasco de digestão, sob aquecimento em micro-ondas. Realizou-se uma abertura com ácido clorídrico (HCl) concentrado em presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 volumes.

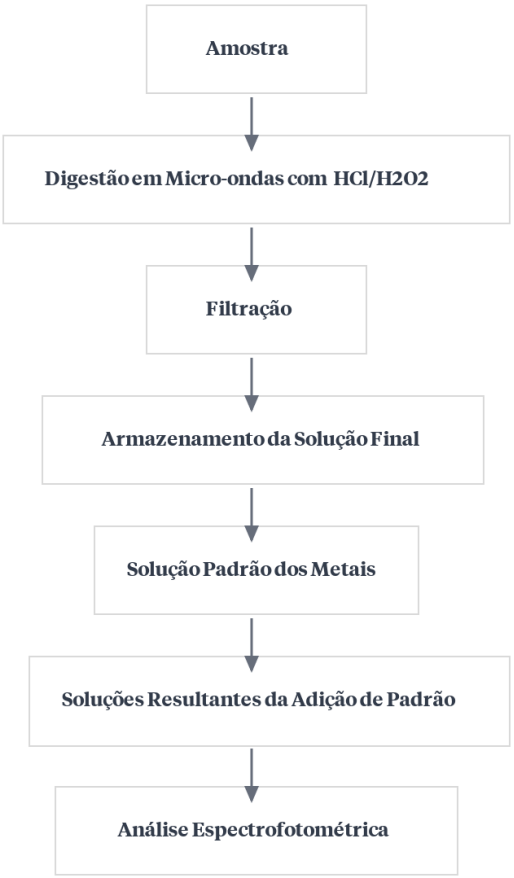
Após o processo de abertura da amostra ser finalizado, a solução foi resfriada e procedeu-se a filtração. Para isto, colocou-se um funil analítico com papel de filtro quantitativo em uma haste de metal. Adaptou-se um balão volumétrico de 100mL, previamente aferido e procedeu-se a filtração. Completou-se o volume do filtrado com água desionizada. Transferiu-se o filtrado para um frasco âmbar e reservou-se a solução para posterior análise espectrométrica. Todo processo foi realizado em triplicata.

Para realização das análises pela técnica de espectrometria atômica, prepararam-se previamente soluções padrões dos metais de interesse (níquel, chumbo, cádmio e crômio) para elaboração da curva analítica e, também, para utilização destes metais com a metodologia de adição de padrão nas amostras, para minimização de erros analíticos e efeito de matriz.

Sendo assim, adicionou-se concentrações 0,5; 1,0 e 1,5mg/L, dos metais nas soluções que foram efetuadas as aberturas de amostras, sendo que uma solução não teve adição de padrão, e três com adição nas concentrações mencionadas, para posterior detecção espectrométrica.

Para melhor entendimento, o Fluxograma 1, segue abaixo, demonstra melhor a metodologia utilizada.

Fluxograma 1 - Processo de Abertura e Análise



Fonte - O Autor

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

Inicialmente a amostra de bijuteria utilizada, brinco adulto de coloração prata, de baixo custo, foi previamente digerido conforme descrito na metodologia com digestão, sendo realizada somente, com ácido clorídrico concentrado em presença de peróxido de hidrogênio 30 volumes, o restante das aberturas fora impossibilitado pela pandemia.

Para a digestão foram realizados estudos em triplicata e posterior determinação do metal cádmio, técnica de absorção atômica com chama e com atomização eletrotérmica em forno de grafite. Tais determinações foram efetuadas com adição de padrão para aumentar a sensibilidade do método e minimizar o efeito de matriz.

As posteriores análises de Cádmio, em bijuteria Anel Bronze Infantil, em digestão com água régia (3HCl:1HNO3) através da técnica de absorção atômica com chama, mostram que sua concentração fora de 4,55 mg/L (valor extrapolado), pode ser lido como sua presença no metal. No entanto, por a técnica de atomização

eletrotérmica em forno de grafite ser mais sensível a concentrações menores, é possível determinar concentrações maiores de Cádmio na bijuteria, neste caso de Brinco Prata Adulto.

Infelizmente não foi possível concluir as análises, devido à paralisação da pandemia, a fim de configurar um gráfico e determinar seu valor por extrapolação, no entanto, obteve-se valores da primeira análise, e, o Cádmio apresentou as concentrações de 2,394; 2,504; 2,825 mg/L e a média, 2,574 mg/L. A bijuteria de adultos pode não apresentar as mesmas concentrações que uma bijuteria infantil, portanto, quaisquer estudos requerem uma maior atenção nas determinações quantitativas.

