

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Taimara Polidoro Ferreira

**ANÁLISE DE CÁDMIO E CHUMBO EM BIJUTERIAS POR ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (F AAS) E VOLTAMETRIA DE PULSO
DIFERENCIAL (VPD)**

Juiz de Fora

2016

Taimara Polidoro Ferreira

**ANÁLISE DE CÁDMIO E CHUMBO EM BIJUTERIAS POR ESPECTROMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (F AAS) E VOLTAMETRIA DE PULSO
DIFERENCIAL (VPD)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química.
Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Denise Lowinsohn

Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa

Juiz de Fora

2016

*Dedico à minha família,
especialmente minha mãe Neuza e
meu pai Expedito .*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus primeiramente, por me permitir chegar até aqui me protegendo sempre.

Aos meus pais Expedito e Neuza, por sempre me apoiarem e permitirem que esse dia fosse possível, à vocês o meu muito obrigada, à minha irmã Tamires pelos momentos de brincadeiras e alegrias e por ter assistido inúmeras vezes as minhas prévias (sabe tudo do meu trabalho), às minhas avós Noeme e Terezinha pelo carinho e atenção que só vocês sabem dar, ao meu vovô Chico que não está mais presente neste plano mas que tenho certeza que torce por mim em todos os momentos da minha vida, aos meus padrinhos Valéria e tio Nem por todo o apoio.

Ao meu noivo e futuro marido Jean, por me apoiar em todas as minhas decisões, por ser meu porto seguro e sempre me ajudar nos momentos que eu preciso, você é muito especial para mim, TE AMO.

Aos professores Denise e Rafael pela orientação e pelo voto de confiança, muito obrigada pelos ensinamentos a mim transmitidos.

À minha segunda família, a família Nupis, Ana, Fausto, Fernanda, Guilherme, Gustavo, Lucas, Natália, Raiane e Roberto, muito obrigada pelos momentos maravilhosos de convivência diária.

Aos amigos especiais que fiz no laboratório Bruno e Rafaela, vocês são mais que amigos são verdadeiros irmãos.

Às amigas do Baccan, Ângela, Jemima e Naira pelas conversas e ajudas, especialmente à Naira que muito me auxiliou no início do meu trabalho.

Aos amigos da graduação, Felipe, Fernanda, Giselle, Juliana, Kamila, Tasiane e William, por estarem presentes em vários momentos da minha vida.

À FAPEMIG, CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A análise de metais em diversos tipos de amostras, já é algo bem descrito na literatura utilizando a espectrometria de absorção atômica, que é a técnica mais popular para este tipo de análise, entretanto o desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas para a análise de metais é algo que vem crescendo nos últimos anos. As técnicas eletroanalíticas apresentam as vantagens de conseguirem determinar baixas concentrações de metais, permitem a determinação simultânea destes e ainda possuem um baixo custo se comparada à técnicas espectrométricas.

Devido ao aumento da preocupação da qualidade dos metais para a confecção de bijuterias, a análise de metais se torna extremamente importante uma vez que altas concentrações desses metais no organismo, em especial metais tóxicos como cádmio e chumbo, podem trazer malefícios irreversíveis para a saúde.

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi analisar cádmio e chumbo em amostras de bijuterias por voltametria de pulso diferencial (VPD) com etapa de pré-concentração e comparar com as análises por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Os parâmetros utilizados para a análise por voltametria de pulso diferencial foram: o potencial de deposição de -0,9 V com duração de 120 s e a faixa de potencial de -0,9 a 0,1 V. Dois tipos de digestão para as amostras foram testadas, em chapa de aquecimento e em um equipamento de micro-ondas, e após as digestões, as amostras foram analisadas pelas duas técnicas. A digestão por micro-ondas se mostrou mais adequada, assim como as análises por voltametria que apresentaram boa exatidão, que foi avaliada através de estudos de adição e recuperação, com resultados entre 99 a 110% para o cádmio e 99 a 105% para o chumbo. As amostras de bijuterias analisadas pela VPD e digeridas por micro-ondas continham de < LD a 4,05 % m/m de cádmio e de 0,004 a 7,55 % m/m de chumbo.

Os limites de detecção foram de 0,75 mg L⁻¹ para o cádmio e de 0,07 mg L⁻¹ para o chumbo para a técnica de absorção atômica e os limites de detecção para a voltametria foram de 0,02 mg L⁻¹ para o cádmio, e de 2,26.10⁻³ mg L⁻¹ para o chumbo.

Palavras-chave: Bijuterias. Metais. Voltametria de pulso diferencial

ABSTRACT

The metal analysis of various types of samples, using atomic absorption spectrometry, is well described in the literature. It is the most popular technique for this type of analysis; however the development of electroanalytical techniques for the analysis of metals has been growing in recent years. The electroanalytical techniques have the advantages of being able to determine low concentrations of metals, allow the simultaneous determination of these and have low cost compared to spectrometric techniques.

Due to the increased concern for quality of metals for the manufacture of jewelry, the metal analysis is extremely important since high concentrations of these metals in the body, in particular toxic metals such as cadmium and lead can bring irreversible harm to health.

In this context, the aim of this study was to analyse cadmium and lead in jewelry samples by differential pulse voltammetry (DPV) with pre-concentration step and compare the results with atomic absorption spectrometry with flame (F AAS). The parameters used for the analysis by differential pulse voltammetry were: deposition potential = -0.9 V, deposition time = 120 s and the potential range from -0.9 to 0.1 V. Two types of samples digestion were tested: hot plate and microwave equipment. After digestions, the samples were analyzed by both techniques (DPV and F AAS). Digestion by microwave proved most suitable, as well as voltammetry results that showed good accuracy, which was evaluated by adding and recovery studies with results from 99 to 110% for cadmium and 99 to 105% for lead. Samples of jewelry and analysed by the DPV digested microwave contained the <LOD to 4.05 % w / w cadmium and 0.004 to 7.55 % w / w of lead.

The limits of detection were 0.75 mg L⁻¹ for cadmium and 0.07 mg L⁻¹ for lead for atomic absorption technique and limits of detection for voltammetry was 0.02 mg L⁻¹ for cadmium, and 2.26.10⁻³ mg L⁻¹ for lead.

Keywords: Jewelry- Metals- Differential pulse voltammetry

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Exemplos de algumas amostras prateada e dourada das bijuterias.....	23
Figura 2- Dois lotes diferentes de bijuterias apreendidas pela Polícia Civil.....	24
Figura 3- Pastilha confeccionada por fusão alcalina (A) e por prensagem (B).....	34
Figura 4- Resíduo gerado na digestão assistida por radiação micro-ondas pelas condições apresentadas na Tabela 1	37
Figura 5- Digestão total por micro-ondas para a amostra de aço-inoxidável.....	38
Gráfico 1- Espectros dos resíduos de digestão para as amostras 3P, 5, 6 e 9 de bijuterias e para os padrões de cloreto de chumbo e sílica.....	39
Gráfico 2- Voltamogramas e curvas de adição de padrão das triplicatas da amostra 4A para digestão em chapa.....	41
Gráfico 3- Voltamogramas e curvas de adição de padrão das triplicatas da amostra 4A para digestão por micro-ondas.....	43
Gráfico 4- Voltamogramas e curvas de adição de padrão das triplicatas da amostra do lote 7063 da Polícia para digestão por micro-ondas.....	45
Gráfico 5- Curvas de calibração para análise no F AAS.....	49
Gráfico 6- Comparação das técnicas F AAS e VPD para o cádmio e chumbo com digestão em chapa.....	52
Gráfico 7- Comparação das técnicas F AAS e VPD para o cádmio e chumbo com digestão por micro-ondas	53
Gráfico 8- Comparação entre técnicas para o cádmio com diminuição da fenda	54
Gráfico 9- Comparação entre técnicas para o chumbo com diminuição da fenda	54
Gráfico 10- Comparação dos resultados encontrados nos comprimentos de onda de 228,8 nm e 326,1 nm no F AAS com a VPD.	57
Gráfico 11- Comparação entre técnicas para o chumbo para as amostras da Polícia Civil...	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Programa de aquecimento utilizado para a digestão por micro-ondas do mix dourado das bijuterias	27
Tabela 2- Programa de aquecimento utilizado para a digestão por micro-ondas para a amostra de aço-inoxidável	27
Tabela 3- Parâmetros utilizados para a análise por voltametria de pulso diferencial.....	29
Tabela 4- Parâmetros otimizados no F AAS para análises das amostras de bijuterias	30
Tabela 5- Concentrações das soluções padrão em relação à solução de cádmio	30
Tabela 6- Adição de padrão na amostra com concentração de 263,0 mg L ⁻¹ de cádmio	31
Tabela 7- Análise por Fluorescência de raios X para as amostras do mix dourado e prateado de bijuterias.....	34
Tabela 8- Análise por XRF das amostras individuais de bijuterias em % m/m	35
Tabela 9- Resultados das digestões das amostras do mix dourado em chapa para diferentes ácidos.	36
Tabela 10- Resultado das porcentagens de dissolução para as amostras individuais de bijuterias com HCl.....	36
Tabela 11- Equações das retas em triplicata para os analitos Cd e Pb da amostra 4A com digestão em chapa.....	42
Tabela 12- Equações das retas em triplicata para os analitos Cd e Pb da amostra 4A com digestão por micro-ondas.....	44
Tabela 13- Equações das retas em triplicata para a amostra 6 do lote 7063/2015 da Polícia Civil com digestão por micro-ondas.....	46
Tabela 14- Resultados das análises por voltametria em % m/m na digestão em chapa.....	46
Tabela 15- Resultados das análises por voltametria em % m/m na digestão por micro-ondas	47
Tabela 16- Resultados das análises por voltametria em % m/m das amostras do lote 7062 e 7063 da Polícia Civil na digestão por micro-ondas	48
Tabela 17- Resultados das análises por F AAS em % m/m na digestão em chapa.....	50
Tabela 18- Resultados das análises por F AAS em % m/m para as amostras adquiridas no comércio local e digeridas por micro-ondas.....	51
Tabela 19- Resultados encontrados nos estudos de interferências para o cádmio utilizando soluções padrão.....	55

Tabela 20- Estudo de interferência para o cádmio utilizando uma amostra de concentração conhecida de cádmio	56
Tabela 21- Resultados para o cádmio com diferentes comprimentos de onda.....	57
Tabela 22- Resultados das análises por F AAS em % m/m para as amostras apreendidas pela Polícia Civil digeridas por micro-ondas.	58
Tabela 23- Comparação das amostras adquiridas nas técnicas de F AAS e VPD em relação à legislação brasileira para o cádmio e o chumbo na digestão por micro-ondas	61
Tabela 24- Comparação das amostras da Polícia Civil nas técnicas de F AAS e VPD em relação à legislação brasileira para o cádmio e chumbo na digestão por micro-ondas	62
Tabela 25- Limites de detecção e quantificação para Cd e Pb no F AAS	64
Tabela 26- Limites de detecção e quantificação para Cd e Pb na voltametria	64
Tabela 27- Resultados da recuperação dos analitos nos processos de digestão em chapa e por micro-ondas	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (Atomic Absorption Spectrometry)
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MW	Micro-ondas (Microwave)
US	Ultrassom
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
XRF	Fluorescência de raios X (X-ray Fluorescence)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Caracterização do problema	14
1.2	Preparo da amostra para ligas metálicas	15
1.3	Técnicas analíticas empregadas para a análise de metais	16
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivos Gerais	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1	Reagentes.....	22
3.2	Instrumentação.....	22
3.3	As amostras de bijuterias.....	23
4	PROCEDIMENTOS	26
4.1	Digestão das amostras	26
4.1.1	<i>Digestão em chapa de aquecimento</i>	26
4.1.2	<i>Digestão assistida por radiação micro-ondas</i>	26
4.2	Análises	28
4.2.1	<i>Fluorescência de raios x</i>	28
4.2.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	29
4.2.3	<i>Voltametria de pulso diferencial</i>	29
4.2.4	<i>F AAS</i>	30
4.3	Estudos de interferências e ajustes instrumentais no F AAS.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	Análises por fluorescência de raios X	33
5.2	Digestão das amostras	35
5.3	Análises por Espectroscopia Raman.....	38
5.4	Análises por voltametria de pulso diferencial	40
5.5	Análises por F AAS.....	48
5.6	Comparação entre técnicas	51
5.7	Estudos de interferências e ajustes instrumentais no F AAS.....	55
5.8	Teste t student pareado	59
5.9	Comparação com a legislação brasileira	60

6	LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	64
7	RECUPERAÇÃO	66
8	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS	70

Capítulo 1- Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização do problema

A exposição humana aos metais tóxicos, usualmente designados metais pesados, tem gerado uma grande preocupação, porém na maioria das vezes não percebemos que simples peças utilizadas na vida cotidiana podem ser fontes de contaminantes perigosos à nossa saúde (DA COL, 2013).

As bijuterias são largamente utilizadas, principalmente pelas mulheres. A oferta de peças com custos baixos aumenta o consumo destes itens (SANTOS; YAMANAKA; PACHECO, 2005). Notícias recentes têm destacado o problema de contaminação por metais pesados de bijuterias importadas da China (SANTOS; YAMANAKA; PACHECO, 2005). Estudos mostraram que a fonte provável dos materiais utilizados na fabricação destas bijuterias inclui baterias de chumbo-ácido e soldas recuperadas de lixo eletrônico (YOST; WEIDENHAMER, 2008).

Os metais mais comumente encontrados nessas bijuterias e reportados pela literatura são o cádmio e o chumbo (YOST; WEIDENHAMER, 2008; GUINN *et al.*, 2011; HILLYER *et al.*, 2014). A contaminação por artigos de joalheria com metais tóxicos, principalmente por Pb e Cd é um problema generalizado e agudo (GUNEY; ZAGURY, 2012; GUNEY; ZAGUR, 2014).

Reduzir a exposição ao chumbo tem sido um foco de preocupação de saúde pública por causa de seus profundos e irreversíveis efeitos neurológicos, particularmente para crianças. O aumento da conscientização do perigo do chumbo ajudou a impulsionar a ação de melhoria da segurança de produtos do consumidor em 2008 nos EUA, que reduziu o teor permitido de chumbo em bijuterias de metal para 600 mg Kg^{-1} , ou 0,06%, a partir de fevereiro de 2009 (US EPA; WEIDENHAMER; NEWMAN; CLEVER, 2010; WEIDENHAMER; CLEMENT, 2007; WEIDENHAMER; CLEMENT, 2007). Cerca de 5 a 10 % do chumbo que entra no organismo é absorvido pela corrente sanguínea. A Absorção gastrointestinal, no entanto, pode atingir até 30 a 50 % em crianças. Uma vez absorvido, 99 % do chumbo se liga às células vermelhas do sangue, e 1 % permanece no soro. A meia-vida do chumbo no sangue é relativamente curta (36 dias), enquanto que nos ossos, é de 20 a 30 anos (SKERFVING; BERGDAHL, 2007; SOLENKOVA *et al.*, 2014). O Chumbo absorvido é excretado do corpo através da urina, suor, cabelo e unhas (ABADIN *et al.*, 2007; SKERFVING; BERGDAHL, 2007; SOLENKOVA *et al.*, 2014).

