

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

Carlos Eduardo Zagato Filho (IC) e Márcia Guekezian (Orientador)

**Apoio: PIVIC Mackenzie**

### 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, chumbo, níquel e crômio em bijuterias de baixo custo utilizando diferentes aberturas das amostras, sendo estas, digestão com HCl concentrado/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 volumes, digestão com HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 volumes e digestão com água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>). Nota-se que há uma concentração efetiva dos metais analisados nas diferentes aberturas efetuadas e que a digestão com água régia apresentou maiores valores para todos os metais analisados, evidenciando a necessidade de cuidado com a utilização deste tipo de bijuteria.

**Palavras-chave:** Metais pesados, Espectrometria atômica, Bijuterias

### ABSTRACT

In everyday life, human beings, especially women, use low-cost jewelry in a way that contributes to their exposure to heavy metals, more recently denominated as potentially toxic. According to studies, materials whose most probable source are battery of lead-acid and weld as recovered from junk mail are used in the manufacture of articles of jewelry. The metals most commonly found in these accessories, according to the literature, are lead (Pb) and Cadmium (Cd). In this work, through the absorption spectrometry atomic flame also with electrothermal atomization in graphite furnace, it was determined these metals of cadmium, lead, nickel and chromium in low-cost jewelry using different openings of the samples, such as HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30vol digestion, and HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 vol digestion and 3HCl:1HNO<sub>3</sub> digestion. It is observed that there is an effective concentration of the metals analyzed in the different openings made and that the digestion with regal water presented higher values for all the metals analyzed, evidencing the need for care with the use of this type of Jewelry.

**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 cromo 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

Há 7 mil anos atrás um ancestral do homem moderno utilizou conchas e sementes como adorno pessoal. Desde então as joias começaram a ser fabricadas pelo homem na pré-história utilizando-se de materiais encontrados em seu próprio meio, como madeira, pedras e ossos, sendo a arte da joalheria uma das mais antigas que existem. Com o avanço na história, os adornos foram sendo aprimorados com novos materiais que acompanharam o desenvolvimento tecnológico, possibilitando a melhoria, ou seja, trazendo propriedades superiores, às dos produtos naturais antes utilizados (RICK, 2006).

Atualmente, 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.

## 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 e 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  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , níveis que eram considerados seguros. Já nos adultos, o sistema nervoso é afetado com concentrações em torno de  $40 \mu\text{gdL}^{-1}$ . 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<sup>-1</sup>) 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).

### 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).

## 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).

#### 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

Estudos iniciais foram realizados com amostra de bijuteria infantil de coloração bronze, optando-se por anel, sendo denominado de anel bronze infantil (ABI) 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, num balão de fundo redondo, sob aquecimento em manta térmica. Realizaram-se três aberturas distintas, sendo estas com o ácido clorídrico (HCl) concentrado em presença de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30 volumes; ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado em presença de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30 volumes e com água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>).

Montou-se um sistema em um balão de fundo redondo preso à uma haste de metal e posicionado dentro de uma manta térmica. Colocou-se uma quantidade de 1g da amostra (ABI), pesada em balança analítica, no fundo do balão. Em seguida adicionaram-se 5 mL de ácido clorídrico (HCl) e então, pausadamente, adicionaram-se 2 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Levou-se o balão ao aquecimento, agitando-se a solução esporadicamente. A adição do ácido e do peróxido repetiu-se por nove vezes, sendo feita uma adição a cada 10 minutos. Utilizou-se o mesmo procedimento para as demais tipos de aberturas (digestões) de amostras.

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 50mL, 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 cromo) 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.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Inicialmente a amostra de bijuteria utilizada, anel infantil de coloração bronze, de baixo custo, foi previamente digerida conforme descrito na metodologia com três metodologias distintas para abertura de amostras, sendo estas, com ácido clorídrico concentrado em presença de peróxido de hidrogênio 30 volumes, ácido nítrico concentrado em presença de peróxido de hidrogênio 30 volumes e com água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>) concentrados.

Para cada tipo de digestão foram realizados estudos em triplicata e posterior determinação dos metais, cádmio, chumbo, níquel e cromo pela técnica de absorção atômica com chama e também 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.

