

Universidade Federal de Juiz de Fora

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Ana Maria Dores Bernardo Cuvaca

ESTUDO EXPLORATÓRIO DA LIXIVIAÇÃO SIMULADA DE Cd E Pb
PRESENTES EM BIJUTERIAS

Juiz de Fora

2017

Ana Maria Dores Bernardo Cuvaca

**ESTUDO EXPLORATÓRIO DA LIXIVIAÇÃO SIMULADA DE Cd E Pb
PRESENTES EM BIJUTERIAS**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração de Química Analítica como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Denise Lowinsohn

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa

:

Juiz de Fora - MG

2017

Dedico aos meus pais Paulo Cuvaca e

Clássia Cuvaca,

Aos meus irmãos Joaquim, Ivan e Cláudia

Aos meus filhos Malkon e Kendicy

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pela força e coragem que me acompanharam em todos os momentos difíceis e de obstáculos ao longo dessa caminhada.

Aos meus pais, principalmente a minha mãe Clássia, que tornou possível a realização desse sonho. Aos meus irmãos Joaquim, Ivan e Cláudia que se juntaram a causa e contribuíram de igual forma sem medir esforços para a minha formação, aos meus filhos Malkon e Kendicy que são a fonte de inspiração para mim e se comportaram bem esperando a mamãe com muito carinho. Pai, infelizmente você partiu sem dizer adeus, espero que sintas orgulho onde quer que esteja, saiba que serei eternamente grata a você por todo apoio e amor que dedicou a mim em vida.

Ao meu marido Marciel, pela paciência, força em todos os momentos que precisei; obrigada por tudo.

Aos meus professores Denise e Rafael, pela paciência e por partilharem os seus conhecimentos, contribuindo de forma inestimável para a realização deste trabalho e a minha formação acadêmica.

Aos Professores Dr. Marcone, Júlio, Renato, Dora pela contribuição indispensável na minha formação.

Aos meus colegas de Pós-Graduação: Taimara, Fausto, Gustavo, Tatiane, Raiane, Fernanda, Ângela, Náira, que também contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho, o meu muito obrigada.

Aos amigos que conheci no Brasil e irei levar para a vida toda: Rin Kariyasu, Arthimiza, Eudésio, Karina Conde, Isabel, Cilene, César; obrigada. Vocês foram uma família para mim e sem vocês não teria conseguido chegar aonde cheguei, me apoiaram dando muito carinho e atenção sempre; obrigada família que Deus me deu.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFJF, pelo suporte.

Ao CNPq e CAPES pelo auxílio financeiro.

“Nunca deixe que alguém te diga que não pode fazer algo”.

Nem mesmo eu.

Se você tem um sonho, tem que protegê-lo.

As pessoas que não podem fazer por si mesmas, dirão que você não consegue.

Se quiser alguma coisa, vá e lute por ela.

Ponto final. ”

(À Procura da Felicidade)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar, usando técnicas espectrométricas a lixiviação de metais de bijuterias em diferentes soluções extratoras. A técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) foi usada inicialmente para fazer uma varredura nos extratos de quatro soluções para verificar os metais que estavam sendo lixiviados. O planejamento 2^3 com triplicata no ponto central foi empregado de modo a estudar os parâmetros de lixiviação. Os parâmetros escolhidos foram temperatura (26°C), tempo de 24 h, pH 5,0 (solução 3) e pH 7,5 (solução 1). Após isto, os parâmetros escolhidos foram aplicados para a lixiviação de Cd e Pb em cinco amostras de bijuterias. Amostras de bijuterias de mesmo lote também foram digeridas para a determinação do teor total de Cd e Pb. As soluções resultantes da lixiviação e da digestão das cinco amostras de bijuterias foram analisadas utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). As amostras de bijuterias digeridas continham de $1,96 \times 10^{-6}$ a $3,74 \times 10^{-6}$ % m/m de Cd e $1,24 \times 10^{-6}$ a $1,60 \times 10^{-6}$ % m/m de Pb. Os extratos lixiviados continham de $9,96 \times 10^{-8}$ a $1,48 \times 10^{-6}$ % m/m de Cd e <LD a $8,65 \times 10^{-6}$ % m/m de Pb. Os limites de detecção foram de $2,9 \times 10^{-11}$ % m/m para Cd e $1,2 \times 10^{-10}$ % m/m para Pb obtidos por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS); $5,5 \times 10^{-6}$ % m/m para Cd e $1,9 \times 10^{-5}$ % m/m para Pb obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e de $2,5 \times 10^{-8}$ % m/m para Cd e $3,2 \times 10^{-7}$ % m/m para Pb por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). A curva em meio aquoso foi adequada para as análises, que foi avaliada com estudos de adição e recuperação, em que os valores variaram entre 84-100% e 75-81% para Cd e Pb, respectivamente. Os resultados obtidos pelo método de adição de padrão foram concordantes com os obtidos pela curva externa em 6% para Cd e 0,5 e 1,3 % para Pb nas amostras A e E. Dentre os analitos estudados, o Cd foi o que mais lixiviou e a solução que mais lixiviou foi a solução 1, indicando que este metal se encontrava na forma mais disponível e a possibilidade de ocorrer a lixiviação em soluções com pH entre 6-8.