Porém, como todas as atenções foram voltadas à contaminação por chumbo, alguns fabricantes elegeram o cádmio como um substituto, já que os preços do mesmo caíram significativamente devido a diminuição da demanda. A toxicidade do cádmio após a ingestão ou a lixiviação pelo suor pode ser outra questão importante, embora não existam estudos encontrados na literatura sobre a contaminação de cádmio em bijuterias e o seu potencial de lixiviação (GUNEY; ZAGURY, 2012; GUNEY; ZAGURY, 2014).

Entretanto, em 2011, os Estados Unidos regulamentaram que a presença de cádmio nas bijuterias não deve ultrapassar o limite de 0,03 % (US EPA). Na Europa, esse valor é menor, sendo de 0,01 % (US, EPA; GUNEY; ZAGURY, 2012; GUNEY; ZAGURY, 2014). Aproximadamente de 3 a 7 % de cádmio que entra no organismo é absorvido. Similar ao chumbo, a absorção gastrointestinal de cádmio é maior nas crianças (NORDBERG *et al.*, 2007; Horiguchi *et al.*, 2004 ; SOLENKOVA *et al.*, 2014). A absorção intestinal de cádmio ocorre por meio de um transportador compartilhado com ferro, e quando acompanhada por deficiência de ferro, a absorção gastrointestinal de cádmio pode aumentar (BERGLUND *et al.*, 1994; SOLENKOVA *et al.*, 2014). Uma vez absorvido, o cádmio está ligado às proteínas via eritrócitos ou albumina e sofre conjugação hepática para metalotioneína, uma proteína rica em cisteína. Este complexo, cádmio-metalotioneína, em seguida, acumula-se nos rins e pode causar prejuízos (NORDBERG *et al.*, 2007; SOLENKOVA *et al.*, 2014). O cádmio também é armazenado nos ossos, pâncreas, supra-renais, testículos, e placenta, ele não tem mecanismo de excreção eficiente e portanto é excretado na urina, mas permanece ligado a metalotioneína, que está quase completamente reabsorvida nos tubulos renais (NORDBERG *et al.*, 2007; SOLENKOVA *et al.*, 2014). O cádmio possui uma semi-vida no fígado entre 4 a 19 anos e, nos rins, entre 6 a 38 anos (NORDBERG *et al.*, 2007, JARUP *et al.*, 1998; SOLENKOVA *et al.*, 2014).

No Brasil, é proibida a comercialização no mercado nacional de bijuterias e joias com concentrações de cádmio e chumbo iguais ou superiores respectivamente, em peso, a 0,01 % e 0,03 %, do metal presente no produto individualmente considerado (INMETRO, 2015).

1.2 Preparo da amostra para ligas metálicas

A necessidade de obter informações sobre os metais em bijuterias é extremamente importante. Como estas peças são, na maioria, ligas metálicas, existem várias estratégias para a quantificação de metais nesses materiais. Em tese, qualquer técnica que possua a capacidade

de determinar metais pode ser adequada para o uso em ligas metálicas (DA COL, 2013). Porém, em se tratando de amostras de bijuterias, há a necessidade de uma etapa prévia de dissolução da mesma, a qual possibilite a obtenção de uma solução contendo os elementos presentes na amostra (SILVA; SOUZA; GERVÁSIO, 2000).

A etapa de preparação da amostra é muito importante durante a análise química e, por vezes, contribui com o principal erro no resultado obtido. Isto está relacionado com amostras sólidas, ou seja, solo, sedimento, recursos minerais e ligas metálicas (SILVA; SOUZA; GERVÁSIO, 2000; SAFAROVA *et al.*, 2008; CHARLETON; BUFFIE; GOLTZ, 2007).

As abordagens mais comuns de preparo de amostra baseiam-se na destruição completa das substâncias orgânicas por aquecimento de uma porção da amostra na presença de fortes agentes oxidantes (HNO_3 , HClO_4 e H_2O_2) e ácidos minerais (HCl) ou suas misturas. Quando se utiliza uma mistura de ácidos, uma alta taxa de decomposição de amostras pode ser conseguida. As misturas são escolhidas com base no fato de que um ácido é eficaz como agente de decomposição, e um outro forma sais de complexos solúveis em água com determinados elementos (SAFAROVA *et al.*, 2008; CHARLETON; BUFFIE; GOLTZ, 2007).

Métodos de decomposição ácida de amostras sólidas em sistemas abertos são clássicos e amplamente utilizados em determinação de metais pesados (SAFAROVA *et al.*, 2008; CHARLETON; BUFFIE; GOLTZ, 2007). Apesar da decomposição em sistema aberto apresentar algumas desvantagens como, a perda de elementos voláteis e alto consumo de reagentes, ela também apresenta a vantagem de se trabalhar com quantidades maiores de amostra, além do baixo custo (SAFAROVA *et al.*, 2008).

Além das digestões em sistemas abertos usando chapa de aquecimento, tem-se as digestões em sistemas fechados usando equipamentos de micro-ondas. Procedimentos de digestão por micro-ondas são métodos de aquecimento das amostras com solução de digestão (ácidos) num recipiente fechado. A aplicação das micro-ondas permite tempos de reações mais curtos, a redução de vários passos para o preparo da amostra, maior homogeneidade de aquecimento, aumento do rendimento e melhor precisão (YANG *et al.*, 2013).

1.3 Técnicas analíticas empregadas para análise de metais

Na literatura, alguns trabalhos reportam a análise de metais em bijuterias utilizando a espectrometria de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectrometry*),

que é a técnica analítica usual para a quantificação de espécies de metais nessas amostras (SAFAROVA *et al.*, 2008; CHARLETON; BUFFIE; GOLTZ, 2007). Considerada como uma técnica analítica bem sucedida, a espectrometria de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma das mais utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão, e até mesmo gasosas, podendo estar associada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação (WELZ; SPERLING, 1999; SNEDDON; SMITH, 1995). A técnica apresenta algumas vantagens, tais como, facilidade de operação e reduzido número de linhas espectrais em relação à emissão, que acarreta uma possibilidade bem menor de interferência por sobreposição de linhas. Quanto às desvantagens, a espectrometria de absorção atômica apresenta faixa linear de trabalho relativamente pequena, menor frequência analítica quando se utiliza atomização eletrotérmica, elementos não metálicos como fósforo e enxofre não são determinados facilmente e, principalmente, possui uma detecção mono-elementar, fato que é reconhecido como a maior desvantagem (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A técnica de fluorescência de raios X (XRF) também é relatada na literatura para análise de bijuterias. A XRF é muito difundida nos dias atuais devido a sua capacidade de identificar e quantificar espécies de forma rápida, simples e com baixo custo operacional (DA COL, 2013). Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra. Porém a técnica é semi-quantitativa e apresenta limites de detecção um pouco elevados da ordem de 1 a 20 ppm para amostras sólidas (FILHO, 1999).

Além das técnicas espectroscópicas para a análise de metais, têm-se as técnicas voltamétricas. A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas 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 eletrólito suporte. Um dos três eletrodos é o eletrodo de trabalho, cujo potencial é aplicado em relação a um eletrodo de referência em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente versus potencial obtida é chamada de voltamograma (ALEIXO, 2003). Na célula, a corrente flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O eletrodo de trabalho mais importante usado em voltametria ainda é o eletrodo de mercúrio, que pode ser usado na forma de filme de mercúrio. Neste caso, o filme é depositado eletroquimicamente em superfícies sólidas, como de platina e carbono vítreo. A atuação do eletrodo de mercúrio é marcadamente na região catódica, em potenciais que podem variar de +0,3 V a -2,3 V versus o eletrodo de calomelano saturado (ECS), dependendo do meio utilizado. Esta região de potencial larga é onde ocorrem as reações eletródicas da maioria dos íons metálicos e de grande número de espécies orgânicas, por isso a sua importância (ALEIXO, 2003).

Dentre as técnicas voltamétricas existentes a voltametria de pulso diferencial com etapa de pré-concentração é um exemplo. Nesta técnica ocorre a pré- concentração do analito (ou um complexo do analito) na superfície do eletrodo de trabalho e esta etapa deve ocorrer antes da varredura e aquisição de sinal iniciar. Esta etapa normalmente ocorre sob aplicação de um potencial controlado durante um tempo determinado, e com condições hidrodinâmicas (transporte de massa) controlados e reproduzíveis (PACHECO *et al.*, 2013; MIKAAG; WANG; HARRISONB, 1996). Posteriormente o metal é analisado por oxidação a partir de um filme fino de Hg, após a aplicação do potencial de varredura de oxidação, obtendo-se uma corrente anódica resultante da dependência linear com a concentração dos metais, obtendo a redissolução do metal depositado (GUIMARÃES, 2011).

Uma grande vantagem desta técnica é determinar baixas concentrações de metais, além de permitir a determinação simultânea destes (OLIVEIRA *et al.*, 2004; SANCHO *et al.*, 2005). No que diz respeito a análise de metais em bijuterias não há trabalhos sendo reportados na literatura utilizando a técnica de voltametria, somente determinação de metais em outros tipos de amostras, tais como efluentes líquidos, solos e biodiesel (GUMARÃES, 2011).

Capítulo 2 - Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais:

Determinar cádmio e chumbo nas amostras de bijuterias através da voltametria de pulso diferencial e comparar com outras técnicas apropriadas.

2.2 Objetivos específicos:

- Investigar, inicialmente, os metais presentes nas amostras de bijuterias por fluorescência de raios X.
- Otimizar as condições necessárias para o preparo das amostras através da digestão das mesmas, utilizando combinações de diferentes ácidos e temperaturas.
- Analisar cádmio e chumbo nas amostras de bijuterias por voltametria de pulso diferencial e comparar com espectrometria de absorção atômica com chama.

Capítulo 3 - Parte
Experimental

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Foram realizados testes com ácidos concentrados e a mistura destes, tais como ácido clorídrico, ácido nítrico, e a mistura dos dois na proporção de 3:1 denominada água régia, todos adquiridos da Vetec. Os padrões dos analitos de interesse foram adquiridos pela Sigma-Aldrich, sendo eles o de cádmio e o de chumbo na concentração de 1000 mg L^{-1} e solução de mercúrio 1000 mg L^{-1} , o eletrólito suporte utilizado foi o ácido clorídrico supra puro na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os reagentes utilizados para a fusão alcalina foram, um reagente fundente Maxx Flux da Regon Labwere, fluoreto de amônio da Vetec e para a prensagem uma cera micropulverizada aglutinante. No preparo das soluções foi utilizada água deionizada ultrapura (Milli-Q Quantum Ex). Todo o material utilizado no trabalho foi previamente descontaminado em banho de ácido nítrico 10% v/v por 24 h.

3.2 Instrumentação

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato μ Autolab (EcoChemie, Utrecht, Holanda), conectado a um microcomputador, utilizando o software GPES 4.9. Uma célula de 5 mL composta por um sistema de três eletrodos foi utilizada: o de trabalho, de carbono vítreo com diâmetro de 2 mm modificado com mercúrio, o de referência $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl Sat})}$ fabricado no laboratório Núcleo de Pesquisa em Instrumentação e Separações Analíticas (Nupis) (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996) e o auxiliar de platina.

Testes para análise exploratória dos metais nas amostras foram realizados em um equipamento de raios X Bruker S-4 Pioneer da Votorantim metais, o aparelho de fusão alcalina da Claisse, e uma prensa Herzog.

Análises por absorção atômica foram realizadas no equipamento Thermo Scientific M series AA spectrometer no modo chama, o espectrômetro foi operado com lâmpadas de catodo oco dos elementos individuais (Photron, Pty Ltd) e análises por espectroscopia Raman em um espectrômetro dispersivo Bruker, modelo senterra com excitação em 532 nm.

A digestão em chapa foi realizada em uma chapa Quimis redonda com 20 cm de diâmetro e 220 V e a digestão por micro-ondas foi realizada em um equipamento de micro-ondas da Berghof (modelo speedwave four).

A moagem das amostras foi feita em um moinho de panela MPPV-1 Amef-Ltda. O ultrassom utilizado foi da Unique Ultrasonic Cleaner.

3.3 As amostras de bijuterias

As amostras de bijuterias (douradas e prateadas) foram adquiridas no comércio da cidade de Juiz de Fora MG. Cerca de 10 amostras diferentes foram adquiridas, com preços variáveis sendo em sua maioria amostras de pulseiras e cordões importados da China. Exemplos das mesmas podem ser observados na Figura 1.

Figura 1: Exemplos de algumas amostras prateada e dourada das bijuterias.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Além das amostras adquiridas no comércio local, dois lotes de amostras foram cedidas pela Polícia Civil, sendo que estas bijuterias foram apreendidas no comércio da cidade de Juiz de Fora no ano de 2015, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2: Dois lotes diferentes de bijuterias apreendidas pela Polícia Civil.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Capítulo 4 - Procedimientos

4 PROCEDIMENTOS

4.1 Digestão das amostras

Foram testadas formas diferentes de digestões das amostras, tanto em chapa (convencional) quanto por micro-ondas com diferentes ácidos concentrados e suas combinações. Nessa etapa verificou-se qual o procedimento mais adequado que visava à melhor recuperação dos analitos e qual indicava a melhor dissolução das amostras.

4.1.1 Digestão em chapa de aquecimento

Todos os processos de digestão em chapa foram feitos em duplicata, uma mistura de todas as amostras douradas foi realizada e denominada "mix", os ácidos testados foram o ácido nítrico 50 % v/v, água régia (ácido clorídrico e ácido nítrico (3:1)), e ácido clorídrico concentrado 38 % v/v.

O mix foi preparado pesando cerca de 0,2 g das amostras douradas, e utilizado para testes com os ácidos citados acima. No primeiro momento, adicionou-se 5,0 mL de ácido nítrico 50% v/v no mix que foi previamente pesado com massa em torno de 0,1 g e aqueceu-se a 110°C até a quase secura. Após, o procedimento foi repetido, até o momento em que não se observava mais diminuição do resíduo gerado, o tempo total para esta digestão foi em torno de 2h. Procedimento semelhante foi realizado para os outros ácidos, porém utilizando o volume de 2,5 mL, já que os mesmos eram concentrados.

4.1.2 Digestão assistida por radiação micro-ondas

Para as digestões assistidas por radiação micro-ondas dois procedimentos foram realizados, como pode ser visto nas Tabelas 1 e 2, ambos os procedimentos foram baseados em condições recomendadas pelo fabricante do equipamento.

Programa 1:

Tabela 1: Programa de aquecimento utilizado para a digestão por micro-ondas do mix dourado das bijuterias.