Para o metal chumbo não foi possível obter os resultados com a digestão em ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio e também em ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, pois em ambas aberturas de amostras os resultados obtidos apresentaram valores maiores que 1300 mg L<sup>-1</sup>, sendo assim para estas digestões, há necessidade de refazer os dados e efetuar diluições das amostras, pois as concentrações estavam muito elevadas.

A curva analítica com adição de padrão de chumbo nas amostras de bijuteria com digestão em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>) está apresentada na figura 1 e foi elaborada a partir da relação entre a média das absorvâncias de cada amostra obtida, com adição de diferentes concentrações de chumbo.

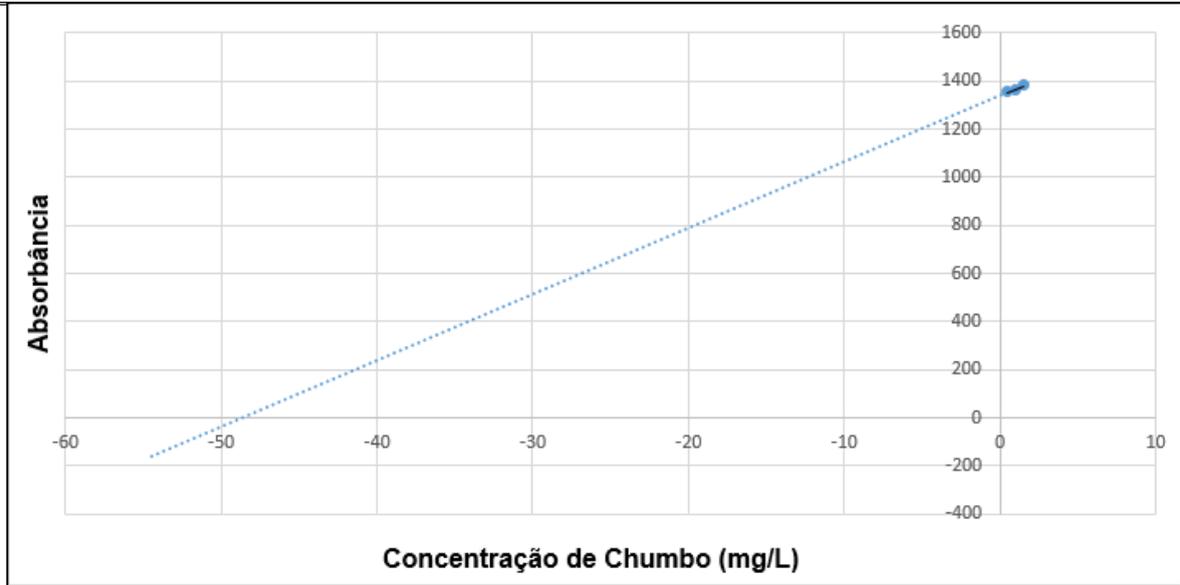


Figura 1: Curva analítica com adição de padrão para chumbo nas amostras obtidas com digestão em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>).

Observa-se com a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A = 27,50000C_{Pb} + 1.339,666667$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,90425$ , que a concentração de chumbo presente na amostra de bijuteria é igual a  $48,71 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para o metal cádmio também não foi possível obter os resultados com a digestão em ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio e também em ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, pois em ambas aberturas de amostras os resultados obtidos apresentaram valores inferiores à sensibilidade do equipamento, sendo necessário refazer as digestões das amostras e efetuar adição em maiores concentrações das soluções padrões do metal adicionado.

A curva analítica com adição de padrão de cádmio nas amostras de bijuteria com digestão em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>) está apresentada na figura 2 e foi elaborada a partir da relação entre a média das absorbâncias de cada amostra obtida, com adição de diferentes concentrações de cádmio.

Observa-se com a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A = 0,077500C_{Cd} + 0,353000$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,91657$ , que a concentração de cádmio presente na amostra de bijuteria é igual a  $4,55 \text{ mg L}^{-1}$ .