É importante destacar que, as concentrações dos outros metais podem ser maiores devido a qualidade e sensibilidade da técnica de atomização eletrotérmica em forno de grafite pode apresentar em relação as análises. O Chumbo, que em posteriores análises apresentou valores indeterminados devido à alta concentração na bijuteria, neste caso, continuaria indeterminada, uma vez que a sensibilidade do instrumento analítico pode detectar valores muito pequenos. Todos os outros metais previamente estudados podem demonstrar tendências de concentrações maiores, infelizmente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nota-se que há uma quantidade significativa dos metais citados posteriormente, cádmio, e chumbo, níquel e crômio comparados com referências, nas amostras de bijuteria de baixo custo; Com a possibilidade de novos resultados obtidos pela digestão em micro-ondas com presença de água régia (3HCl:1HNO_3), técnica mais efetiva em comparação a digestão com HCl concentrado/H_2O_2 30 volumes, espera-se, infelizmente, que as concentrações dos metais cresça, isto é, uma maior concentração nas peças de bijuteria e mesmo que em pequenas quantidades alguns dos metais são acumulativos, podendo causar sérios danos ao organismo. Há necessidade de estudos adicionais, novas técnicas e metodologias com outras amostras de bijuterias e principalmente nas mais utilizadas pelo público infantil, pois a interação no organismo e as consequências são muito maiores.

6. REFERÊNCIAS

ALEIXO, L.M. **Voltametria conceitos e técnicas** Cp 6154, p 1-40 Campinas, São Paulo, 2003

BARROS, Ariane Isis. **Desenvolvimento de métodos para determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite da alta resolução em conte**

contínua empregando amostragem direta de sólidos. Monografia (Tese de Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.
BRANDÃO MH, GONTIJO B, GIRUNDI MA, de Castro MC. **Ear piercing as a risk factor for contact allergy to nickel**. J Pediatr (Rio J). 2010;86(2):149-154.
BRANDÃO MHT GONTIJO B. **Contact allergy to metals (chromium, cobalt and nickel) in childhood**. An Bras Dermatol. 2012;87(2):269-76.
COX, Caroline; GREEN, Michael. **Reduction in the Prevalence of Lead-Containing Jewelry in California Following Litigation and Legislation**. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY. 2010, vol 44, 6042–6045
DA COL, José Augusto. **Avaliação rápida, direta e sem geração de resíduos de amostras da vida cotidiana por fluorescência de raios x por dispersão em energia**. 2013, 184 f. Tese (Doutorado em química) - Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2013.
DI GIULIO, G. (2007), «**Pólo de jóias e bijuterias cresce com informalidade e pouca inovação**». Inovação Uniemp, 3(2), pp. 42-45.
FERNANDES, Lisiane Heinem; MAINIER, Fernando Benedicto. Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmio. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194-199, 2014.
FERREIRA, Taimara Polidoro. **Análise de cádmio e chumbo em bijuterias por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e voltametria de pulso diferencial (VPD)**. p. 14 ,2016. Tese (Pós-Graduação em Química) – Universidade federal de Juiz de Fora, 2016.
FERRETTI, Marco. **Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais**. Revista CPC, São Paulo, n. 7, pp. 74-98, nov. 2008/abr. 2009
GONZALEZ, Karina Regina. Toxicologia do Níquel. **Revista Intertox de Toxicologia Risco Ambiental e Sociedade**, v. 9, n. 2, p. 30-54, 2016.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC 2013, 898 p.
Iarc. International Agency for Research on Cancer. “Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry” (1993), IARC **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans**, v. 58 p. 444.
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Consulta Pública Portaria n 60, de 28 de janeiro de 2015**. Disponível em: www.inmetro.gov.br/legislacaio/rtac/pdf/RTAC002208.pdf Acesso em: 06/03/2018
MANFRON, M. (UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO) ; Gobbi, D.L.G. (upf) ; Mistura, C.M. (UPF) ; Israel, C.L. (UPF**). Análise química de ligas metálicas utilizadas em jóias e bijuterias na região de passo fundo**. CBQ, 56° congresso brasileiro, 2016. Disponível em: http://www.abq.org.br/cbq/2016/trabalhos/12/9521-14831.html Acesso em: 06/03/1018

MOREIRA, Fátima Ramos; MOREIRA, Josino Costa. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**. v. 15, n. 2, p. 119-129, 2004.

PINHEIRO, Conrad Elber. **Diferenças entre jóias, semi jóias e bijuterias**. Disponível em: https://www.valentinsemijoias.com.br/informacao/19/diferencas-entre-joias,-semi-joias-e-bijuterias Acesso em: 06/03/2018

RICK, Cristiane Fonseca. **Estudo da liga à base de Zn – A l – Cu – Mg aplicada na fabricação de jóias folhadas**. 2006. Dissertação de Mestrado. (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em: http://repositorio.pucrs.br/dspace/handle/10923/3377

RUPPENTHAL, Janis Elisa. **Toxicologia**. Santa Maria : Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria ; Rede e-Tec Brasil, 2013. p. 37.

SANTOS, M. S.; YAMANAKA, H. T.: PACHECO, C. E. M. **Bijuterias,** São Paulo: CETESB, P. 54, 2005.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomson Learning, 2006. 1124 p.

TAVARES, Tania. M.; CARVALHO, Fernando. M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Reconcavo Baiano. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. **Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica**. Quim. Nova, Vol. 26, No. 1, 25-29, 2003

ZAMBON, A.; ANUNCIAÇÃO, P. **Inteligência competitiva**, percepções de valor no setor da bijuteria. Revista portuguesa e brasileira de gestão, 2014.

Contatos: nathi_hernandes98@hotmail.com e delmarcio.silva@mackenzie.br