Temperatura (°C)	Tempo de aquecimento (min)	Tempo (min)	Potência (%)
200	10	30	90
50	1	10	0

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para este procedimento 100 mg da amostra do mix dourado foi pesada, e foram adicionados 5,0 mL de HCl concentrado e 1,0 mL de HNO₃ concentrado na capela, esperou-se cerca de 10 min e então 2,0 mL de H₂O₂ 30 % m/v foi adicionado. O frasco utilizado para o procedimento foi o DAP 60 que suporta até 40 bar de pressão.

Programa 2:

Tabela 2: Programa de aquecimento utilizado para a digestão por micro-ondas para amostra de aço-inoxidável.

Temperatura (°C)	Tempo de aquecimento (min)	Tempo (min)	Potência (%)
140	2	5	60
160	2	5	80
200	2	20	90
50	1	10	0
50	0	0	0

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para este programa de aquecimento, a amostra de aço inoxidável foi pesada em torno de 100 mg e foram adicionados 5,0 mL de HCl concentrado e 1,0 mL de HNO₃ concentrado. Todas as digestões foram feitas em duplicata. O frasco utilizado para o procedimento foi o DAP 60 que suporta até 40 bar de pressão.

4.2 Análises

Inicialmente as análises por fluorescência de raios X e espectroscopia Raman foram realizadas com intenção de explorar os metais presentes nas amostras e caracterizar os resíduos das digestões realizadas, respectivamente.

As análises das amostras previamente digeridas foram então realizadas pela VPD com o objetivo de quantificar os metais cádmio e chumbo presentes nas mesmas, e compará-las com espectrometria de absorção atômica com chama.

4.2.1 Fluorescência de raios X

Para a realização desta análise, as amostras passaram separadamente por um processo de moagem em um moinho de panela por 6 min. A mistura de 5 amostras douradas (2,0 g) foi usada para produzir uma pastilha e a mistura de 3 amostras prateadas (2,0 g) foi usada para produzir outra pastilha. Essas misturas foram realizadas com a intenção de fazer uma leitura no XRF de todas as amostras ao mesmo tempo. As pastilhas tinham 4 cm de diâmetro.

Para a confecção das pastilhas duas estratégias foram adotadas, e estão descritas abaixo.

Fusão Alcalina: A pastilha foi preparada com a mistura de 10 g de um reagente fundente com fluoreto de amônia e aproximadamente 0,6 g do mix das amostras. A mistura foi adicionada em um cadinho de platina e então colocada no aparelho de fusão a uma temperatura em torno de 1300°C. Após permanecer 17 minutos no equipamento a pastilha foi retirada, esperou-se o resfriamento e então foi analisada no XRF.

Prensagem: Outra forma utilizada para a confecção das pastilhas foi a utilização de uma prensa, em que uma pastilha era feita com uma cera inerte e a amostra de bijuteria. Nesse procedimento, 3 amostras prateadas (10 g) foram misturadas formando um mix e 5 amostras douradas (10 g) foram misturadas formando outro mix. O mix com uma massa em torno de 2,0 g foi adicionado à cera, e então foram prensadas resultando na pastilha para análise por XRF.

4.2.2 Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas adicionando-se uma porção dos resíduos individuais em uma lâmina de vidro. Os parâmetros de análise foram, o comprimento de onda de 532 nm com 20 condições de 10 s com uma potência de 2 mW.

4.2.3 Voltametria de pulso diferencial

Para as análises por voltametria de pulso diferencial, utilizou-se um sistema de três eletrodos, o de trabalho, de carbono vítreo modificado com mercúrio, o de referência Ag/AgCl (KCl Sat) e o auxiliar de platina. Os três eletrodos foram sonicados por 5 min antes do início das análises e o eletrodo de trabalho era polido em uma flanela com alumina ($\leq 10 \mu\text{m}$) por 80 vezes no início das análises.

Utilizou-se uma célula de 5,0 mL, contendo 2,0 mL do eletrólito suporte HCl 0,1 mol L⁻¹ e 20 μL de uma solução padrão de mercúrio 1000 mg L⁻¹ após adicionou-se 200 μL da amostra e então três adições de padrão com 20 μL de cada padrão na concentração de 3 mg L⁻¹, foram realizadas. A adição de solução de mercúrio indica que o eletrodo de carbono vítreo foi modificado in situ. Os parâmetros usados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros utilizados para a análise por voltametria de pulso diferencial.

Pré-tratamento		Potenciais	
Potencial de condicionamento	0 V	Potencial inicial	-0,9 V
Duração	20 s	Potencial Final	0,1 V
Potencial de deposição	-0,9 V	Velocidade	5,1 mV s ⁻¹
Duração	120 s	Amplitude de modulação	0,02505 V
Tempo de equilíbrio	12 s	Potencial de repouso	0 V
Tempo de modulação	0,05 s		
Tempo de intervalo	0,5 s		

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

4.2.4 F AAS

As análises por F AAS foram realizadas a partir da construção da curva analítica com faixa de concentração de 0,1 a 3,0 mg L⁻¹ para o cádmio e de 1,0 a 4,0 mg L⁻¹ para o chumbo, mediante diluição de um padrão estoque de 100 mg L⁻¹ de cada um dos analitos e a curva foi feita de forma multielementar e no mesmo meio em que a digestão foi realizada tanto para a chapa quanto por micro-ondas. Os parâmetros otimizados podem ser vistos na Tabela 4:

Tabela 4: Parâmetros otimizados no F AAS para análises das amostras de bijuterias.

Parâmetros de análise	Elementos	
	Cd	Pb
Comprimento de onda	326,1 nm	217,0 nm
Correção de fundo	Deutério	Deutério
Tipo de chama	Ar-acetileno	Ar-Acetileno
Largura da fenda	0,1 nm	0,1 nm
Altura do queimador	7,0 mm	7,0 mm
Vazão do gás acetileno	1,2 L min ⁻¹	1,1 L min ⁻¹

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

4.3 Estudos de interferências e ajustes instrumentais no F AAS

Para os estudos de interferências, três procedimentos foram testados, no primeiro, soluções padrões foram preparadas nas concentrações de 0,5 mg L⁻¹, 5 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹ de cobre, zinco e ferro todos na presença de cádmio na concentração de 0,5 mg L⁻¹, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5: Concentrações das soluções padrão em relação à solução de cádmio.

Proporções	Concentração em mg L ⁻¹		
	Cd:Cu	Cd:Zn	Cd:Fe
1:1	0,5:0,5	0,5:0,5	0,5:0,5
1:10	0,5:5	0,5:5	0,5:5
1:50	0,5:25	0,5:25	0,5:25

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

No segundo procedimento uma amostra de concentração conhecida de 263,0 mg L⁻¹ de cádmio foi utilizada adicionando uma concentração de 100 mg L⁻¹ de padrões de cobre, zinco e ferro separadamente na amostra, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6: Adição de padrão na amostra com concentração de 263,0 mg L⁻¹ de cádmio.

Concentração em mg L ⁻¹			
Interferentes	Cu	Fe	Zn
	100,0	100,0	100,0

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

O terceiro procedimento visou a alteração do comprimento de onda do cádmio de 228,8 nm para 326,1 nm, e a alteração da fenda de 0,5 nm para 0,1 nm.

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises por Fluorescência de raios X

As primeiras análises realizadas nas amostras de bijuterias foram por Fluorescência de raios X (XRF) em parceria com a Votorantim Metais (Juiz de Fora, MG), com o intuito de investigar os metais presentes nas amostras. Essa varredura inicial possibilitou a escolha dos metais que foram analisados no decorrer do projeto, além de ter sido um importante ponto de partida para as futuras análises.

No preparo das pastilhas através do procedimento da fusão alcalina, parte dos reagentes ficaram presos no fundo do recipiente, causando uma não-homogeneidade que foi avaliada visualmente das pastilhas resultantes (Figura 3A), esse fato observado está relacionado com a proporção dos reagentes que não foram nesse momento adequadas. Apesar disso, foi possível realizar as análises para as pastilhas e o resultado encontra-se na Tabela 7.

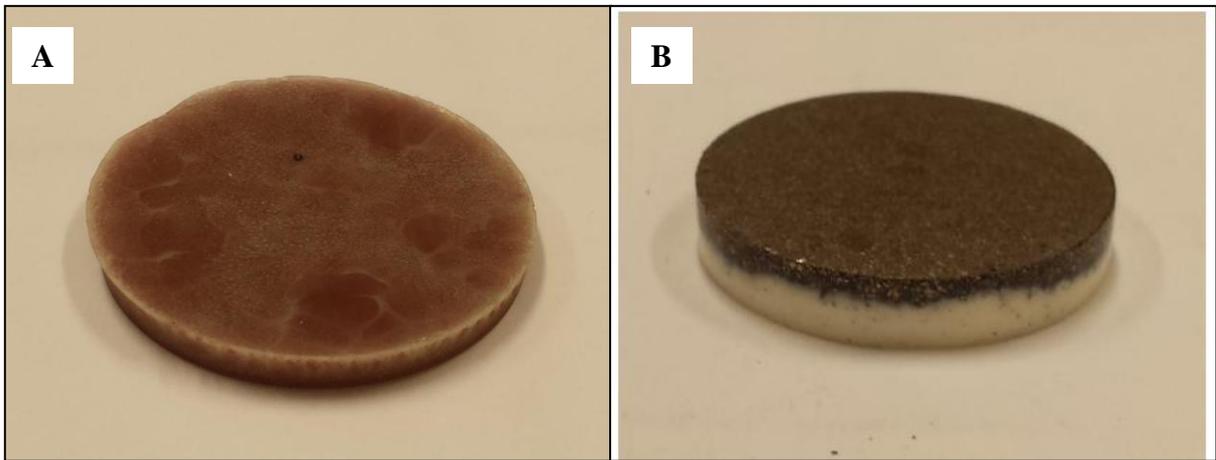
Na Tabela 7 é possível observar a ocorrência de diferentes metais (Cu, Zn, Fe, Al, etc) em bijuterias. Outros elementos estão em menores quantidades e não estão mostrados na Tabela 7 (Ca, Br, S, Cl, P, K, Sn, Mn, W). Também pode-se verificar a presença de metais tóxicos tais como chumbo e cromo. A presença destes metais nestes materiais é algo extremamente preocupante para a saúde das pessoas que utilizam estas peças.

Devido ao problema inicial, de partes das pastilhas terem ficado retidos no cadinho e a falta de homogeneidade, outra estratégia foi utilizada, confeccionando a pastilha por prensagem. Neste tipo de procedimento a amostra não passava por nenhum processo de aquecimento e a superfície da pastilha era inteira da amostra e se apresentava de forma homogênea como pode ser avaliado visualmente na Figura 3B.

Para este tipo de pastilha era necessário que uma quantidade de aproximadamente 2 mm de amostra fosse acrescentado para garantir que os raios X conseguissem penetrar e fazer a leitura apropriada, os resultados para esta análise encontram-se na Tabela 7.

Também é observado que quando se utilizou a prensa para fabricar as pastilhas, houve um aumento na concentração de Cu e o aparecimento de quantidades de Cd em ambas as misturas. No primeiro caso o Cd não havia sido detectado, indicando que nas pastilhas feitas por fusão alcalina pode ter ocorrido a perda desse analito de interesse.

Figura 3: Pastilha confeccionada por fusão alcalina (A) e por prensagem (B).



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 7: Análise por Fluorescência de raios X para as amostras do mix dourado e prateado de bijuterias.

Elementos	Fusão		Prensa	
	Mix dourado (% m/m)	Mix prateado (% m/m)	Mix dourado (% m/m)	Mix Prateado (% m/m)
Cu	0,80	2,30	31,0	37,0
Zn	17,0	32,0	22,0	27,0
Fe	28,0	8,90	12,0	6,20
Al	nd	0,22	0,30	0,22
Si	0,30	0,30	0,50	0,50
Cr	0,06	nd	0,02	0,02
Ti	0,01	nd	0,10	0,03
Co	0,02	nd	0,01	nd
Ni	nd	nd	nd	0,01
Ag	nd	nd	nd	nd
Au	nd	nd	nd	nd
Cd	nd	nd	7,00	5,70
Pb	1,13	2,60	2,16	3,00

*nd- não detectado

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Devido aos bons resultados obtidos com a pastilha por prensagem, análises individuais das bijuterias foram realizadas e os resultados podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 8: Análise por XRF das amostras individuais de bijuterias em % m/m.

Elementos	Cu	Zn	Fe	Al	Si	Cr	Ti	Co	Ni	Ag	Au	Cd	Pb
Amostra 1	56,0	28,0	3,0	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Amostra 2	56,0	27,0	3,50	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Amostra 3	9,10	0,20	0,90	nd	0,20	nd	0,30	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Amostra 3P	16,0	0,10	49,0	0,30	0,70	0,07	0,13	nd	0,01	nd	nd	nd	nd
Amostra 4	3,60	22,0	9,30	0,20	0,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10,0	0,20
Amostra 5	39,0	23,0	5,10	nd	0,80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8,40
Amostra 6	14,0	15,0	3,80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,70	3,80
Amostra 7	3,30	12,0	17,5	0,10	0,40	nd	0,10	nd	nd	nd	nd	6,00	0,40
Amostra 8	16,0	0,80	20,0	nd	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Amostra 9	37,0	19,0	19,0	0,30	0,20	0,05	nd	nd	0,01	nd	nd	nd	0,06

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, foi possível verificar que as bijuterias analisadas tinham a presença de grande quantidade de cobre e zinco, indicando assim, que as ligas utilizadas para sua confecção são latões (Cu-Zn) (PANNONI, 2002).

Também foi possível perceber a presença, em algumas amostras de metais tóxicos como o cádmio e o chumbo. Como esses valores de concentrações não estão de acordo com os limites brasileiros permitidos (0,01 % para o Cd e 0,03 % para o Pb), experimentos por voltametria foram realizados para confirmar tal fato.

5.2 Digestão das amostras

O processo de digestão das amostras iniciou-se com testes para diferentes ácidos concentrados e suas misturas, para verificar quais apresentavam as melhores porcentagens de dissolução. O procedimento com ácido nítrico foi baseado na literatura, porém seus resultados não foram satisfatórios e um estudo com outros ácidos foi necessário. Primeiramente as digestões foram realizadas em chapa de aquecimento, conforme procedimento indicado no item 4.1.1. Os testes foram realizados com o mix dourado das bijuterias e os resultados para cada teste se apresentam na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados das digestões das amostras do mix dourado em chapa para diferentes ácidos.

Ácidos	Massa pesada (g)	% dissolução
HNO ₃ 50% v/v	0,1726	35
Água Régia 1 adição	0,1786	46
Água Régia/US*	0,1734	52
Água Régia 3 adições	0,1855	65
HCl	0,1770	72

*Ultrassom

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser verificado na Tabela 9, o ácido que apresentou melhor porcentagem de dissolução foi o ácido clorídrico concentrado, onde volumes de 2,5 mL foram adicionados por 3 vezes, este teste foi realizado na temperatura de 110° C. A porcentagem de dissolução foi calculada a partir da diferença da massa total das amostras pesadas e da massa dos resíduos. Devido a estes resultados escolheu-se o HCl como ácido para as digestões posteriores. Digestões para as amostras individuais estão representados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultado das porcentagens de dissolução para as amostras individuais de bijuterias com HCl.