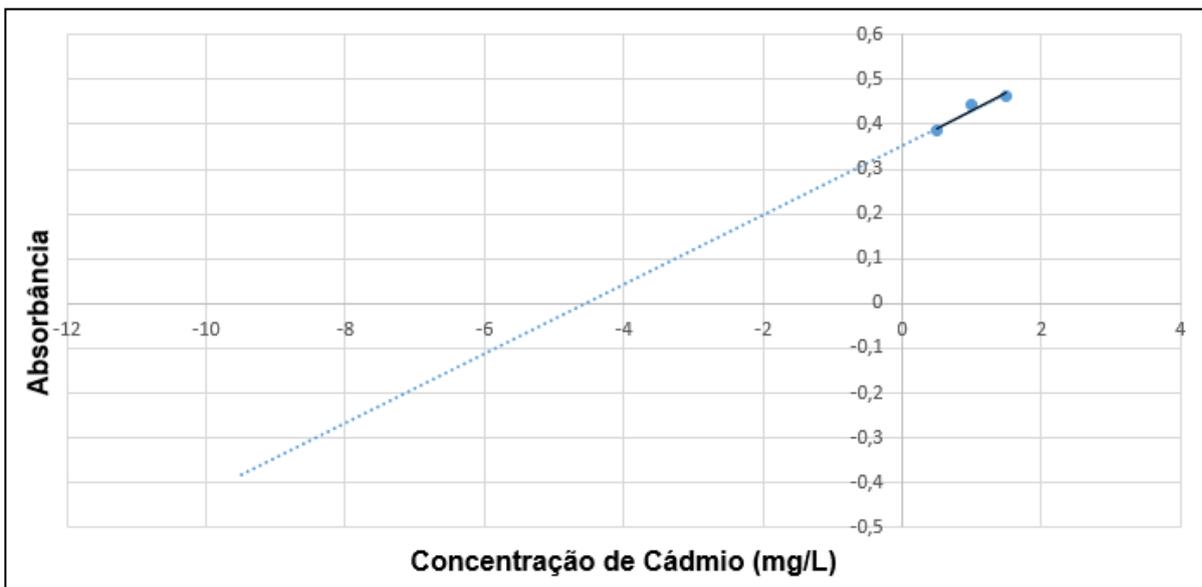


Figura 2: Curva analítica com adição de padrão para cádmio nas amostras obtidas com digestão em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>).

Para o metal crômio a curva analítica com adição de padrão de crômio nas amostras de bijuteria em ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio 30 volumes; ácido nítrico e peróxido de hidrogênio 30 volumes, bem como em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>), estão representadas nas Figura 3 a 5, respectivamente e foram elaboradas a partir da relação entre a média das absorbâncias de cada amostra obtida, com adição de diferentes concentrações de crômio.

Para a abertura com HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A = 0,028333C_{Cr} + 0,023111$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,99885$ , que a concentração de crômio presente na amostra de bijuteria é igual a 0,816 mg L<sup>-1</sup>.

Com a digestão em HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A = 0,025000C_{Cr} + 0,018333$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,999467$ , que a concentração de crômio presente na amostra de bijuteria é igual a 0,732 mg L<sup>-1</sup>.

Para a abertura com água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>) a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A = 0,017500C_{Cr} +$

0,025333 e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,9686$ , que a concentração de cromo presente na amostra de bijuteria é igual a  $1,44 \text{ mg L}^{-1}$ .