Palavras-chave: Bijuterias. Metais tóxicos. Lixiviação. Planejamento de experimentos. GFAAS

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the leaching of metals in jewelry in different extractive solutions using spectrometric techniques. The inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique was initially used to scan the extracts of four solutions to verify the metals being leached. The 2^3 full factorial design with triplicate at the central point was carried to study the leaching parameters. The parameters chosen were temperature (26°C), time of 24 h, pH 5.0 (solution 3) and pH 7.5 (solution 1). After this, the chosen parameters were applied to the leaching of Cd and Pb in five samples of jewelry. Samples of jewelry from the same batch were also digested for determination of the total Cd and Pb content. The solutions resulting from the leaching and digestion of the five jewelry samples were analyzed using the graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). The leached extracts contained from 9.96×10^{-8} to 1.48×10^{-6} % m/m of cadmium and $< \text{LD}$ to 8.65×10^{-6} % m/m of lead. The samples of digested jewelry contained from 1.96×10^{-6} to 3.74×10^{-6} % m/m of cadmium and 1.24×10^{-6} to 1.60×10^{-6} % m/m of lead. The limits of detection were 2.9×10^{-11} % m/m for cadmium and 1.2×10^{-10} % m/m for lead in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), 5.5×10^{-6} % m/m for cadmium and 1.9×10^{-5} % m/m for lead (F AAS) and 2.5×10^{-8} % m/m for cadmium and 3.2×10^{-7} % m/m for lead in the graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). The curve in aqueous medium was suitable for the analyses, which was evaluated with addition and recovery studies, where values varied between 84-100% and 75-81% for cadmium and lead, respectively. The results obtained by standard addition were similar with those obtained by the calibration curve in 6 % for cadmium and 0.5 and 1.3 % for lead in samples A and E. Among the analyzed analytes, the Cd was the one more leached and the solution that leached more metals was solution 1, indicating that this metal was in the most available form and the possibility of leaching occurred in solutions with pH between 6-8.

Key words: Jewelry. Toxic metals. Leaching. Factorial design. GF AAS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Exemplos de algumas amostras de bijuterias usadas para análises.	25
Figura 2. Soluções resultantes da digestão das amostras de bijuterias.	36
Figura 3. Curvas de calibração obtidas para Cd e Pb por ICP-MS.	38
Figura 4. Curvas de calibração obtidas para Cd e Pb por F AAS.	40
Figura 5. Curvas de calibração obtidas para Cd e Pb por GF AAS.	41
Figura 6. Gráfico de <i>scores</i> para os resultados do planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central.	50
Figura 7. Gráfico de <i>loadings</i> para os resultados do planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central.	51
Figura 8. Gráficos de resíduos obtidos para as curvas de calibração para Cd e Pb.	56
Figura 9. Curvas obtidas pelo método de adição de padrão obtidas por GF AAS para o Cd e Pb na amostra A.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limite máximo permitido para metais em águas doces classes I.	17
Tabela 2. Composição das soluções extratoras em mg L ⁻¹	26
Tabela 3. Parâmetros instrumentais empregados nas análises por ICP-MS.....	29
Tabela 4. Níveis das variáveis estudadas no planejamento (2 ³) com triplicata no ponto central.	31
Tabela 5. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de Cd e Pb por F AAS. ...	32
Tabela 6. Parâmetros instrumentais utilizados para as análises por GF AAS.	32
Tabela 7. Programa de aquecimento empregado para as análises por GF AAS para a determinação de Cd e Pb.	33
Tabela 8. Programa de aquecimento utilizado para a digestão das amostras de bijuterias por micro-ondas.	35
Tabela 9. Equações de reta e os coeficientes de Pearson (r ²) obtidos para Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn a partir das curvas de calibração obtidas no ICP-MS.	39
Tabela 10. Equações de reta e os coeficientes de Pearson (r ²) obtidos para Cd e Pb a partir das curvas de calibração resultantes do F AAS.	40
Tabela 11. Equações de reta e coeficientes de Pearson (r ²) obtidas para Cd e Pb a partir das curvas de calibração resultantes do GF AAS.	42
Tabela 12. Limites de detecção e quantificação instrumentais para ICP-MS e comparação com os valores máximos permitidos nos extratos lixiviados (US EPA e ABNT NBR).	43
Tabela 13. Limites de detecção e quantificação instrumentais para F AAS e comparação com os valores máximos permitidos nos extratos lixiviados (US EPA e ABNT NBR).	44
Tabela 14. Limites de detecção e quantificação instrumentais para GF AAS e comparação com os valores máximos permitidos nos extratos lixiviados (US EPA e ABNT NBR).	45
Tabela 15. Resultados da varredura por ICP-MS nos extratos das quatro soluções extratoras em µg L ⁻¹	46