Amostras	Massas médias pesadas (g)	% de dissolução média
1	0,1021	55
2	0,1016	54
3	0,1128	28
3P	0,1026	88
4	0,1038	Totalmente digerida
5	0,1023	56
6	0,1026	90
7	0,1012	Totalmente digerida
8	0,1051	53
9	0,1032	62

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

De acordo com os dados da Tabela 10, verificou-se a heterogeneidade das amostras avaliadas. Como pôde-se perceber as porcentagens de dissolução foram variáveis sendo que para as amostras 4 e 7 não se observou a formação de resíduos, sendo estas totalmente digeridas. Enquanto que a amostra 3 foi a que obteve a pior taxa de dissolução

sendo esta de 28 %. Uma possível causa para esta taxa tão baixa de dissolução pode estar relacionada com o processo de moagem desta amostra que não foi tão eficaz quanto para as outras, sendo que a amostra 3 apresentou-se com mais resistência ao processo, resultando em um pó com muitas partículas grandes, o que diminuiu significativamente a superfície de contato resultando assim em uma dissolução pouco eficiente. Outro fato que também deve ser avaliado é a homogeneidade da chapa de aquecimento, pois a mesma não apresenta temperaturas uniformemente distribuídas o que pode influenciar no processo de digestão, pois, amostras que se encontravam em regiões menos aquecidas podem ter uma digestão mais ineficiente que outras que encontravam-se em partes mais aquecidas.

Devido ao procedimento de digestão em chapa apresentar resíduos ao final do processo, digestões foram realizadas usando um equipamento de micro-ondas. Para este teste foi utilizado o programa de aquecimento 1 descrito no procedimento 4.1.2. Para este programa testado, a amostra não obteve bom resultado, pois a digestão não foi total, sobrando resíduo ao final do procedimento, como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4: Resíduo gerado na digestão assistida por radiação micro-ondas pelas condições apresentadas na Tabela 1.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Em um segundo momento, uma amostra de bijuteria de aço inoxidável, como era indicada na embalagem, foi submetida ao programa de aquecimento 2 descrito no procedimento 4.1.2. Essa amostra foi utilizada pois se tratava de uma amostra mais resistente ao processo de moagem, caso a digestão funcionasse para ela, poderia ser adequada para as outras amostras. O resultado para esta digestão foi completamente satisfatório, pois ao final

do procedimento nenhum resíduo foi observado, indicando assim uma digestão total, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5: Digestão total por micro-ondas da amostra de aço-inoxidável.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

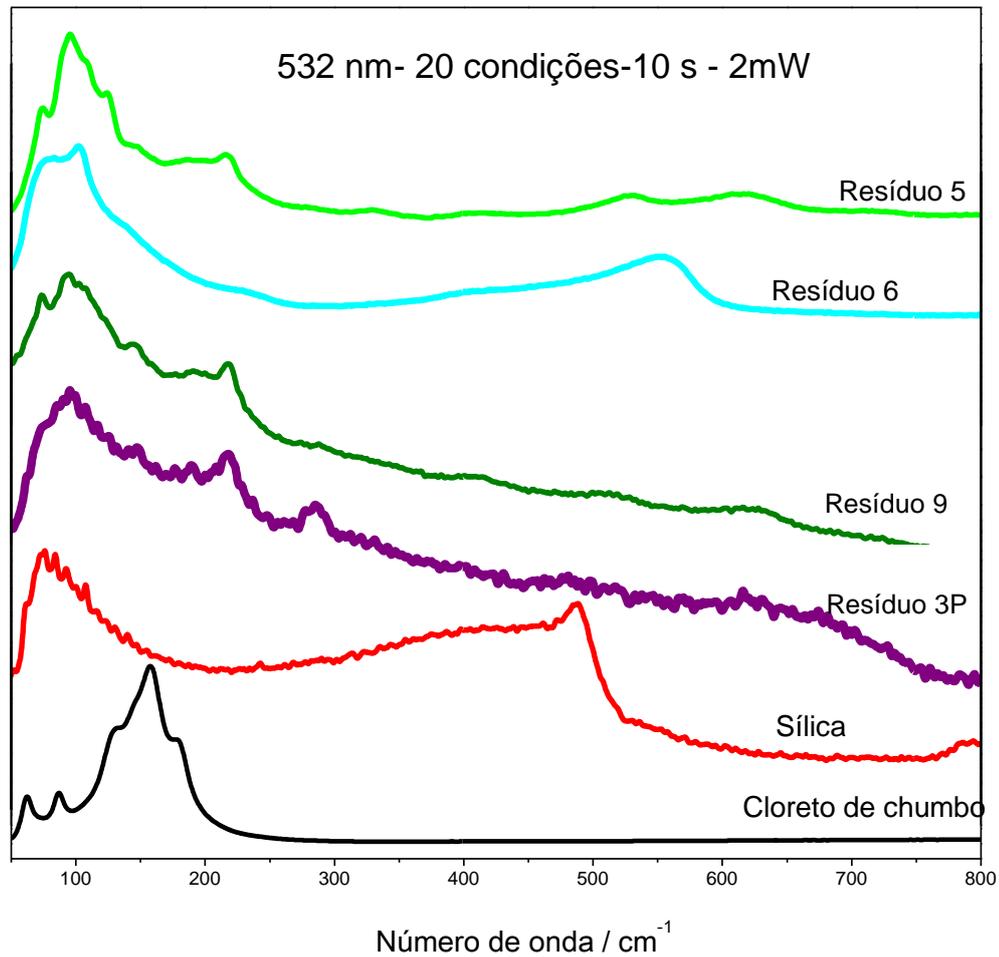
Portanto a partir deste momento as digestões passaram a ser realizadas por micro-ondas utilizando o programa de aquecimento 2 descrito no item 4.1.2.

5.3 Análises por Espectroscopia Raman

Com a intenção de caracterizar os resíduos das digestões em chapa, a análise por Espectroscopia Raman foi utilizada, os resíduos analisados foram os correspondentes as amostras 3P, 5, 6 e 9.

Em um primeiro momento os espectros dos resíduos foram feitos e pôde-se perceber uma certa semelhança entre eles, como pode ser avaliado no Gráfico 1. Nesse mesmo espectro foi avaliado o padrão de cloreto de chumbo e sílica, visto que ambos poderiam estar presentes nos resíduos.

Gráfico 1: Espectros dos resíduos de digestão para as amostras 3P, 5, 6 e 9 de bijuterias e para os padrões de cloreto de chumbo e sílica.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

De acordo com os espectros do Gráfico 1, foi possível verificar que os resíduos em questão não são de cloreto de chumbo, pois a banda mais expressiva deste composto em aproximadamente 150 cm^{-1} , não é compatível com as bandas existentes nos resíduos. Enquanto que a avaliação do espectro do padrão de sílica sugere que nos resíduos, uma banda na região baixa em aproximadamente 50 cm^{-1} , é semelhante para a sílica e os resíduos, porém uma segunda banda em aproximadamente 500 cm^{-1} , não é coincidente para os resíduos 3P e 9 sugerindo que não é a sílica presente nesses resíduos. Já para os resíduos 5 e 6 a presença desta segunda banda em aproximadamente 500 cm^{-1} , é verificada, porém quando as mesmas amostras foram digeridas por micro-ondas, ao final do processo não foi observado a presença de resíduos, descartando o fato de ser sílica, pois se nessas amostras a sílica estivesse

presente, essa digestão não seria completa, uma vez que a sílica só é digerida na presença de ácido fluorídrico.

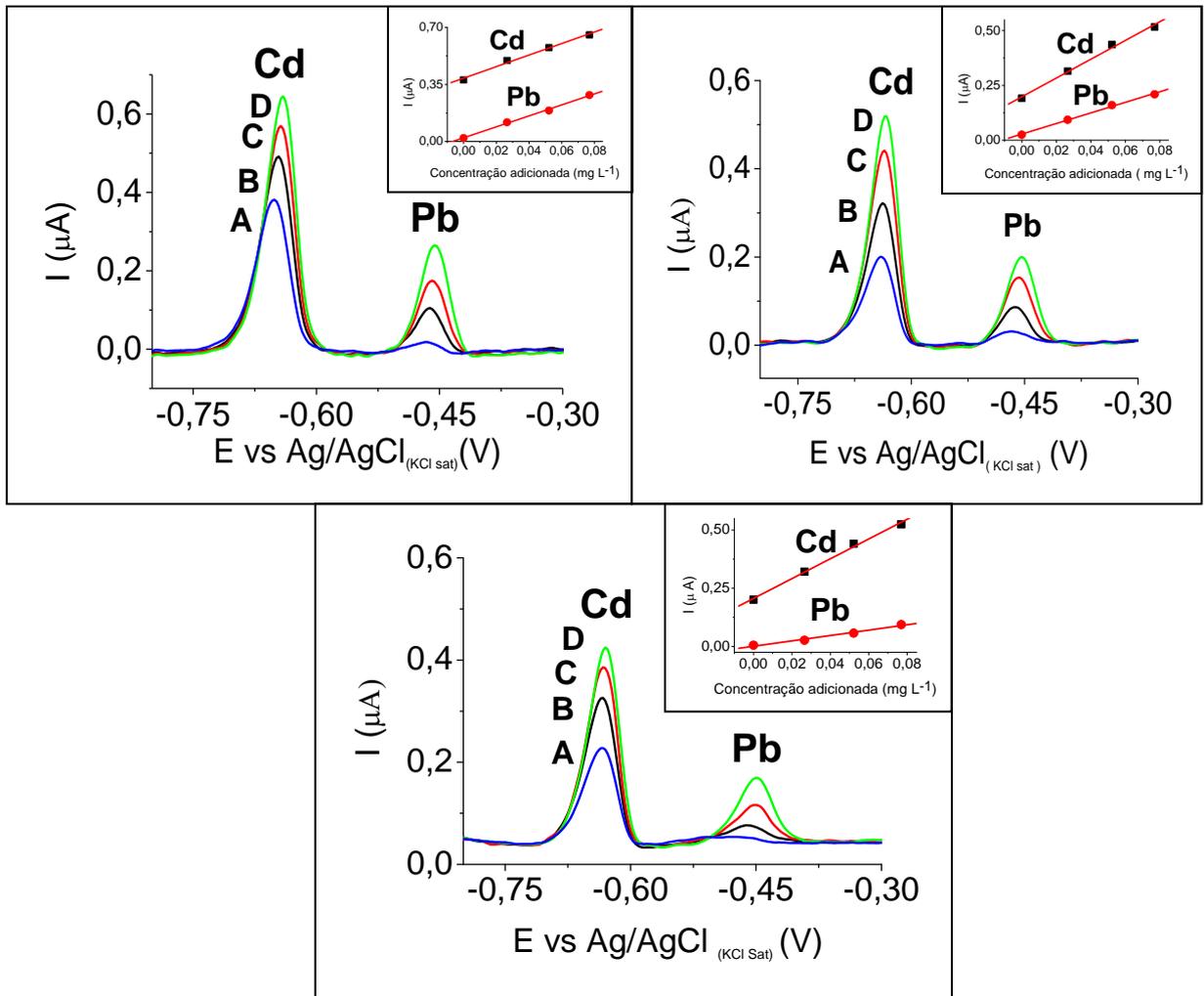
5.4 Análises por voltametria de pulso diferencial

Para as análises realizadas por eletroquímica, a técnica escolhida foi a voltametria de pulso diferencial. A escolha da técnica está associada a seus baixos limites de detecção, além da possibilidade de análise simultânea dos analitos de interesse, livre da presença de interferentes. Todos os parâmetros de análise já foram otimizados pelo grupo de pesquisa Núcleo de Pesquisa em Instrumentação e Separações Analíticas (Nupis), para a determinação dos analitos de interesse.

As amostras analisadas por voltametria já haviam passado pela etapa de digestão em chapa e algumas amostras também foram digeridas por micro-ondas, desta forma foi possível comparar os resultados para os dois tipos de digestão.

Nessa etapa o objetivo era analisar simultaneamente Cd e Pb e para tanto os experimentos com a adição de padrão foram realizados. Os voltamogramas para a triplicata da amostra 4A com digestão em chapa e suas curvas são apresentados no Gráfico 2 e suas equações de retas obtidas através das curvas de adição de padrão para o cádmio e o chumbo na Tabela 11.

Gráfico 2: Voltamogramas e curvas de adição de padrão das triplicatas da amostra 4A para digestão em chapa. A - 2 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, 20 µL de Hg 1000 mg L⁻¹ e 200 µL de amostra; B - adição de 20 µL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb; C - adição de 40 µL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb; D - adição de 60 µL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 11: Equações das retas em triplicata para os analitos Cd e Pb da amostra 4A com digestão em chapa.