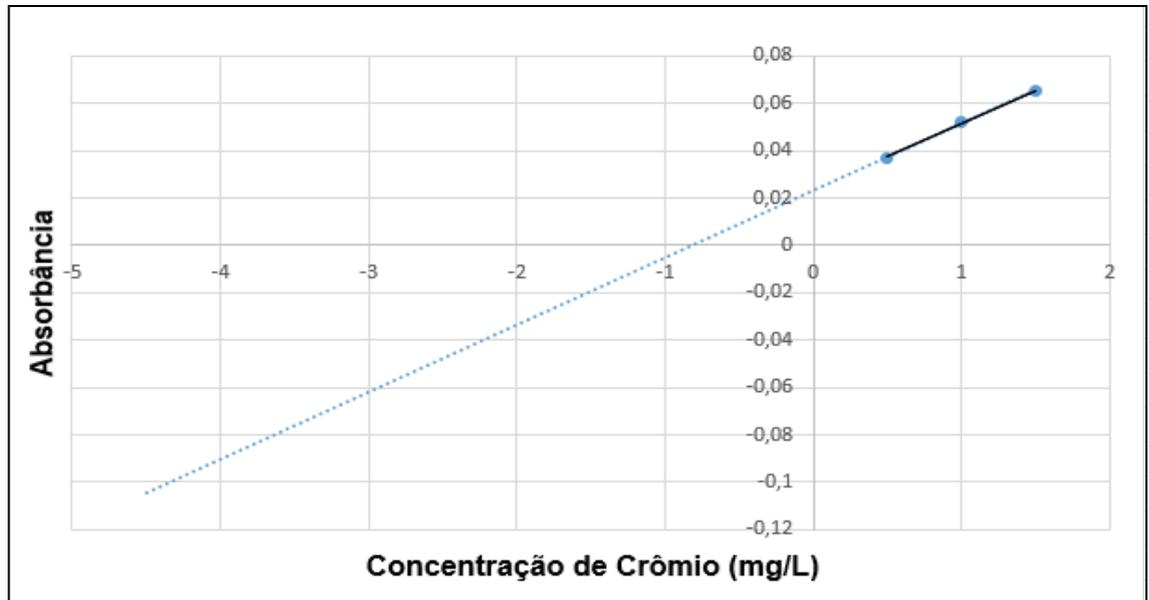


Figura 3: Curva analítica com adição de padrão para cromo nas amostras obtidas com digestão em ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio 30 volumes.

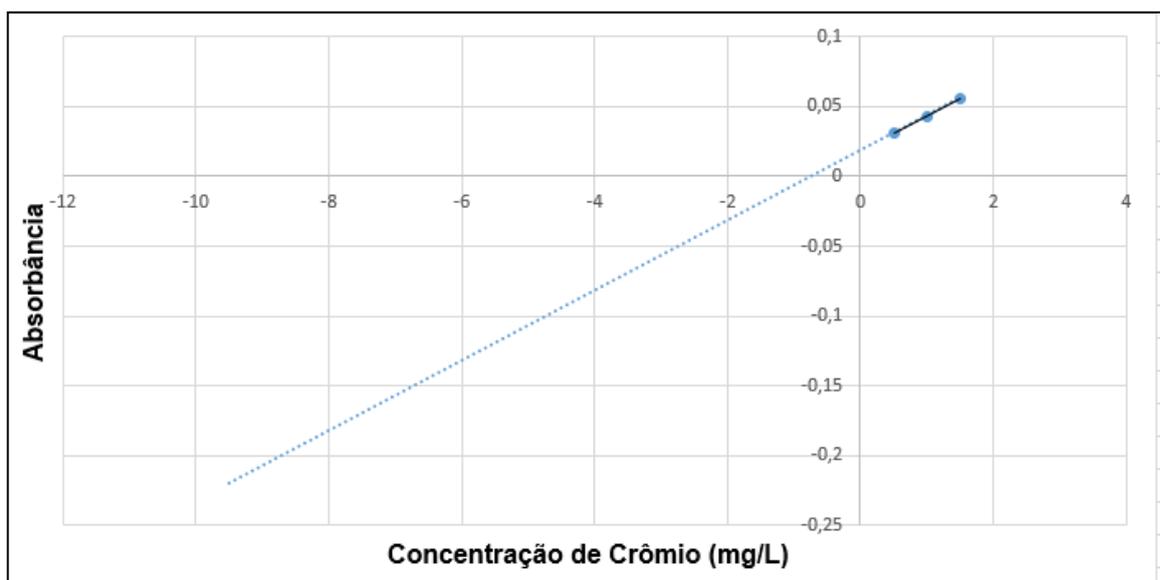


Figura 4: Curva analítica com adição de padrão para cromo nas amostras obtidas com digestão em ácido nítrico e peróxido de hidrogênio 30 volumes.