Tabela 16. Matriz codificada do planejamento 2^3 com triplicata no ponto central e os valores de concentração dos metais nos extratos lixiviados em $\mu\text{g L}^{-1}$	48
Tabela 17. Valores da ANOVA para avaliar o modelo obtido para Ni.....	52
Tabela 18. Valores da ANOVA para avaliar o modelo obtido para Cd.	53
Tabela 19. Análise de variância para a curva de calibração do Cd.	55
Tabela 20. Análise de variância para a curva de calibração do Pb.....	55
Tabela 21. Resultados dos ensaios de adição e recuperação para Cd e Pb nos brancos das soluções extratoras.....	57
Tabela 22. Equações de reta e os coeficientes de Pearson (r^2) para o Cd e Pb, obtidos a partir das curvas de adição de padrão na amostra A no GF AAS.	59
Tabela 23. Resultados da adição padrão na amostra A para cádmio.....	59
Tabela 24. Resultados da adição padrão nas amostras A e E para chumbo.	59
Tabela 25. Resultados das análises por GF AAS das amostras de bijuterias após digestão em micro-ondas.	61
Tabela 26. Resultados obtidos, por GF AAS, para a lixiviação de Cd e Pb usando os parâmetros estudados, concentrações em (% m/m).....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CPE	Extração Ponto Nuvem
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i>)
ICP-MS	Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MSW	Resíduos Sólidos Urbanos
MW	Micro-ondas (<i>Microwave</i>)
PCA	Análise de Componentes Principais (<i>Principal component Analysis</i>)
TLCP	Procedimento de Lixiviação por Caracterização Toxicológica
US	Ultrassom
US EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Caracterização do problema.....	14
1.2 Metais e meio ambiente.....	16
1.3 Técnicas analíticas empregadas para determinação de metais.....	17
1.4 Testes de lixiviação em resíduos.....	19
2 OBJETIVOS.....	22
2.1 Objetivo geral:.....	22
2.2 Objetivos específicos:.....	22
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1 Materiais e reagentes.....	23
3.2 Instrumentação.....	23
3.3 Amostras de bijuterias.....	24
4 PROCEDIMENTOS.....	26
4.1 Preparo das soluções extratoras.....	26
4.2 Curvas de calibração.....	27
4.3 Limites de detecção e quantificação (LD e LQ) para ICP-MS, F AAS e GF AAS.....	27
4.4 Varredura elementar nos extratos lixiviados por ICP-MS.....	28
4.5 Estudo do efeito dos parâmetros de lixiviação, para a análise no ICP-MS, empregando o planejamento de experimentos 2^3 com triplicata no ponto central.....	30
4.6 F AAS – curvas de calibração para Cd e Pb – parâmetros.....	31
4.7 GF AAS – determinação de Cd e Pb nas amostras digeridas e nos extratos lixiviados	32
4.8 Figuras de mérito para as análises por GF AAS.....	33
4.8.1 Faixa linear de trabalho.....	33
4.8.2 Estudo de adição e recuperação dos analitos no branco das soluções.....	34
4.8.3 Curva de calibração por adição de padrão.....	35
4.9 Digestão das amostras de bijuterias para determinação do teor total de Cd e Pb.....	35