Analito	Equação da reta
Cd	$y = 5,12 \cdot 10^{-4} x + 7,49 \cdot 10^{-6} R = 0,982$
	$y = 2,69 \cdot 10^{-4} x + 1,31 \cdot 10^{-5} R = 0,966$
	$y = 3,95 \cdot 10^{-4} x + 1,15 \cdot 10^{-5} R = 0,979$
Pb	$y = 1,30 \cdot 10^{-4} x + 2,37 \cdot 10^{-6} R = 0,993$
	$y = 1,41 \cdot 10^{-4} x + 1,10 \cdot 10^{-6} R = 0,999$
	$y = 7,15 \cdot 10^{-5} x + 2,53 \cdot 10^{-6} R = 0,993$

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

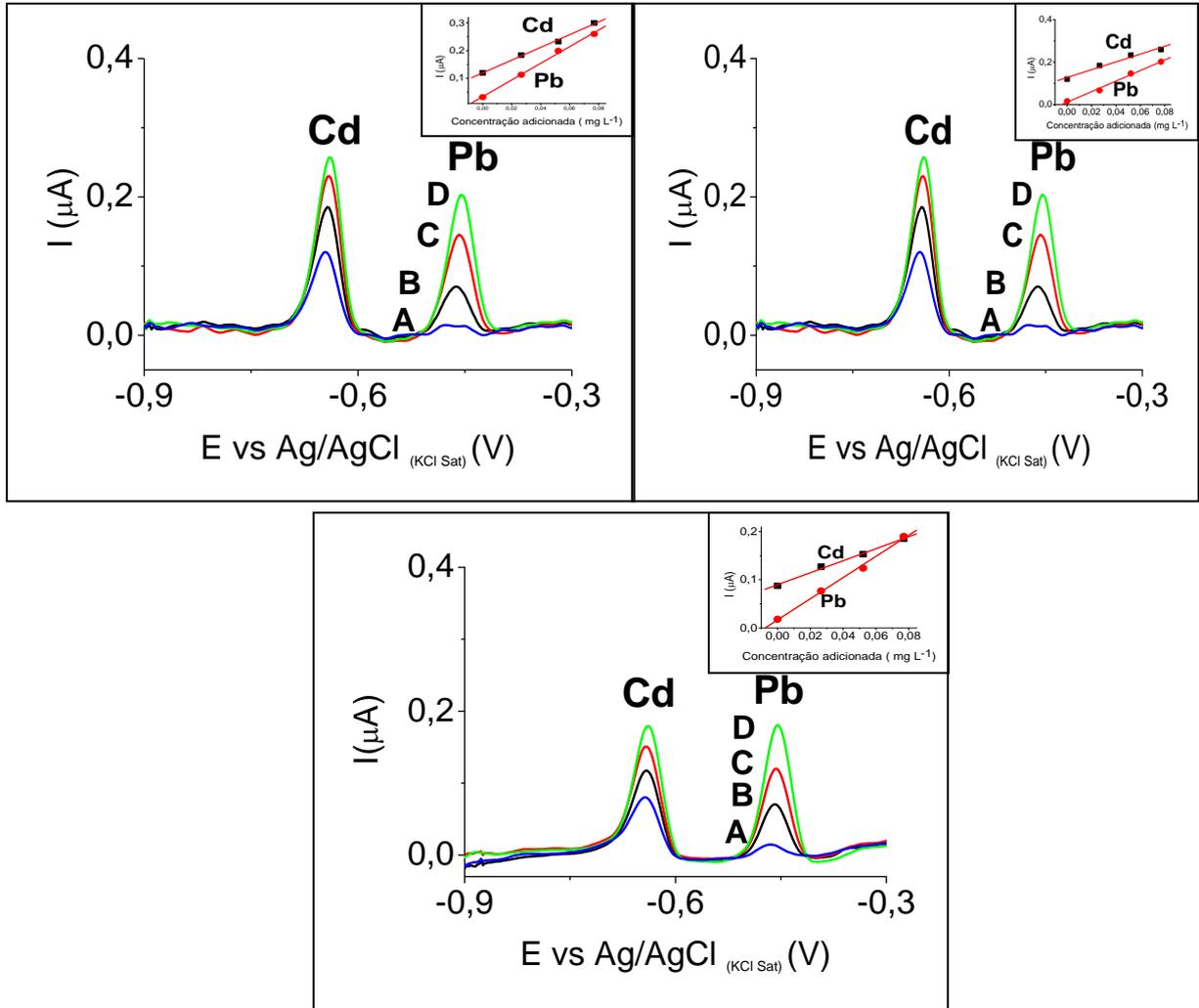
Como pode ser observado no Gráfico 2, os voltamogramas foram obtidos em triplicata, seus perfis foram semelhantes. Logo é possível verificar a presença de dois picos, nos potenciais de aproximadamente -0,65 V e -0,45 V, possivelmente referentes à presença de Cd e Pb, respectivamente, na amostra.

A presença desses metais foi confirmada através da adição dos padrões de Cd e Pb. Com essa adição houve um aumento no sinal analítico referente a ambos os metais, confirmando a presença dos mesmos na amostra analisada. Nessas condições, somente Cd e Pb foram analisados, possibilitando assim uma análise sem interferentes.

De acordo com a Tabela 11 foi possível verificar as equações das retas para o cádmio e para o chumbo. Como pode ser observado as equações das triplicatas não foram sempre as mesmas, o que resultou em concentrações diferentes nas réplicas, porém com desvios pequenos entre elas. Esses problemas em relação aos desvios são explicados pela agitação da solução que deve acontecer sempre da mesma forma, e para este caso isso não foi atingido, além da deposição de mercúrio no eletrodo de trabalho que também não acontece de maneira semelhante em todas as análises.

Voltamogramas e curvas da mesma amostra digerida por micro-ondas foram registrados no Gráfico 3, e as equações de reta para os metais também podem ser vistas na Tabela 12.

Gráfico 3: Voltamogramas e curvas de adição de padrão das triplicatas da amostra 4A para digestão por micro-ondas. A - 2 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, 20 µL de Hg 1000 mg L⁻¹ e 200 µL amostra; B - adição de 20 µL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb; C - adição de 40 µL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb; D - adição de 60 µL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 12: Equações das retas em triplicata para os analitos Cd e Pb da amostra 4A com digestão por micro-ondas.

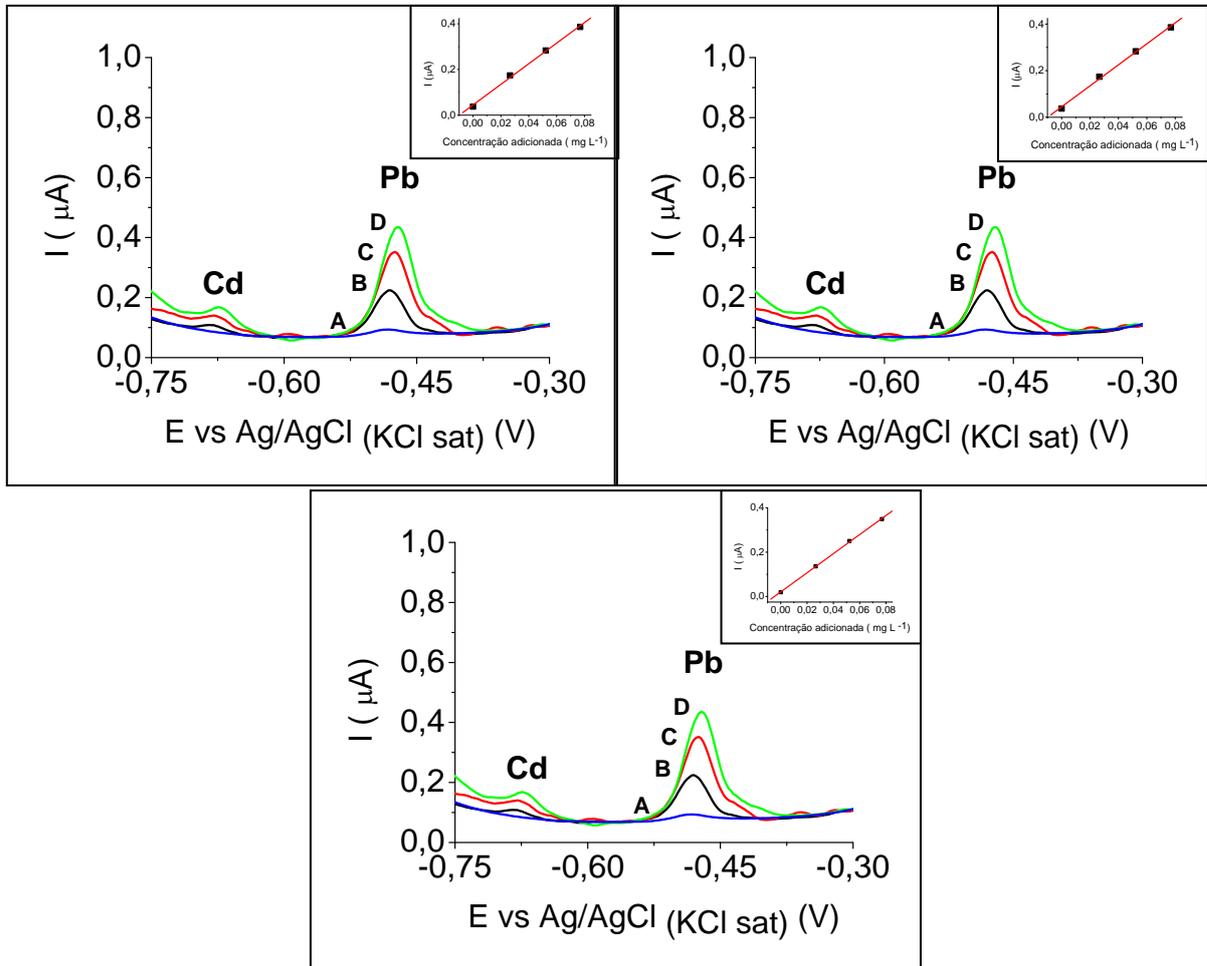
Analito	Equação da reta
Cd	$y = 3,50 \cdot 10^{-5} x + 1,56 \cdot 10^{-6} R = 0,918$
	$y = 1,83 \cdot 10^{-5} x + 1,28 \cdot 10^{-6} R = 0,987$
	$y = 1,10 \cdot 10^{-5} x + 7,39 \cdot 10^{-7} R = 0,997$
Pb	$y = 3,10 \cdot 10^{-5} x + 3,43 \cdot 10^{-7} R = 0,998$
	$y = 2,48 \cdot 10^{-5} x + 1,18 \cdot 10^{-7} R = 0,996$
	$y = 6,97 \cdot 10^{-6} x + 2,89 \cdot 10^{-7} R = 0,955$

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Da mesma forma que a análise para a digestão em chapa, a digestão por micro-ondas obteve o mesmo perfil de voltamograma para ambos os analitos.

Para as amostras cedidas pela Polícia Civil, as análises foram realizadas por F AAS e VPD. Voltamogramas e curvas para as análises dessas amostras foram construídos e podem ser observados no Gráfico 4 e suas respectivas equações de reta estão apresentadas na Tabela 13.

Gráfico 4: Voltamogramas e curvas de adição de padrão da amostra do lote 7063 da Polícia para digestão por micro-ondas. A - 2 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, 20 μL de Hg e 200 μL amostra; B - adição de 20 μL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb; C - adição de 40 μL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb; D - adição de 60 μL de padrão 3 mg L⁻¹ de Cd e Pb.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 13: Equações das retas em triplicata para a amostra 6 do lote 7063/2015 da Polícia Civil com digestão por micro-ondas.

Analito	Equações da reta
Pb	$y = 1,28 \cdot 10^{-5} x + 7,50 \cdot 10^{-7} R = 0,998$
	$y = 1,30 \cdot 10^{-5} x + 7,63 \cdot 10^{-7} R = 0,991$
	$y = 2,02 \cdot 10^{-5} x + 8,40 \cdot 10^{-7} R = 0,998$

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser visto na Tabela 13 as equações de reta da triplicata para o chumbo obtiveram coeficientes de correlação parecidos. Os resultados encontrados para as outras amostras analisadas podem ser vistos na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados das análises por voltametria em % m/m na digestão em chapa.

Amostra	Concentração (% m/m)	
	Cd	Pb
1A	0,040 ± 0,001	0,010 ± 0,003
1B	0,040 ± 0,001	0,010 ± 0,002
2A	0,030 ± 0,001	0,010 ± 0,005
2B	0,020 ± 0,001	0,010 ± 0,001
3A	0,010 ± 0,001	0,020 ± 0,003
3B	0,010 ± 0,002	0,020 ± 0,001
3AP	< LD	0,030 ± 0,004
3BP	< LD	0,060 ± 0,002
4A	2,29 ± 0,12	0,19 ± 0,03
4B	0,86 ± 0,19	0,24 ± 0,03
5A	< LD	6,09 ± 0,04
5B	< LD	8,51 ± 0,04
6A	1,69 ± 0,20	2,74 ± 0,09
6B	1,45 ± 0,22	6,18 ± 0,07
7A	0,18 ± 0,08	0,11 ± 0,06
7B	0,30 ± 0,09	0,06 ± 0,02
8A	0,010 ± 0,002	< LD
8B	0,010 ± 0,001	< LD
9A	< LD	0,060 ± 0,006
9B	< LD	0,080 ± 0,006

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser visto na Tabela 14, foi possível quantificar os analitos de interesse na maioria das amostras, A e B são as duplicatas das digestões, sendo que para algumas, as concentrações estavam abaixo do limite de detecção. As concentrações de Cd variaram de <

LD a 2,29 % m/m enquanto que as de Pb foram entre < LD a 8,51 % m/m. A amostra 4 (4A e 4B) apresentou uma maior discrepância nos resultados das duplicatas, a justificativa para tal fato pode estar relacionada com a falta de homogeneidade da chapa de aquecimento, demonstrando que 4A e 4B ficaram em regiões diferentes e portanto obtiveram digestões desiguais.

Os resultados para algumas amostras que foram digeridas por micro-ondas encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados das análises por voltametria em % m/m na digestão por micro-ondas.

Amostra	Concentração (% m/m)	
	Cd	Pb
4A	3,74 ± 0,10	0,69 ± 0,07
4B	4,05 ± 0,17	0,61 ± 0,03
6A	2,50 ± 0,17	7,55 ± 0,20
6B	2,58 ± 0,20	6,95 ± 0,12
7A	3,04 ± 0,07	0,73 ± 0,04
7B	3,38 ± 0,08	0,72 ± 0,01

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

De acordo com a Tabela 15, foi possível verificar que as concentrações de Cd e Pb aumentaram quando a digestão foi realizada por micro-ondas, indicando que na digestão feita em chapa algumas perdas dos analitos de interesse foram verificadas, além disso as duplicatas melhoraram significativamente. Portanto, o procedimento de digestão por micro-ondas foi o escolhido para realizar as análises das amostras cedidas pela Polícia Civil que também foram analisadas pela VPD, e os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados das análises por voltametria em % m/m das amostras dos lotes 7062 e 7063 da Polícia Civil na digestão por micro-ondas.

Amostra	Concentração (% m/m)	
	Cd	Pb
7062 1A	< LD	0,010 ±0,001
7062 1B	< LD	0,010 ±0,001
7062 2A	< LD	0,010 ±0,001
7062 2B	< LD	0,004 ±0,001
7062 3A	< LD	0,004 ±0,001
7062 3B	< LD	0,004 ±0,001
7063 4A	< LD	0,004 ±0,001
7063 4B	< LD	0,004 ±0,001
7063 5A	< LD	0,010 ±0,001
7063 5B	< LD	0,010 ±0,001
7063 6A	< LD	0,020 ±0,001
7063 6B	< LD	0,020 ±0,001

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser observado na Tabela 16, as amostras cedidas pela polícia apresentaram concentrações de chumbo que variaram de 0,004 a 0,010 % m/m e as concentrações de cádmio foram abaixo do limite de detecção para todas as amostras.