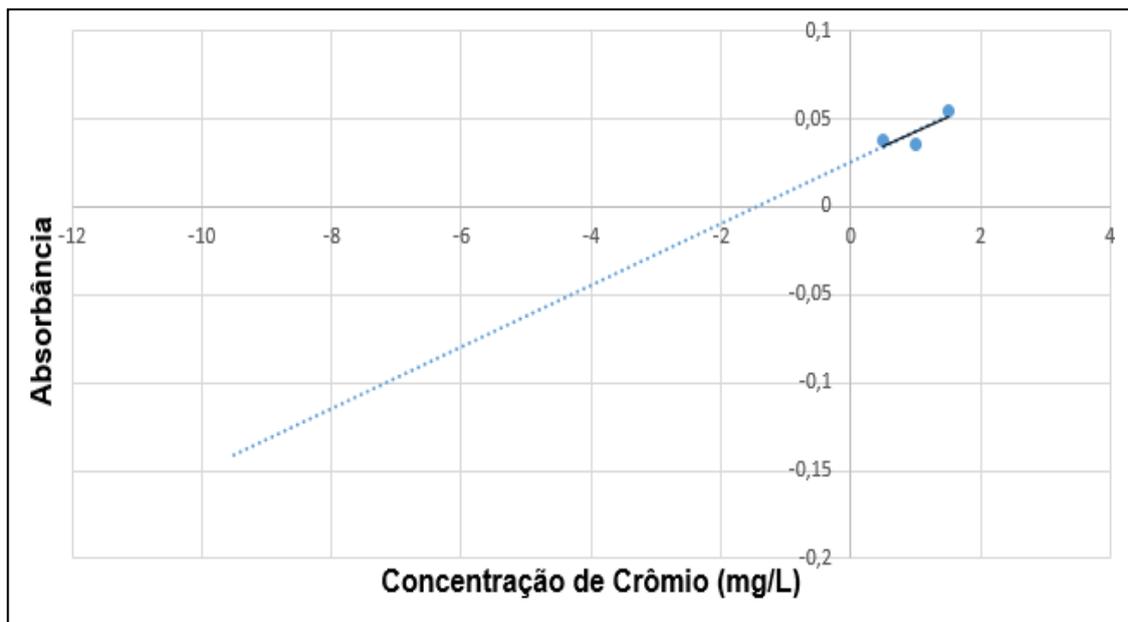


Figura 5: Curva analítica com adição de padrão para crômio nas amostras obtidas com digestão em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>).

Para o metal níquel a curva analítica com adição de padrão de níquel nas amostras de bijuteria em ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio 30 volumes; ácido nítrico e peróxido de hidrogênio 30 volumes, bem como em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>), estão representadas nas Figura 6 a 8, respectivamente e foram elaboradas a partir da relação entre a média das absorbâncias de cada amostra obtida, com adição de diferentes concentrações de níquel.

Para a abertura com HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A = 0,053000C_{Ni} + 0,06165$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,9698$ , que a concentração de níquel presente na amostra de bijuteria é igual a 11,63 mg L<sup>-1</sup>.

Com a digestão em HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A = 0,051500C_{Ni} + 0,50200$  e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,88912$ , que a concentração de níquel presente na amostra de bijuteria é igual a 9,74 mg L<sup>-1</sup>.

Para a abertura com água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>) a extrapolação da reta média da curva analítica elaborada pela adição de padrão, com equação da reta igual a  $A = 0,031000C_{Ni} +$

0,85667 e qualidade de ajuste igual a  $R^2=0,99965$ , que a concentração de níquel presente na amostra de bijuteria é igual a  $27,6 \text{ mg L}^{-1}$ .