4.10 Lixiviação de Cd e Pb usando os parâmetros estudados pelo planejamento de experimentos 2³ com triplicata no ponto central	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 Curvas de calibração para as técnicas ICP-MS, F AAS e GF AAS	38
5.1.1 Obtenção das curvas de calibração por ICP-MS	38
5.1.2 Obtenção das curvas de calibração por F AAS	39
5.1.3 Obtenção das curvas de calibração por GF AAS	41
5.2 Limites de detecção e quantificação (LD e LQ)	42
5.3 Varredura elementar nos extratos lixiviados por ICP-MS	46
5.4 Estudo do efeito dos parâmetros de lixiviação das bijuterias empregando o planejamento (2³) com triplicata no ponto central	47
5.5 Figuras de mérito para as análises por GF AAS	54
5.5.1 Faixa linear de trabalho	54
5.5.2 Estudos de adição e recuperação dos analitos nos brancos das soluções	57
5.5.3 Curvas de calibração por adição de padrão	58
5.6 Digestão das amostras de bijuterias para a determinação do teor total de Cd e Pb por GF AAS	60
5.7 Lixiviação usando os parâmetros estudados pelo planejamento de experimentos 2³ com triplicata no ponto central	62
6 CONCLUSÕES	65
PERSPECTIVAS	66
REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem sido um dos maiores problemas da atualidade. Esta acontece muitas vezes pelo descarte inapropriado de objetos ou devido aos lançamentos de esgotos e de efluentes industriais, tais como, os gerados em indústrias extrativas de metais, indústrias de tintas, pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número na periferia das grandes cidades. Metais tóxicos como, por exemplo, o cádmio e o chumbo tem sido o foco de preocupação, pois estes quando encontrados nas formas solúveis apresentam maior biodisponibilidade, podendo formar complexos ou serem lixiviados para os corpos de água subterrâneos, solos e águas superficiais (MARTINELLI, 2014). Por outro lado, quando presentes em resíduos descartados em aterros, estes também podem ser liberados para o meio ambiente com outros constituintes do resíduo e durante o contato com algum líquido, serem percolados ou lixiviados (VANN *et al.*, 2006, LINCOLN *et al.* 2007; WEIDENHAMER *et al.*, 2010). Pelo fato dos metais não se degradarem e se acumularem gradativamente no meio ambiente, a identificação e o monitoramento destes deve ser fiscalizado por leis já existentes.

1.1 *Caracterização do problema*

A bijuteria é uma semi-jóia amplamente usada, que atrai principalmente as mulheres pelo brilho e pelo baixo preço das peças. Apesar disso, a matéria prima da sua fabricação é bastante heterogênea e desconhecida. Parece provável que sucatas provenientes de baterias e resíduos eletrônicos possam ser utilizados na sua fabricação (WEIDENHAMER & CLEMENT, 2007; YOST & WEIDENHAMER, 2003; WEIDENHAMER *et al.*, 2010). O uso dessas sucatas pode ocasionar a presença de diferentes metais, incluindo os metais tóxicos nas bijuterias. A utilização de metais como estabilizadores em plásticos ou tinta contendo pigmentos metálicos também podem ser fontes de contaminação por metais tóxicos (GUNEY & ZAGURY, 2012).

Muitos trabalhos envolvendo a determinação de metais em bijuterias são reportados na literatura. Um deles, realizado nos Estados Unidos em 2005 evidenciou que de 285 peças de bijuterias importadas da China, 30,6 % continham chumbo, sendo que em muitas das peças a concentração de chumbo era acima de 3,0 % m/m, o que indica que essas peças estavam altamente contaminadas (WEIDENHAMER & CLEMENT, 2007; YOST & WEIDENHAMER, 2003). Em outro estudo feito na China, em 2014, foi mostrado que de 45 brinquedos e bijuterias amostrados, 13 delas apresentaram valores de concentrações entre 10^{-6} - $1,4 \times 10^{-2}$ e 8×10^{-6} - $8,6 \times 10^{-2}$ % m/m de cádmio e chumbo, respectivamente, indicando também que grande parte delas estavam contaminadas. Em outro estudo ainda feito no Brasil, em 2015, no nosso grupo de pesquisa, em 9 amostras de bijuterias, 33% delas apresentaram valores de concentração altos (FERREIRA *et al.*, 2016). Valores estes que estavam acima dos níveis 0,01 e 0,03% m/m permitidos para cádmio e chumbo, respectivamente, em bijuterias no Brasil (INMETRO, 2015). Estes exemplos mostram que as bijuterias podem conter metais tóxicos e podem constituir um risco para a saúde. Além dos danos diretos à saúde, a importação deste tipo de material pode acarretar uma introdução no país de grande quantidade de poluentes em potencial, cujo descarte inadequado pode representar contaminação em alguma escala (WEIDENHAMER & CLEMENT, 2007).