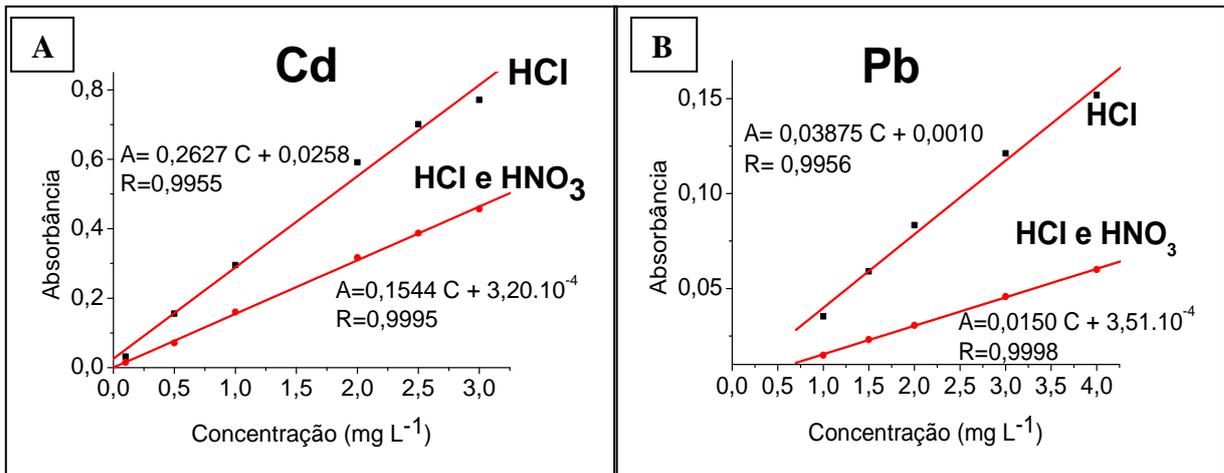
5.5 Análises por F AAS

Com a intenção de comparar as análises realizadas por voltametria de pulso diferencial, as análises por espectrometria de absorção atômica por chama foi realizada. Para esta etapa todas as amostras anteriormente digeridas e analisadas por voltametria foram analisadas por F AAS. Como a técnica é mono elementar duas curvas de calibração foram construídas e no mesmo meio em que a digestão foi realizada para obtermos uma simulação de matriz e desta forma não existir interferência do meio. As curvas feitas para a digestão em chapa estavam em meio de HCl e para a digestão por micro-ondas em meio de HCl e HNO₃.

As análises foram realizadas com curva externa que podem ser vistas no Gráfico

5.

Gráfico 5: Curvas de calibração para análise no F AAS. A - Curvas para o Cd em meio de HCl e em meio de HCl e HNO₃. B - Curvas para o Pb em meio de HCl e em meio de HCl e HNO₃



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser observado nas curvas para o cádmio e o chumbo, o coeficiente angular da curva foi maior quando o meio utilizado foi o HCl, para ambos analitos, isto indica que em meio de HCl a atomização é favorecida. Porém a digestão que apresentou melhores resultados, ou seja, apresentou ausência de resíduos, foi em meio de HCl e HNO₃, apesar da sua sensibilidade ter sido inferior.

A partir das curvas construídas foi possível analisar as amostras e quantificar os analitos presentes, e os resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados das análises por F AAS em % m/m na digestão em chapa.

Amostra	Concentração (% m/m)	
	Cd	Pb
1A	< LD	< LD
1B	< LD	< LD
2A	0,08 ± 0,01	< LD
2B	0,04 ± 0,01	< LD
3A	< LD	0,020 ± 0,001
3B	< LD	0,020 ± 0,001
3AP	< LD	0,020 ± 0,001
3BP	< LD	0,050 ± 0,001
4A	22,40 ± 0,03	0,160 ± 0,001
4B	23,60 ± 0,03	0,020 ± 0,001
5A	< LD	7,39 ± 0,01
5B	< LD	7,39 ± 0,01
6A	16,70 ± 0,01	9,85 ± 0,02
6B	16,70 ± 0,01	8,52 ± 0,02
7A	11,50 ± 0,02	0,44 ± 0,01
7B	12,50 ± 0,02	0,41 ± 0,01
8A	< LD	< LD
8B	< LD	< LD
9A	0,010 ± 0,001	0,030 ± 0,001
9B	0,010 ± 0,001	0,030 ± 0,001

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como é possível perceber, na Tabela 17, para algumas amostras o resultado foi abaixo do limite de detecção não sendo possível quantificar os analitos. As concentrações de Cd variaram de < LD a 23,6% m/m, valores superiores aos encontrados por voltametria (Tabela 14) enquanto que as de Pb foram entre < LD a 9,85% m/m, valores mais próximos dos encontrados por voltametria.

Algumas amostras foram digeridas por micro-ondas e analisadas por F AAS, os resultados podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados das análises por F AAS em % m/m para as amostras adquiridas no comércio local digeridas por micro-ondas.

Amostras adquiridas		
Amostra	Concentração (% m/m)	
	Cd	Pb
4A	20,74 ± 0,03	3,27 ± 0,01
4B	20,16 ± 0,02	3,69 ± 0,03
6A	12,98 ± 0,01	13,90 ± 0,02
6B	13,62 ± 0,01	14,78 ± 0,01
7A	11,84 ± 0,01	3,90 ± 0,02
7B	11,27 ± 0,01	5,29 ± 0,01

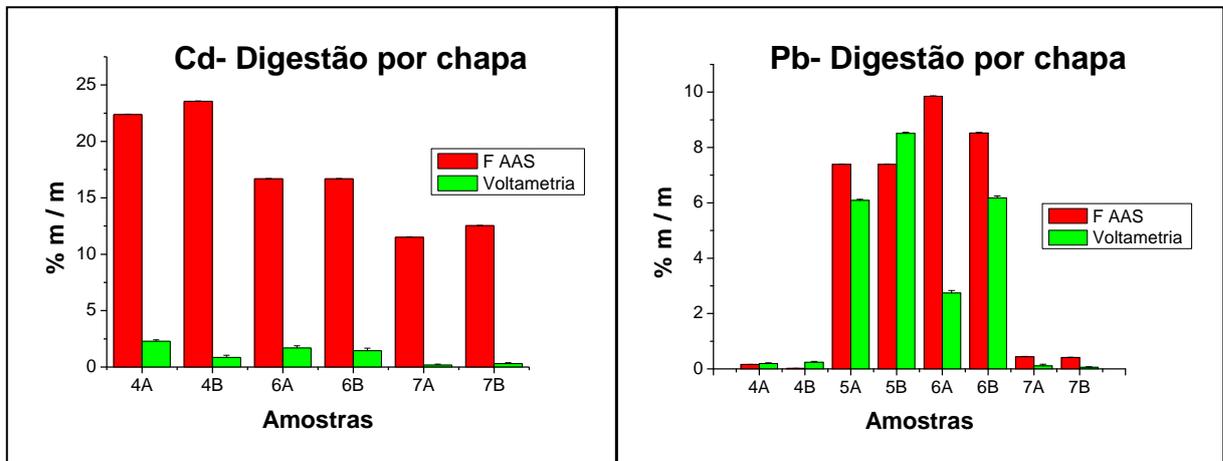
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser observado na Tabela 18, os resultados encontrados para as amostras adquiridas digeridas por micro-ondas e analisadas por F AAS variaram de 11,27 a 20,74 % m/m para o cádmio e de 3,27 a 14,78 % m/m para o chumbo, valores bem mais elevados que os encontrados por voltametria que variaram de 2,50 a 4,05 % m/m para o cádmio e de 0,61 a 7,55 % m/m para o chumbo.

5.6 Comparação entre técnicas

Quando os resultados entre as duas técnicas utilizadas foram avaliados, foi observado que, há uma falta de concordância entre as técnicas, principalmente para as amostras que continham quantidades mais elevadas para ambos os metais, como pode ser observado no Gráfico 6. Vale ressaltar que todos os resultados mostrados nesse gráfico foram das amostras digeridas em chapa de aquecimento.

Gráfico 6: Comparação das técnicas F AAS e VPD para o cádmio e chumbo com digestão em chapa.



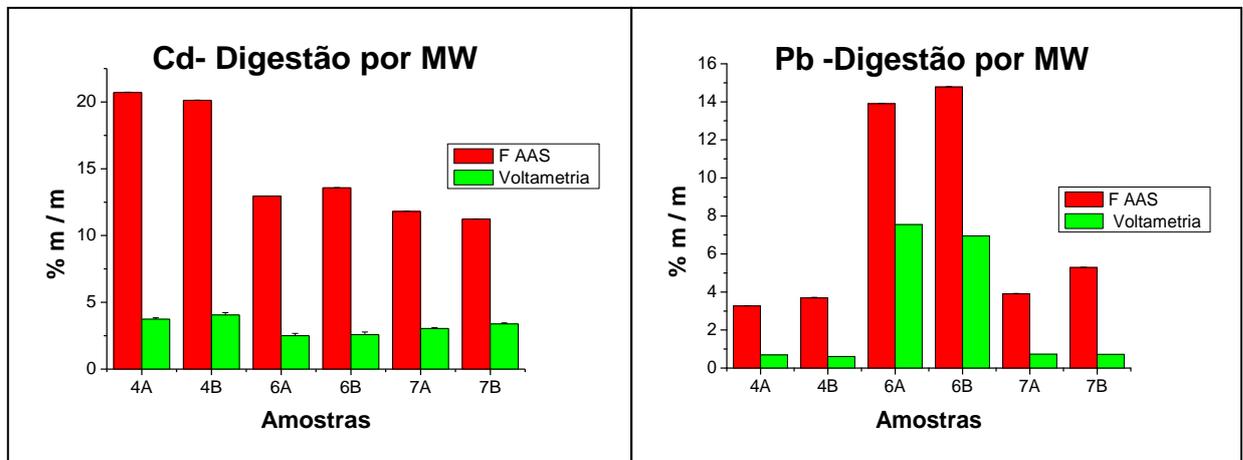
Fonte: ELABORADA PELOPRÓPRIO AUTOR

Os resultados para as duplicatas também não foram bons, visto que era para serem valores muito próximos uma vez que se trata de réplicas autênticas da mesma amostra. Uma justificativa para esta diferença pode estar associada ao processo de digestão, pois na chapa de aquecimento por conta da falta de homogeneidade na sua superfície as duplicatas foram digeridas de formas diferentes, resultando portanto em valores diferentes após a análise, além da perda de elementos voláteis, como o cádmio, por exemplo, uma vez que o sistema é aberto e esta perda é inevitável.

Portanto, para verificar o procedimento de preparo de amostra, a digestão assistida por radiação micro-ondas foi realizada para três amostras que já haviam passado pelo processo de digestão em chapa e que apresentaram quantidades altas dos metais analisados.

Os resultados encontrados para elas se apresentam no Gráfico 7.

Gráfico 7: Comparação das técnicas F AAS e VPD para o cádmio e o chumbo com digestão por micro-ondas.



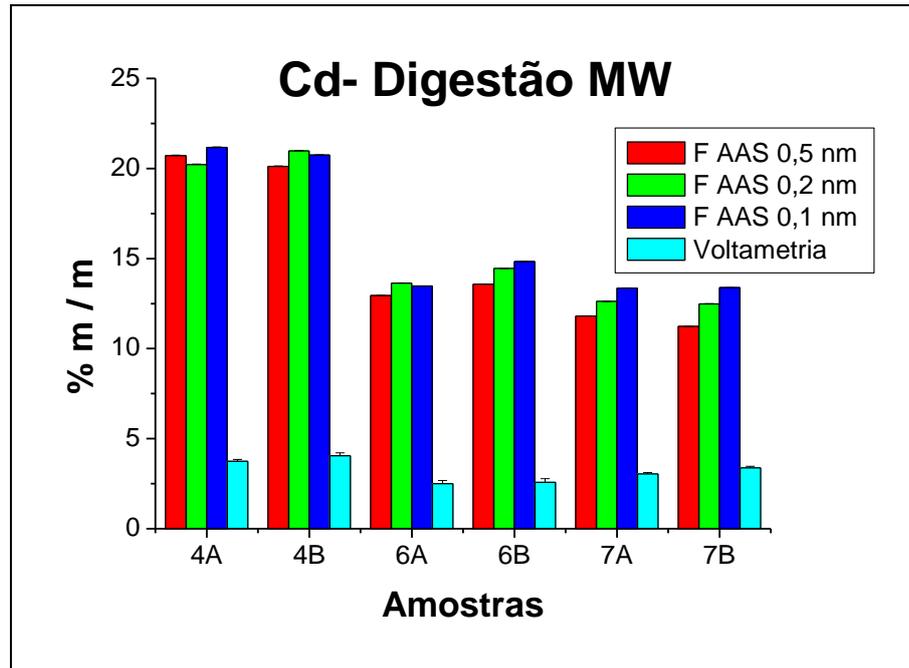
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser observado, quando a digestão foi realizada por micro-ondas, as duplicatas se mostraram muito semelhantes tanto na técnica de F AAS quanto na voltametria. A eficiência da digestão em sistema fechado pode ser comprovada visto que as duplicatas apresentaram melhores resultados entre si, pois as amostras foram digeridas de maneira semelhante e a chance de analitos voláteis se perderem é minimizada.

Porém da mesma forma que o observado anteriormente (Gráfico 6), os resultados entre técnicas não obtiveram concordância, sendo os valores para o cádmio e chumbo muito mais altos para a análise por F AAS.

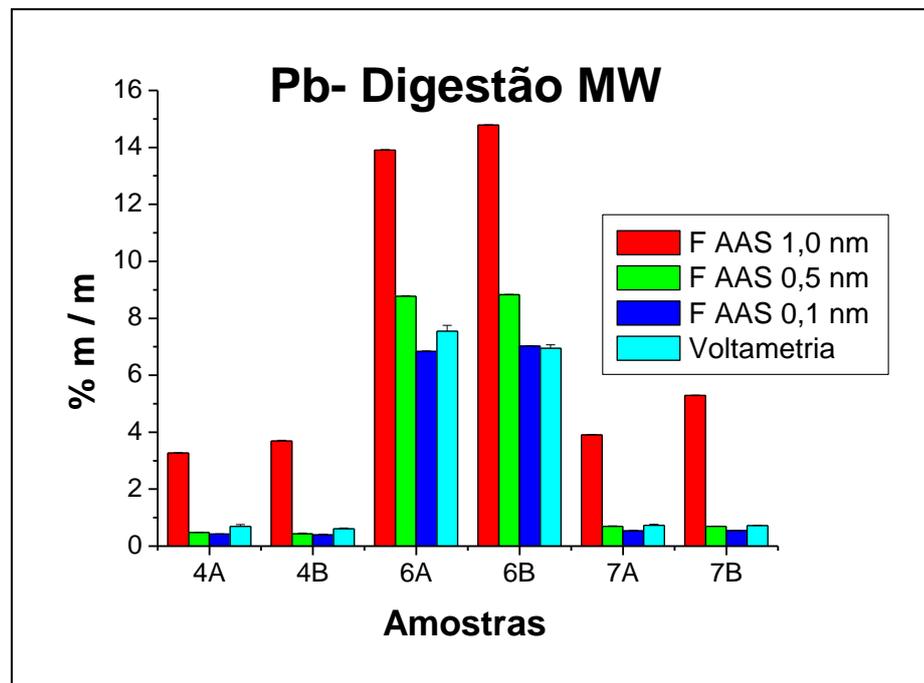
Percebendo esta discrepância, algumas investigações foram realizadas para as análises por F AAS. Como as amostras no geral continham grandes quantidades de cobre, ferro e zinco, como pôde ser visto por XRF, pensou-se na possibilidade de haver uma interferência espectral desses outros metais na análise de cádmio e chumbo. Com isso, um teste foi realizado na intenção de resolver os altos valores obtidos para Cd e Pb. Para isso a largura da fenda foi alterada de 0,5 para 0,2 nm para o Cd e de 1,0 para 0,5 nm para o Pb e por último houve a diminuição para 0,1 nm para ambos, pois ao diminuir essa largura se garante que menos radiação atinja o atomizador e portanto a interferência é minimizada desta forma. Os resultados obtidos, encontram-se nos Gráficos 8 e 9.