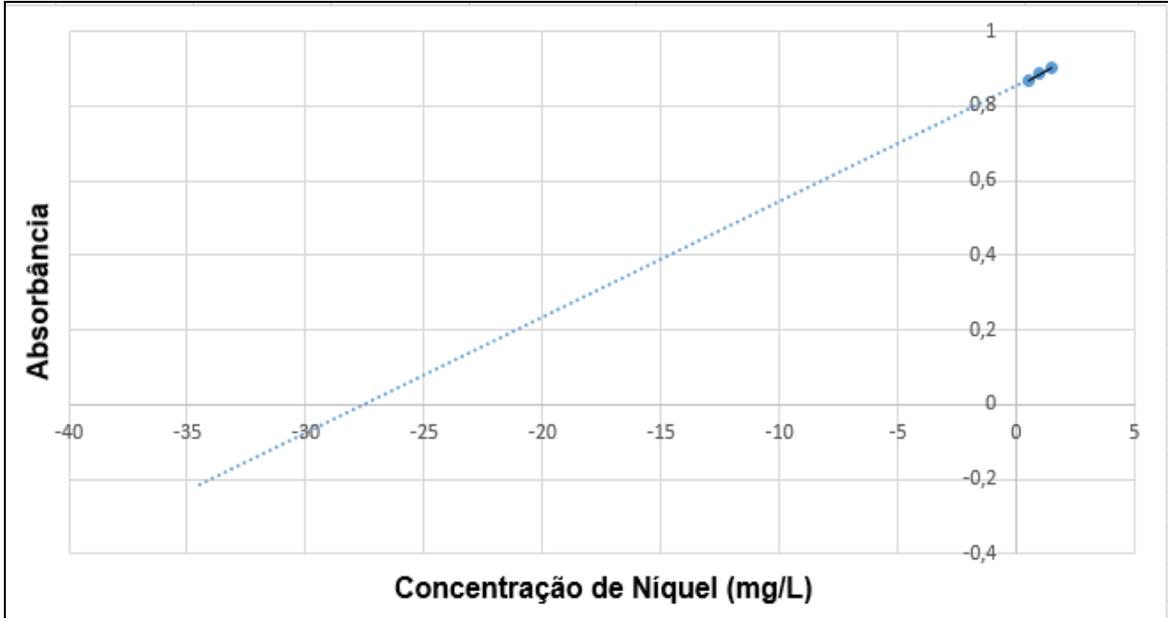


Figura 6: Curva analítica com adição de padrão para níquel nas amostras obtidas com digestão em ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio 30 volumes.

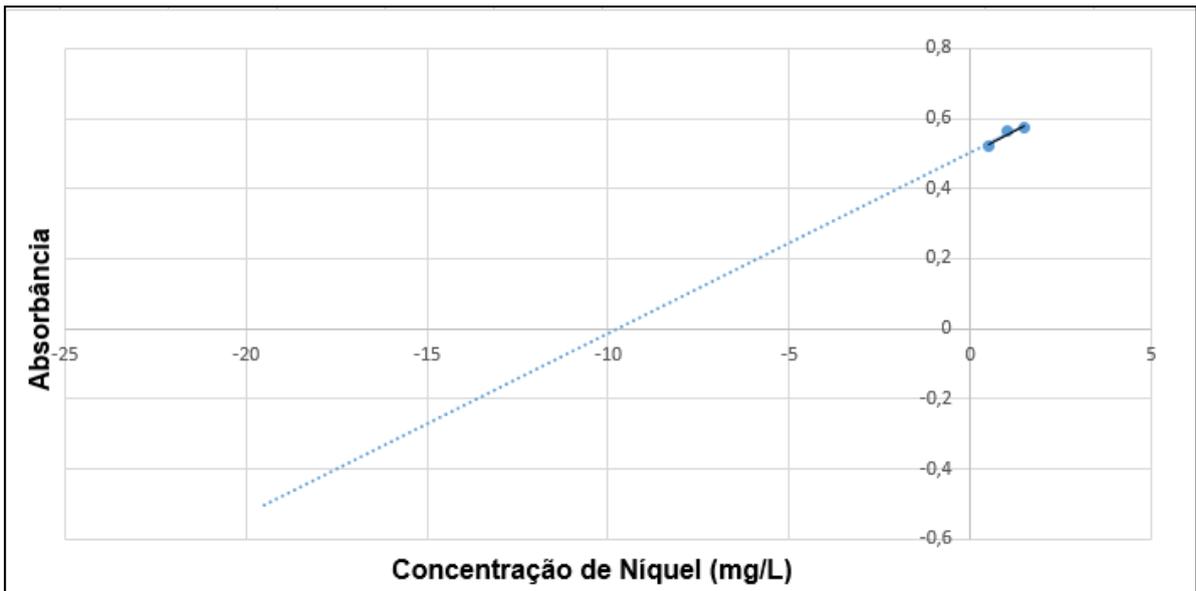


Figura 7: Curva analítica com adição de padrão para níquel nas amostras obtidas com digestão em ácido nítrico e peróxido de hidrogênio 30 volumes.