Para além da contaminação do meio ambiente por metais, o problema central é a existência de formas biodisponíveis, pois os metais encontrados nas formas solúveis são aqueles que apresentam maior biodisponibilidade, podendo alguns formar complexos com outras substâncias ou ser lixiviados para os corpos de água subterrâneos, solos e águas superficiais (MARTINELLI, 2014). A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (US EPA), considera o cádmio e chumbo poluentes tóxicos persistentes e bioacumulativos, pois parte destes pode ser adsorvida ou dissolvida na água. Logo o cádmio e o chumbo tem sido o foco de preocupação no descarte de resíduos sólidos por causa do risco de contaminação ambiental por lixiviação de resíduos em aterros. Recentemente tem-se dado muita atenção ao descarte de lixo ou resíduos eletrônicos, sendo que o Pb é o metal tóxico mais encontrado nos lixiviados desses resíduos (VANN *et al.*, 2006, LINCOLN *et al.* 2007; WEIDENHAMER *et al.*, 2010). Apesar das bijuterias que contém esses metais constituírem uma fracção muito pequena de resíduos sólidos urbanos, maior parte destas, presumivelmente acaba sendo descartada junto com os resíduos sólidos domésticos e conseqüentemente terminando nos lixões (WEIDENHAMER *et al.*, 2010). Os constituintes de um resíduo podem ser liberados para o meio ambiente, durante o contato com algum líquido (águas superficiais ou subterrâneas), por processos de percolação

ou por lixiviação. O lixiviado pode conter altas concentrações de sólidos suspensos, metais pesados e compostos orgânicos originados da degradação de substâncias. Dessa forma, é possível que o líquido resultante da lixiviação atinja o lençol freático (reservatório de água subterrânea proveniente da água da chuva infiltrada no solo) causando poluição. Quando os lençóis freáticos são contaminados, as águas superficiais dos rios e lagos também se tornam contaminadas, pois são abastecidas pelos lençóis freáticos (SERAFIM, 2003; VANN *et al.*, 2006).

Neste contexto, pode-se supor que as bijuterias têm o potencial de contribuir com quantidades importantes de Cd e Pb para lixiviados em aterros. Portanto, um estudo da liberação de metais de bijuterias em ensaios de lixiviação é fundamental para se conhecer o potencial impacto ambiental de descarte de bijuterias, mesmo que em pequenas quantidades, visto que poucos trabalhos na literatura são reportados sobre o tema.

1.2 *Metais e meio ambiente*

Em relação a sua essencialidade para os organismos vivos, os metais podem ser classificados como essenciais e não essenciais. Os considerados essenciais, tais como: Cu, Zn, Co e Mo, possuem função biológica conhecida e são constituintes obrigatórios para o metabolismo dos indivíduos (ALLOWAY, 1995). Por outro lado, os não essenciais, como Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Ti e U, geralmente não possuem uma função biológica conhecida para o metabolismo. Porém, tanto os metais essenciais quanto os não essenciais, não podem ser ingeridos em concentrações altas, pois são extremamente tóxicos nessas condições (ALLOWAY, 1995; MOREIRA, 1996; CASARRET & DOULL'S, 2001).

Os metais tóxicos surgem nas águas naturais devido aos lançamentos de efluentes industriais, tais como os gerados em indústrias extrativas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais podem ainda estar presentes na água devido ao descarte inapropriado de objetos, uma vez que, pelas vias naturais, os lançamentos destes metais ocorrem em proporções muito baixas. Pelo fato dos metais adquirirem grande

mobilidade em meio aquoso, podendo atingir áreas a quilômetros de distância do foco da contaminação, estes podem representar, em alguns casos, um grande risco a todas às formas de vida (LIMA, 2013).

Considerando que os metais não se degradam no meio ambiente, podendo se acumular gradativamente, o monitoramento e controle desses elementos em águas naturais deve ser fiscalizado. A legislação brasileira que cobre este assunto começou a ser estabelecida na década de 80 e atualmente as leis brasileiras de proteção ambiental são internacionalmente reconhecidas. Destaca-se nelas a criação das Áreas de Proteção Ambiental e o sancionamento de leis como a de Crimes Ambientais, que estabelece penas para infrações e agressões cometidas contra o meio ambiente no Brasil e o estabelecimento da classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Esta última é regulada através da Resolução CONAMA 357/2005 que estabelece o valor máximo para alguns metais, para águas doces de classe I, os quais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Limite máximo permitido para metais em águas doces classes I.