Gráfico 8: Comparação entre técnicas para o cádmio com diminuição da fenda.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Gráfico 9: Comparação entre técnicas para o chumbo com diminuição da fenda.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

De acordo com o Gráfico 8 pode-se observar que praticamente não houve diferença significativa na % m/m para Cd ao se reduzir a largura da fenda, indicando que para este analito mais investigações deveriam ser realizadas (ex: alteração do comprimento de

onda monitorado e estudos de interferência). Já para o chumbo (Gráfico 9) pode-se perceber que os valores diminuíram significativamente, indicando que realmente uma interferência espectral poderia estar ocorrendo.

5.7 Estudos de interferências e ajustes instrumentais no F AAS

Para tentar resolver os problemas observados para o cádmio nas análises por espectrometria de absorção atômica com chama os procedimentos descritos no item 4.3 foram realizados.

No primeiro deles as soluções padrões de cobre, zinco e ferro foram testadas na presença de cádmio nas proporções de 1:1, 1:10 e 1:50, esses metais foram escolhidos pois eram os que estavam em maiores concentrações nas amostras e que poderiam ser os responsáveis pelas interferências observadas para o cádmio. As proporções de concentrações também foram simuladas próximas as concentrações verificadas nas amostras de acordo com as análises por fluorescência de raios X.

O que foi observado para esse procedimento pode ser visto na Tabela 19 .

Tabela 19: Resultados encontrados nos estudos de interferências para o cádmio utilizando soluções padrão.

Concentração em mg L ⁻¹			
Proporções	Cd:Cu	Cd:Zn	Cd:Fe
1:1	0,54	0,54	0,53
1:10	0,54	0,54	0,53
1:50	0,53	0,54	0,53

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A concentração encontrada para a solução de cádmio sem a presença dos outros metais foi de 0,54 mg L⁻¹, logo pode-se concluir que os interferentes testados não afetam a quantificação do cádmio nas concentrações testadas, que apesar de terem sido baseadas nas análises por XRF, não são as concentrações reais dos elementos nas amostras.

Visto que o procedimento anterior não demonstrou a presença de interferências, outro teste foi realizado utilizando uma amostra de concentração conhecida de cádmio de 263 mg L⁻¹ e a essa amostra concentrações de 100 mg L⁻¹ de cada um dos metais foram adicionados separadamente. Esta etapa foi realizada para verificar se a altas concentrações

esses metais iriam interferir na concentração do cádmio, e também para verificar se essa interferência aconteceria na presença da amostra, os resultados podem ser observados na Tabela 20.

Tabela 20: Estudo de interferência para o cádmio

Concentração em mg L ⁻¹				
Interferentes	Cd + Cu	Cd + Fe	Cd + Zn	Cd
Quantidades lidas	260,0	255,0	257,0	263,0

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

A concentração de cádmio lida na amostra antes de serem adicionados os possíveis interferentes foi 263,0 mg L⁻¹, como pode ser visto na Tabela 20 os valores encontrados após os interferentes terem sido acrescentados foram alterados, mas não significativamente quando comparados com a concentração da amostra sem o acréscimo dos interferentes. A diferença para o cobre foi em cerca de -1%, para o ferro em -3% e para o zinco em -2% logo foi possível concluir que esses metais realmente não são responsáveis pela interferência observada nas concentrações do cádmio.

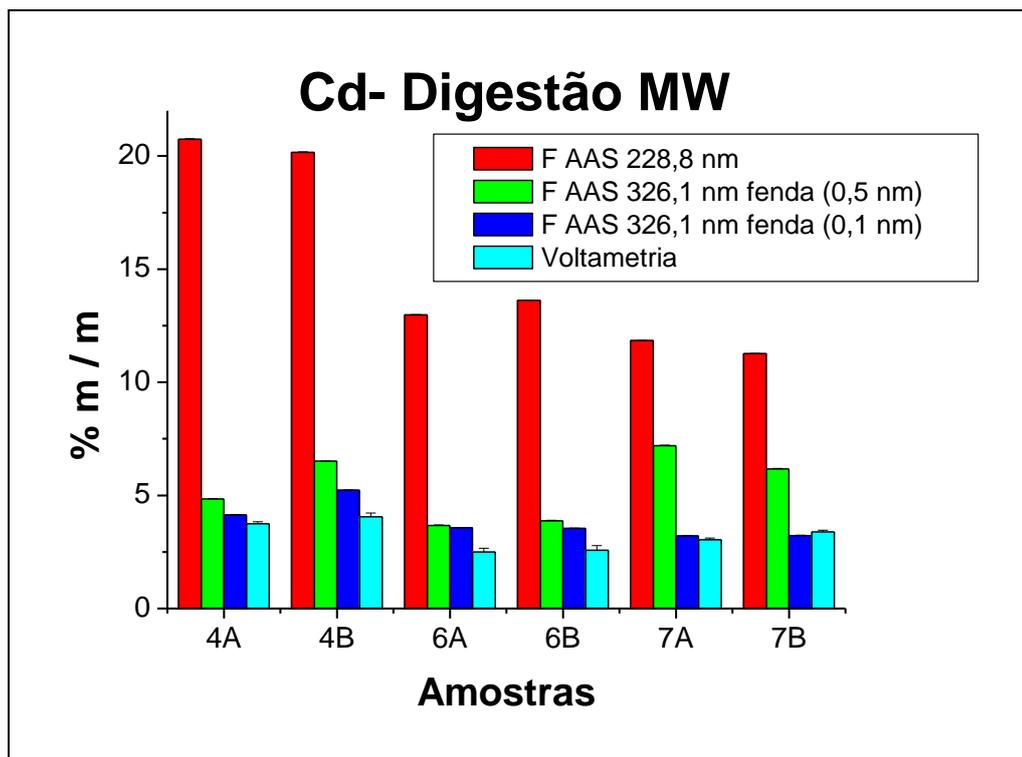
A outra tentativa de resolver o problema, foi alterar o comprimento de onda para o cádmio, o equipamento de absorção atômica indica um segundo comprimento de onda que pode ser utilizado para as análises do cádmio, porém modificando esse comprimento perde-se em sensibilidade uma vez que esta linha é menos sensível que a trabalhada anteriormente, porém pode-se ganhar em resolução, ou seja, pode-se conseguir eliminar possíveis interferentes que possam de alguma forma estarem absorvendo no mesmo comprimento de onda. Isso então foi feito modificando o comprimento de onda de 228,8 nm para 326,1 nm, e a largura da fenda também foi alterada de 0,5 nm para 0,1 nm, o resultado observado encontra-se na Tabela 21 e a comparação dos dois comprimentos de onda com os resultados já obtidos por voltametria podem ser observados no Gráfico 10.

Tabela 21: Resultados para o cádmio com diferentes comprimentos de onda.

Amostras	F AAS (228,8 nm)	F AAS (326,1 nm)	F AAS (326,1 nm)
	Fenda 0,5 nm	Fenda 0,5 nm	Fenda 0,1 nm
Concentração % m/ m			
4 ^a	20,74 ± 0,03	4,84 ± 0,01	4,13 ± 0,02
4B	20,16 ± 0,02	6,51 ± 0,01	5,23 ± 0,01
6 ^a	12,98 ± 0,01	3,67 ± 0,02	3,57 ± 0,01
6B	13,62 ± 0,01	3,88 ± 0,02	3,54 ± 0,01
7 ^a	11,84 ± 0,01	7,19 ± 0,03	3,21 ± 0,02
7B	11,27 ± 0,01	6,17 ± 0,02	3,22 ± 0,03

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Gráfico 10: Comparação dos resultados encontrados nos comprimentos de onda de 228,8 nm e 326,1 nm no F AAS com a VPD.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser visto na Tabela 21, ao modificar o comprimento de onda observou-se uma diminuição significativa das concentrações encontradas para o cádmio por F AAS o que indica que muito provavelmente exista algum composto presente nas amostras

diferente dos testados anteriormente que podem estar absorvendo no mesmo comprimento de onda de 228,8 nm.

De acordo com o Gráfico 10 podemos perceber que ao modificar o comprimento de onda para 326,1 nm e a fenda para 0,1 nm os valores se aproximaram dos valores encontrados por voltametria de pulso diferencial, mas mesmo assim esses valores para algumas amostras ainda são superiores aos da voltametria para a maioria das amostras, indicando que a técnica de absorção atômica não se mostrou robusta para as amostras estudadas e por isso a voltametria seria mais adequada para essa análise.

Após as condições serem otimizadas para cádmio e chumbo as análises das amostras da Polícia Civil foram realizadas e os resultados encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22: Resultados das análises por F AAS em % m/m para as amostras apreendidas pela Polícia Civil digeridas por micro-ondas.

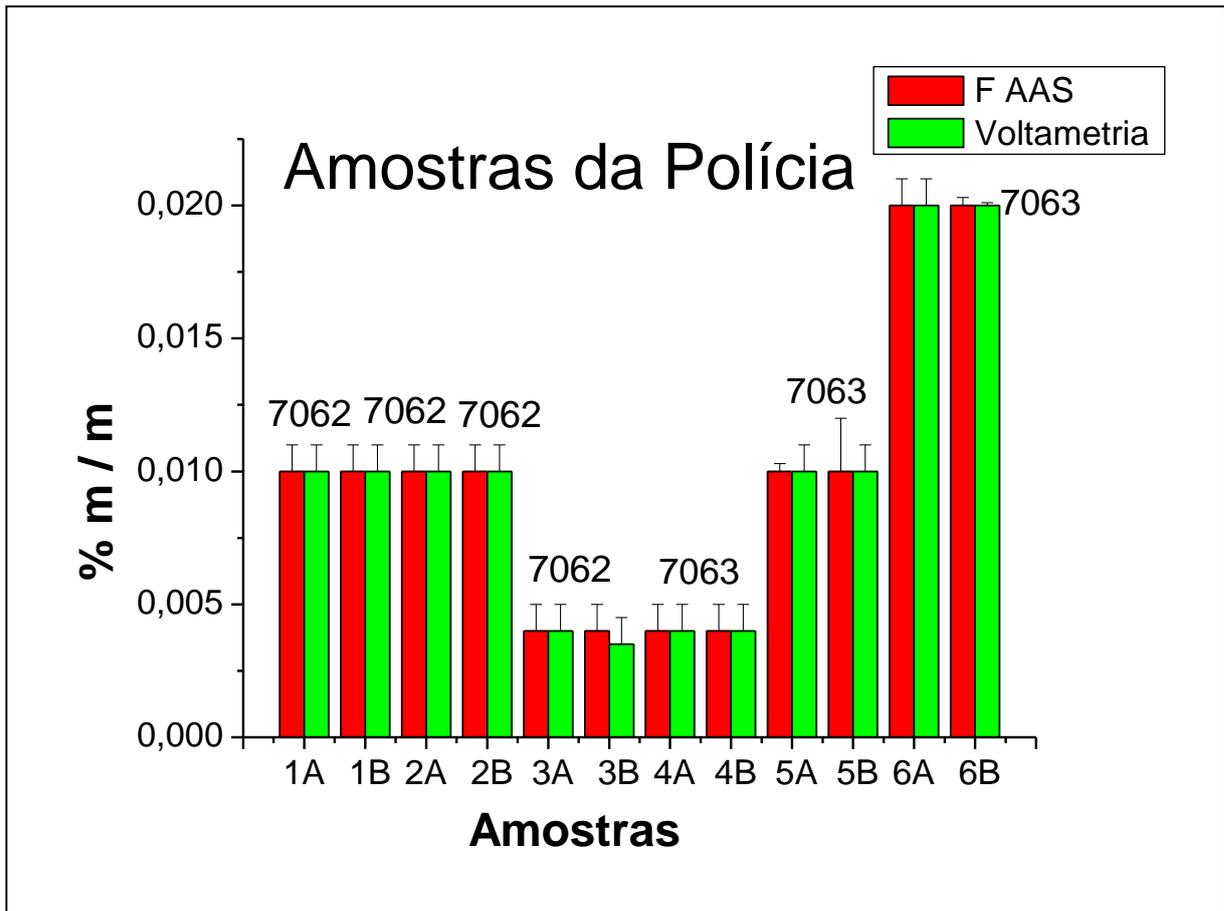
Amostras da Polícia Civil		
Amostra	Concentração (% m/m)	
	Cd	Pb
7062/1A	< LD	0,010 ± 0,001
7062/1B	< LD	0,010 ± 0,001
7062/2A	< LD	0,005 ± 0,001
7062/2B	< LD	0,010 ± 0,001
7062/3A	< LD	0,005 ± 0,001
7062/3B	< LD	0,005 ± 0,001
7063/4A	< LD	0,004 ± 0,001
7063/4B	< LD	0,004 ± 0,001
7063/5A	< LD	0,0100 ± 0,0003
7063/5B	< LD	0,010 ± 0,002
7063/6A	< LD	0,020 ± 0,001
7063/6B	< LD	0,0200 ± 0,0003

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para as amostras da Polícia Civil verificou-se que a concentração de cádmio ficou abaixo do limite de detecção para todas as amostras e as concentrações de chumbo variaram de 0,0040 % m/m a 0,010 % m/m muito semelhantes às encontradas por voltametria.

No Gráfico 11 é possível observar a comparação das amostras da Polícia Civil que foram analisadas pelas duas técnicas, vale ressaltar que para as amostras da Polícia Civil foi utilizada a fenda que apresentou os melhores resultados para o chumbo e para o cádmio.

Gráfico 11: Comparação entre técnicas para o chumbo para as amostras da Polícia Civil.

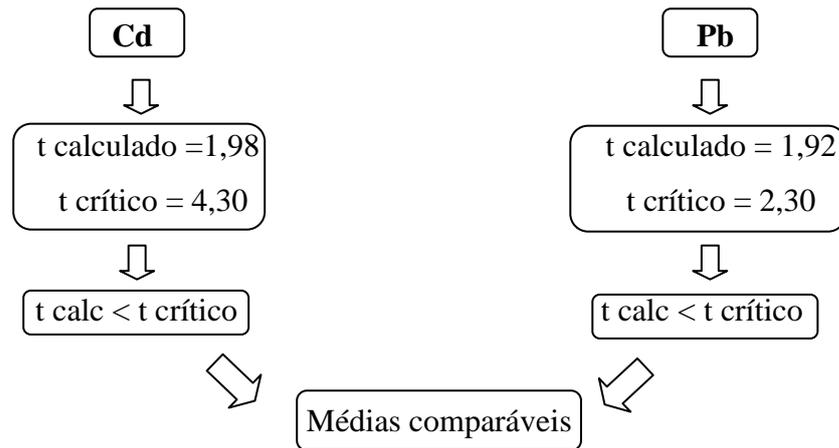


Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser observado no Gráfico 11, os valores para o chumbo foram semelhantes quando comparados entre as duas técnicas utilizadas. Já para o cádmio os valores encontrados foram abaixo do limite de detecção para as duas técnicas avaliadas.