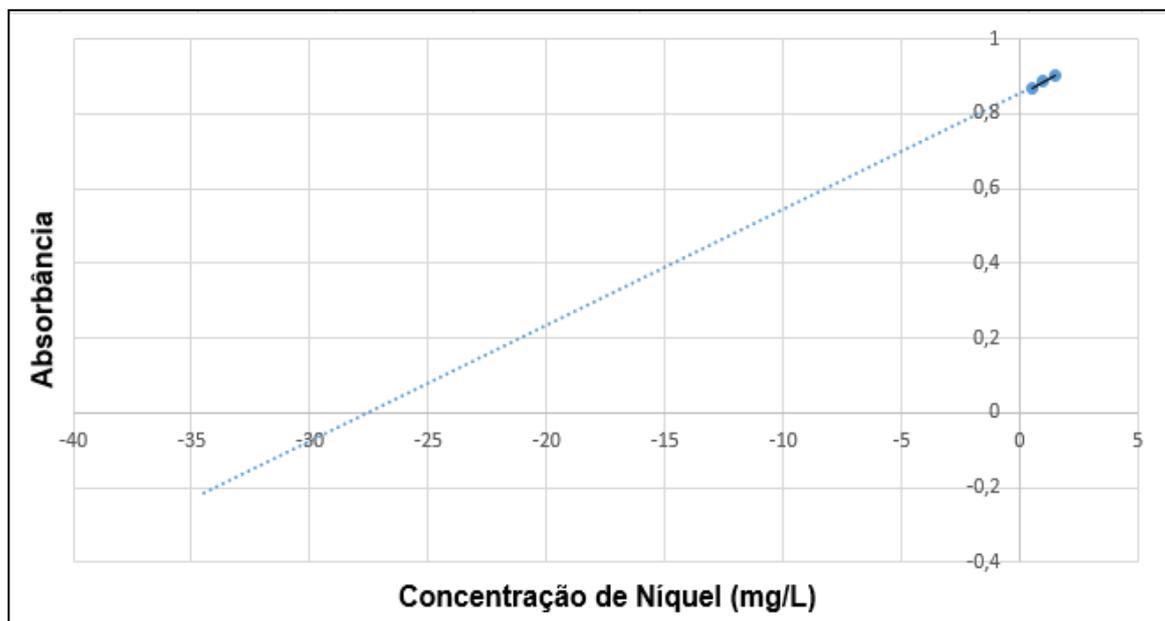


Figura 8: Curva analítica com adição de padrão para níquel nas amostras obtidas com digestão em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>).

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, chumbo, níquel e crômio em bijuterias de baixo custo utilizando diferentes aberturas das amostras, sendo estas, digestão com HCl concentrado/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 volumes, digestão com HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 volumes e digestão com água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>). Os resultados obtidos para uma média de três determinações, para cada metal e em cada tipo de digestão foram apresentadas e os valores de chumbo e cádmio não foram considerados para as aberturas em digestão ácida em presença de peróxido de hidrogênio tanto com ácido clorídrico, como com ácido nítrico, os valores encontrados para a digestão com água régia, foram, respectivamente 48,71 e 4,55 mg L<sup>-1</sup>. Para o crômio os valores obtidos com digestão em HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>) foram, respectivamente de 0,816; 0,732 ; 1,44 mg L<sup>-1</sup>.

Para o níquel os valores obtidos com digestão em HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em água régia (3HCl:1HNO<sub>3</sub>) foram, respectivamente de 11,63; 9,74; 27,6 mg L<sup>-1</sup>.

Nota-se que há uma concentração efetiva dos metais analisados nas diferentes aberturas efetuadas e que a digestão com água régia apresentou maiores valores para todos os metais analisados. Embora a técnica utilizada para realização da digestões seja a mesma para as triplicatas, verifica-se que para um mesmo ácido as

concentrações foram muito diferentes, evidenciando que a concentração dos metais não é uniforme nas bijuterias. Ainda assim, as concentrações para a água regia apresentam valores maiores.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nota-se que há uma quantidade significativa dos metais analisados, cádmio, chumbo, níquel e crômio nas amostras de bijuteria de baixo custo independentemente do tipo de digestão em que foi utilizado; verificam-se concentrações diferentes de metal para uma mesma metodologia de digestão, evidenciando que a concentração dos metais não é uniforme em todas as amostras; mesmo em pequenas quantidades alguns dos metais são acumulativos, podendo causar sérios danos ao organismo. Há necessidade de estudos adicionais 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 Cádmiu. **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/legislacao/rtac/pdf/RTAC002208.pdf](http://www.inmetro.gov.br/legislacao/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, 56º 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:** [carloszagato1@hotmail.com](mailto:carloszagato1@hotmail.com) e [marcia.quekezian@mackenzie.br](mailto:marcia.quekezian@mackenzie.br)