Valores máximos permitidos para alguns metais		
	Cádmio total	Chumbo total
Águas doces Classe I	1 $\mu\text{g L}^{-1}$	30 $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: CONAMA 357/2005

1.3 Técnicas analíticas empregadas para determinação de metais

Há várias técnicas analíticas para determinação de metais em amostras ambientais. Destas, as mais empregadas são a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (ROCHA, 1998; JIA *et al.*, 2010). Alguns exemplos encontrados na literatura são a quantificação de Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em

água do mar por ICP-MS utilizando análise por injeção em fluxo (LANGERSTROM *et al.*, 2013), a determinação simultânea de metais pesados em águas residuais por ICP-MS após a extração líquido-líquido dos metais (LI & PENG, 2016), a determinação de Cd, Cu, Pb e Zn em amostras de água por F AAS após extração em ponto nuvem. A determinação de As, Cd e Pb em água de torneira e água engarrafada por GF AAS usando Pd-Mg e Ni como modificadores químicos (BAKIDERE, 2012) e a determinação de metais em amostras de ostras por ICP OES e ICP-MS (SNEDDOM, 2008).

Assim, como os exemplos supracitados, alguns trabalhos reportam a análise de metais utilizando as técnicas de absorção atômica (AAS) que são amplamente usadas para a determinação de metais em baixas concentrações em diversos tipos de matrizes. Considerada uma técnica bem-sucedida, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) é a mais utilizada para a determinação de Cd e Pb em concentrações traço, que estão presentes em diversas matrizes devido aos seus baixos limites de detecção, quando comparada ao F AAS (BAKIRDERE *et al.*, 2013).

Entre as vantagens da técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite GF AAS, destacam-se a alta sensibilidade, custo operacional relativamente baixo, uso de pequenas quantidades de amostra, faixa de trabalho relativamente ampla, capacidade de atingir limites de detecção (LD) na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ser uma técnica seletiva. Quanto às desvantagens que esta técnica apresenta pode-se citar a detecção monoelementar, baixa frequência analítica e presença de interferências mais severas (SKOOG *et al.*, 2008; BAKIRDERE *et al.*, 2013).

Além das técnicas de absorção, existe uma forte tendência no uso das técnicas baseadas em ICP para a determinação de metais em baixas concentrações em amostras de interesse ambiental (CHEN & TEO, 2001; CUI *et al.*, 2015; LANGERSTROM *et al.*, 2013;). Apesar de estas técnicas apresentarem como vantagem a detecção multielementar, a espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) tem se tornado uma ferramenta competitiva devido principalmente às limitações da espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), que inclui relativamente altos limites de detecção, principalmente para os elementos de interesse ambiental, além de interferências causadas pela sobreposição de linhas espectrais no caso de amostras complexas (BRENNER & TAYLOR, 1992).

O espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica que permite separar espécies iônicas pela razão massa/carga (m/z). Esta técnica tem a capacidade de identificação de íons de elementos e compostos simples e moléculas complexas, podendo ser utilizada tanto em uma análise qualitativa quanto em uma análise quantitativa (GINÉ-ROSIAS, 1999; MONTASER, 1998). Em adição, o ICP-MS possui baixos limites de detecção (LD), alta sensibilidade, analisa simultaneamente vários elementos químicos em concentrações inferiores a $1\mu\text{g L}^{-1}$, determina rapidamente as razões isotópicas, tem boas exatidão e precisão, ampla faixa linear de trabalho e requer pequeno volume de amostra dependendo do sistema nebulizador (ROCHA, 1998; JIA *et al.*, 2010; CUI *et al.*, 2015). Cabe ressaltar ainda que, muitos elementos químicos essenciais ou tóxicos normalmente são detectados e quantificados em matrizes ambientais com a utilização desta técnica (JIA *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2016).

1.4 Testes de lixiviação em resíduos

O processo de lixiviação é aquele em que um resíduo é posto em contato com solvente, como a água, de maneira que, parte de seus constituintes são dissolvidos. O solvente é chamado de lixiviante e o produto resultante de lixiviado ou extrato lixiviado (TOWNSEND *et al.*, 2003, ABNT NBR 10005: 2004).

Para a caracterização de resíduos, em particular a avaliação de seus impactos ambientais, é comum a utilização de testes de lixiviação. Os testes de lixiviação permitem de certa forma, estimar o quanto a composição dos resíduos é estável quando em contato com soluções aquosas, permitem também verificar o quanto dos constituintes do resíduo migra para as soluções extratoras (ABNT NBR 10005: 2004; CAUDURO, 2003).