5.8 Teste t student pareado

Para avaliar se os resultados encontrados nas duas técnicas concordavam a um nível de 95 % de confiabilidade um teste t student pareado foi realizado para ambos os analitos.



De acordo com o teste t pareado foi possível observar que as médias encontradas pelas duas técnicas eram comparáveis, pois o t calculado foi menor que o t crítico. É importante ressaltar que o teste t utilizado foi o bilateral que está de acordo com a hipótese nula $H_0: \mu_1 = \mu_2$ $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$.

5.9 Comparação com a legislação brasileira

A comparação dos resultados obtidos para chumbo e cádmio para as duas técnicas analisadas com a legislação brasileira, encontram-se nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23: Comparação das amostras adquiridas nas técnicas de F AAS e VPD em relação à legislação brasileira para o cádmio e o chumbo na digestão por micro-ondas.

Amostras	Imagem	Cd		Pb	
		F AAS	voltametria	F AAS	voltametria
4A e 4B		Não conforme	Não conforme	Não conforme	Não conforme
6A e 6B		Não conforme	Não conforme	Não conforme	Não conforme
7A e 7B		Não conforme	Não conforme	Não conforme	Não conforme

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 24: Comparação das amostras da Polícia Civil nas técnicas de F AAS e VPD em relação à legislação brasileira para o cádmio e chumbo na digestão por micro-ondas.

Amostras	Imagem	Cd		Pb	
		F AAS	voltametria	F AAS	voltametria
7062/1A e 1B		Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
7062/2A e 2B		Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
7062/3A e 3B		Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
7063/4A e 4B		Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
7063/5A e 5B		Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
7063/6A e 6B		Conforme	Conforme	Conforme	Conforme

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

De acordo com os resultados avaliados nas Tabelas 23 e 24, quando as bijuterias foram analisadas nas condições otimizadas e comparadas com a legislação brasileira recentemente proposta, observou-se que 33% destas não estavam de acordo com a mesma para o cádmio ($< 0,01$ % m/m) e para o chumbo ($< 0,03$ % m/m), indicando a necessidade de maior fiscalização pelos órgãos responsáveis.

Capítulo 6 – Limites de deteccção e quantificação

6 LIMITES DE DETECÇÃO (LD) E QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Os limites de detecção e quantificação instrumentais foram calculados para os analitos para as técnicas de F AAS e voltametria. Os limites foram calculados a partir das fórmulas:

$$LD = \frac{3 \times S}{a} \quad [\text{Equação 1}]$$

$$LQ = \frac{10 \times S}{a} \quad [\text{Equação 2}]$$

Onde S é o desvio padrão das medidas do branco da digestão por micro-ondas e a é o coeficiente angular da reta e estão apresentados nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 25: Limites de detecção e quantificação para Cd e Pb no F AAS.

	F AAS	
	Cd	Pb
LD	0,03 % m/m (0,75 mg L ⁻¹)	3,5.10 ⁻³ % m/m (0,07 mg L ⁻¹)
LQ	0,05 % m/m (1,0 mg L ⁻¹)	0,01 % m/m (0,23 mg L ⁻¹)

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 26: Limites de detecção e quantificação para Cd e Pb na voltametria.

	Voltametria	
	Cd	Pb
LD	1.10 ⁻³ % m/m (0,02 mg L ⁻¹)	1,13.10 ⁻⁴ % m/m (2,26.10 ⁻³ mg L ⁻¹)
LQ	3,5.10 ⁻³ % m/m (0,07 mg L ⁻¹)	3,77.10 ⁻⁴ % m/m (7,54.10 ⁻³ mg L ⁻¹)

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser observado os valores de LD e LQ para o cádmio e para o chumbo no F AAS nas condições otimizadas foram superiores aos encontrados por voltametria, indicando que a VPD possui maior detectabilidade para ambos os analitos.

Capítulo 7 – Recuperação

7 RECUPERAÇÃO

Os ensaios de recuperação foram realizadas para as amostras 4 e 7, sendo estas escolhidas porque a digestão foi completa tanto em chapa quanto por micro-ondas, a adição de cada padrão foi feita na amostra antes da digestão ser realizada, de forma que ao final da digestão a concentração dos padrões seria de 20 mg L⁻¹ no digerido, e portanto os padrões passariam por todo o processo. Os resultados encontram-se na Tabela 27.

Tabela 27: Resultados da recuperação dos analitos nos processos de digestão em chapa e por micro-ondas.

% de recuperação									
Chapa					Micro-ondas				
Amostras	F AAS		Voltametria		Amostras	F AAS		Voltametria	
	Cd	Pb	Cd	Pb		Cd	Pb	Cd	Pb
4	33%	100%	79%	88%	4	90%	120%	110%	99%
7	21%	96%	80%	78%	7	117%	119%	99%	105%

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Como pode ser visto na Tabela 27, as porcentagens de recuperação para o chumbo, foram maiores quando a amostra foi submetida ao processo de digestão por micro-ondas, o que já era esperado devido ao fato do sistema micro-ondas minimizar a perda de elementos uma vez que é fechado. Porém bons resultados também foram obtidos quando a digestão foi realizada em chapa, indicando que se todas as amostras apresentassem digestão total, esse tipo de procedimento poderia ser realizado. Para o cádmio a recuperação por F AAS para as amostras digeridas em chapa apresentaram valores muito baixos, indicando que houve perda do analito durante a digestão, por outro lado na digestão por micro-ondas os valores de recuperação foram próximos de 100 %.

Na voltametria foi possível verificar que a recuperação foi maior quando as amostras passaram pela digestão por micro-ondas. Devido aos problemas encontrados na análise do cádmio por F AAS é possível verificar que as análises realizadas por voltametria apresentaram uma recuperação quantitativa melhor, pois as análises por F AAS foram realizadas no comprimento de onda menos sensível.

Capítulo 8 – Conclusões e Perspectivas

8 CONCLUSÕES

O preparo da amostra por digestão no micro-ondas se mostrou ser o mais adequado, visto que, a perda de elementos voláteis e contaminação da amostra foram minimizados, e portanto a recuperação dos analitos foi superior às realizadas por digestão em chapa, além dos resultados para as réplicas terem melhorado significativamente.

Nos estudos de interferência realizados para o cádmio, foi possível verificar que os metais cobre, ferro e zinco que se apresentavam em maiores quantidades nas amostras e que poderiam ser possíveis interferentes, não alteraram as concentrações do cádmio quando foram colocados na presença deste em diferentes concentrações, da mesma forma quando foram avaliados na presença da amostra o mesmo ocorreu.

Quando se avaliou o comprimento de onda modificando-o de 228,8 nm para 326,1 nm e modificando a largura da fenda de 0,5 nm para 0,1 nm, foi possível perceber uma diminuição significativa das concentrações de cádmio nas amostras e essas concentrações se aproximaram das concentrações encontradas por voltametria, sugerindo que no comprimento de onda de 228,8 nm existia algum composto presente na amostra que poderia estar absorvendo juntamente com o cádmio aumentando portanto o seu sinal. Devido aos problemas encontrados a técnica de voltametria se mostrou mais adequada para as análises das amostras, uma vez que esta técnica não apresentou problemas com relação às interferências e, além disto, possui uma capacidade de análise simultânea dos analitos em questão.

Nas amostras analisadas nas condições otimizadas cerca de 33 % dessas obtinham cádmio ($> 0,01$ % m/m) e chumbo ($> 0,03$ % m/m) em sua composição acima do permitido.

Devido aos resultados encontrados, é necessário que haja uma maior atenção dos órgãos de fiscalização com relação às bijuterias, pois a presença de metais como cádmio e chumbo, é de grande preocupação para a saúde humana. Por conta da sua capacidade de acumulação no organismo, esses metais podem trazer riscos de doenças como o aumento da pressão sanguínea, danos aos rins e em casos mais graves até o surgimento de câncer.

PERSPECTIVAS

- É possível fazer o estudo da lixiviação dos metais nas bijuterias utilizando um suor sintético para verificar a capacidade do suor em lixiviar esses metais das bijuterias e os possíveis impactos para a saúde que podem ocorrer.
- O método de digestão desenvolvido pode auxiliar no processo de digestão para outras amostras de ligas metálicas, e a técnica de voltametria pode auxiliar nas análises de cádmio e chumbo.
- Análises por fluorescência de raios X também podem ser realizadas, otimizando as condições para o preparo da pastilha.

REFERÊNCIAS

ABADIN, H; ASHIZAWA, A; STEVENS, YW, et al. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological Profiles. Toxicological Profile for Lead. Atlanta (GA): U.S. **Department of Health and Human Services**. 2007.

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

BERGLUND, M; AKESSON, A; NERMELL, B, et al. Intestinal absorption of dietary cadmium in women depends on body iron stores and fiber intake. **Environmental Health Perspectives** v 12, p1058-1066, 1994.

CHARLETON, K.; BUFFIE, T.; GOLTZ, D. M. Low power electrocorrosion for sample preparation: Identification of metals in alloys. **Talanta**, v. 74, p. 7-13, 2007.

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.

FILHO, V.F.N, Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). **Depto de Ciências Exatas/ESALQ** Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA.p-1-49,1999.

GUIMARÃES, Myrna Barbosa, **Determinação de cádmio e chumbo em biodiesel por voltametria de pulso diferencial e de redissolução anódica usando eletrodo de filme de bismuto em meio etanólico**. 2011, 69 f. Dissertação (mestrado em Química)- Universidade Federal do Maranhão, Maranhão, 2011.

GUINN, D. *et al.* Bioavailability of cadmium in inexpensive jewelry. **Environmental Health Perspectives**, v 119, p.1029, 2011.

GUNEY, M.; ZAGURY, G.J. Children's exposure to harmful elements in toys and low-cost jewelry: Characterizing risks and developing a comprehensive approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 321-330, 2014.

GUNEY, M.; ZAGURY, G.J. Heavy Metals in Toys and Low-Cost Jewelry: Critical Review of U.S. and Canadian Legislations and Recommendations for Testing. **Environmental Science e Technology**, v. 46, p. 4265–4274, 2012.

HILLYER, M. M. *et al.* Multi technique quantitative analysis and socioeconomic considerations of lead, cadmium, and arsenic in children's toys and toy jewelry. **Chemosphere** v. 73, p. 365-376, 2014.

HORIGUCHI, H; Oguma, E; SASAKI, S, et al. Comprehensive study of the effects of age, iron deficiency, diabetes mellitus, and cadmium burden on dietary cadmium absorption in cadmium-exposed female Japanese farmers. **Toxicology Applied Pharmacology** v 31, p 114-123,2004.

INMETRO- Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Consulta Pública Portaria nº 60, de 28 de Janeiro de 2015**. Disponível em: www.inmetro.gov.br/legislacao/rtac/pdf/RTAC002208.pdf. Acesso em: 17/05/2015.

JARUP, L; BERGLUND, M; ELINDER, C.G, et al. Health effects of cadmium exposure-a review of the literature and a risk estimate. **Scandinavian Journal of Work Environment & Health** v 24, p 1-51, 1998.

MAAS, R. P. *et al.* Lead Content and Exposure from Children's and Adult's Jewelry Products. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 74, p. 437-444, 2005.

MIKAAG, N.;WANG ,Y.; HARRISONB, R. M. Intercomparison of alkyllead compound determination in mussels and water by two analytical techniques: gas chromatography atomic absorption spectrometry and differential pulse anodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 326, p. 57-66, 1996.

MUNOZ, E.; PALMEROS, S. Determination of heavy metals in honey by potentiometric stripping analysis and using a continuous flow methodology. **Food chemistry**, v 94, p- 478-483, 2006.

NORDBERG, G.F; NOGAWA, K; NORDEBERG, M, et al. Cadmium. In: Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M, Friberg LT, eds. **Handbook on the toxicology of metals**. 3 ed. Elsevier, p. 445-86, 2007.

OLIVEIRA, M.F. *et al.* Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon–mercury-film electrode. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v.380, p. 135-140, 2004.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista virtual de Química**, v.5, p. 516-537, 2013.

PANNONI. F.B, **Aços estruturais**, 2002. Disponível em: www.cbca-acobrasil.org.br/site/construcao-em-aco-acos-estruturais.php. Acesso em: 14 dez. 2014.

PEDROTTI, J.J.; ANGNES, L.; GUTZ, R. Miniaturized Reference Electrodes With Microporus Polymer Junctions. **Electroanalysis**, v. 8, p. 673-675, 1996.

SANCHO, D. *et al.* Determination of zinc, cadmium, lead and copper in pellets and pulp of sugar beet. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 85, p. 1021-1025, 2005.

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

SARAFOVA, V. I. *et al.* Methods of Sample Preparation of Soil, Bottom Sediments, and Solid Wastes for Atomic Absorption Determination of Heavy Metals. **Inorganic Materials**, v. 47, p. 1512-1517, 2008.

SILVA, J.B.B; SOUZA, I.G; GERVÁSIO, A.P.G. Eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo: Uma alternativa rápida e eficiente para dissolução de ligas. **Química Nova**, v.23, p.244-250, 2000.

SKERFVING, S; BERGDAHL, I.A. Lead In: Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M, Friberg LT, eds. **Handbook on the toxicology of metals**. 3 ed. Elsevier. p. 599-643, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de Análise Instrumental**, 5 ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

SNEDDON, J.; SMITH, M. V.; INDUSTHY, S.; LEE, Y.; **Spectroscopy**, 1995.

SOLENKOVA, N.V; NEWMAN, J.D; BERGER, J.S; THURSTON, G; HOCHMAN, J.S; LAMAS, G.A. Metal pollutants and cardiovascular disease: Mechanisms and consequences of exposure. **American Heart Journal** v 168, p 812-822, 2014.

WEIDENHAMER, J.D.; CLEMENT, M. L. Evidence of recycling of lead battery waste into highly leaded jewelry. **Chemosphere**, v. 69, p. 1670–1672, 2007.

WEIDENHAMER, J.D.; CLEMENT, M. L. Widespread lead contamination of imported low-cost jewelry in the US. **Chemosphere**, v. 67, p. 961–965, 2007.

WEIDENHAMER, J.D.; NEWMAN, B.E.; CLEVER, A. Assessment of leaching potential of highly leaded jewelry. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, p. 1150–1152, 2010.

WELZ, B.; SPERLING, M.; **Atomic Absorption Spectrometry**, 3ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

YANG, L; LI, Y; XJ, G; MA, X; YAN, Q. Comparison of dry ashing, wet ashing and microwave digestion for determination of trace elements in periostracum serpentis and periostracum cicadae by ICP-AES. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 58, p.1876-1879, 2013.

YOST, J.L.; WEIDENHAMER, J.D. Lead contamination of inexpensive plastic jewelry. **Science of the total environment** v.393, p.348-350, 2008.