Segundo a Norma Brasileira NBR 10.005, os resíduos que ao serem submetidos ao teste de lixiviação apresentam teor de poluentes no extrato lixiviado superior aos máximos permitidos, são classificados como perigosos. Contudo, para a avaliação do quanto migra ou lixivia é feita uma comparação entre a concentração presente no lixiviado e no resíduo bruto, indicando assim a porção do resíduo liberada para a solução extratora (ABNT NBR 10.005: 2004). Na literatura, são descritos alguns ensaios de lixiviação em amostras sólidas, incluindo

bijuterias, resíduos eletrônicos e CPUs de computadores, pó de rocha granítica, materiais de construção, cinzas, etc (US EPA, 1992; YANG, 1993; TOWNSEND *et al.*, 2003; VANN *et al.* 2006; MANHÃES & HOLANDA, 2008; WEIDENHAMER, 2010).

De forma geral, os ensaios de lixiviação procuram simular em laboratório alguns fenômenos que ocorrem no meio ambiente tais como, lixiviação em um ambiente de aterro, diluição e dessorção que ocorrem quando os resíduos são expostos a águas de chuva ou subterrânea. Esses ensaios são necessários pela insuficiência atual de teorias sobre o contato de um resíduo com um solvente. Vários ensaios de lixiviação estão disponíveis na literatura, porém, nenhum deles é capaz de reproduzir de forma isolada, todos os fenômenos observados no meio ambiente (CAUDURO, 2003; WEIDENHAMER *et. al.*, 2010). Inerente a esses ensaios estão associados alguns fatores físicos e químicos tais como: temperatura, tempo de contato, agitação, pH, razão sólido-líquido, natureza do lixivante, etc.

Dentre as poucas referências encontradas merecem ser destacados os testes de lixiviação que usam o Procedimento de Lixiviação Por Caracterização Toxicológica (TCLP) e o de lixiviação da NBR 10.005 (ABNT, 2004b). O procedimento de lixiviação por caracterização toxicológica (TLCP) é um dos testes de lixiviação que tem sido utilizado para estudos de impacto ambiental dos resíduos sólidos (US EPA, 1992; TOWNSEND *et al.*, 2003; VANN *et al.*, 2006; WEIDENHAMER, 2010). Este foi introduzido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e é descrito em detalhes no método SW-846 (US EPA, 1992). Utiliza-se um lixivante (fluido de extração) com um valor de pH fixo, uma forte capacidade de tamponamento e um equipamento de rotação durante um período de 18 h. Este teste foi concebido para ensaios de lixiviação de resíduos sólidos urbanos (MSW), simulando os piores casos de lixiviação em aterros sanitários. As concentrações medidas nos extratos lixiviados aplicando esse procedimento são consideradas superiores, ou seja, as previsões de risco de contaminação fornecidas por este método e outros reportados, podem ser pouco confiáveis e altamente superestimadas (VANN *et al.*, 2006). Por outro lado, no Brasil, o teste utilizado é a norma NBR 10.005 (ABNT, 2004b) que fixa requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando classificá-los como perigosos e não perigosos segundo a NBR 10 004 (ABNT, 2004a). Utiliza-se como lixivante, uma solução ácida com $\text{pH} = 4,93 \pm 0,05$ (água deionizada e ácido acético), com a proporção resíduo/meio extrator (1:16) ou (1:20), um frasco fechado mantido sob agitação durante 18 ± 2 horas, 25°C e rotação (30 ± 2 rpm).

WEIDENHAMER *et al.*, (2010), utilizaram o TCLP para avaliar o potencial de lixiviação de chumbo. Componentes de jóias intactos foram submetidos à lixiviação, amostras de bijuterias foram adicionadas ao fluido de extração (ácido acético glacial e água deionizada misturada com NaOH), usando uma versão modificada do teste desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA). De 62 componentes de jóias testados, as concentrações de chumbo lixiviados de 61 jóias foram em média 1460 mg L^{-1} , quase 300 vezes a regulamentação padrão (5 mg L^{-1}) dos Estados Unidos.

YANG (1993) submeteu ao teste de lixiviação, sucatas de tubos de imagem e placas de circuito impresso de TV, usando o teste TCLP e, em seguida, ao determinar os metais encontrou concentrações variando de 56 a 1350 mg L^{-1} de Pb nos lixiviados, também excedendo os 5 mg L^{-1} que é o padrão máximo para lixiviados de Pb regulamentado pelos EUA.

MANHÃES & HOLANDA (2008) utilizaram a norma NBR 10.005 (ABNT, 2004b) para a caracterização da periculosidade ou não do pó de rocha granítica gerado na indústria de rochas ornamentais, onde após o teste de lixiviação aplicado, os valores de concentração encontrados no extrato lixiviado foram comparados com os limites máximos permitidos no extrato para As, Ba, Cd, Pb e Ag. Os resultados do extrato indicaram a presença desses elementos no resíduo de rocha granítica. No entanto, as concentrações obtidas estavam abaixo dos limites máximos estabelecidos pela norma NBR- 10004. Sendo assim descartada a classificação do resíduo de rocha como de Classe I- perigoso.

Tanto a norma NBR 10.005 (ABNT, 2004b) quanto a TCLP utilizam as amostras fracionando-as de modo a passar por uma peneira de malha de 9,5 mm, aumentando drasticamente a superfície de contato com a solução extratora, extrapolando dessa forma uma situação real de lixiviação de um resíduo sólido no meio ambiente (KULAKOWSKI *et al.*, 2014). Alguns trabalhos propõem testes de lixiviação, simulando cenários de exposição de diferentes resíduos, a partir do uso de materiais íntegros, tentando retratar cenários mais próximos da realidade (WEIDENHAMER, 2010; KULAKOWSKI *et al.*, 2014). Neste contexto, o presente trabalho se baseia na TCLP por ser um teste de lixiviação para bijuterias (WEIDENHAMER, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral:

➤ Avaliar a lixiviação de metais presentes em bijuterias em diferentes soluções extratoras empregando técnicas espectrométricas de análise.

2.2 Objetivos específicos:

➤ Monitorar a lixiviação de metais em bijuterias por diferentes soluções extratoras;

➤ Investigar o processo de lixiviação de metais estudando as variáveis tempo, pH, temperatura e relação amostra/solução;

➤ Determinação do teor total de Cd e Pb nas amostras de bijuterias testadas;

➤ Determinar a concentração de Cd e Pb lixiviados das amostras estudadas;

➤ Correlacionar os valores de concentrações obtidos para os metais nos extratos lixiviados com os valores máximos permitidos em resíduos quando submetidos ao teste de lixiviação.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (Nanopure Infinity, Barnstead – $18\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$), os reagentes utilizados foram de grau analítico. As vidrarias utilizadas foram descontaminadas em banho ácido (HNO_3 10% v/v), durante um mínimo de 24 horas e enxaguados com água deionizada antes do uso. Para a preparação das soluções, para além do CH_3COOH , NaOH e SiO_2 , foram utilizados os seguintes sais: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , NaNO_3 . Os padrões utilizados para a construção das curvas de calibração foram adquiridos pela SPECSOL-USA, sendo eles o Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn com a concentração de 1000 mg L^{-1} . Os reagentes utilizados para a digestão das amostras de bijuteria foram, HCl e HNO_3 ambos da Vetec. Os modificadores de Pd e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ foram utilizados para as determinações de Cd e Pb no forno de grafite.

3.2 Instrumentação

Uma balança analítica com resolução ($\pm 0,0001\text{ g}$) modelo SHIMADZU AUW220D foi usada para a pesagem das amostras de bijuterias e dos sais que foram usados para preparação das soluções extratoras. Após o preparo, o pH das soluções foi medido utilizando um pHmetro da Digimed modelo DM-22. A filtração das soluções foi realizada usando filtros de $0,45\text{ }\mu\text{m}$. A lixiviação foi feita em um banho termostaticado modelo UNIQUE (USC-2800A, Freq. US. 40 KHz, Potência 154W), que foi operado com o modo de agitação desligado.

Foi feita uma varredura elementar e análise isotópica nos extratos lixiviados, para saber quais metais estavam migrando para as soluções e sua abundância utilizando um espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo 7700x® (Agilent

Technologies, Hachioji, Japão), acoplado a ele um auto-amostrador integrado de 89 posições (I-AS®) e com bomba peristáltica de baixa pulsação com 3 canais (amostra, padrão interno e dreno). Sistema de introdução de amostras composto de nebulizador concêntrico Micromist®, câmara de nebulização de duplo passo e tocha com injetor de 2,5 mm.

A técnica de F AAS foi utilizada somente para a construção das curvas de calibração para Cd e Pb e a técnica de GF AAS para a construção das curvas de calibração e determinação do Cd e Pb nas amostras de bijuterias e nos extratos lixiviados. No F AAS foram utilizados os gases acetileno (C_2H_2), da marca Linde, com 99,7 % de pureza e ar comprimido. Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco monoelementares, operando a 75% da corrente indicada, conforme sugerido pelo manual do equipamento. Para minimizar erros devido ao sinal de fundo foi utilizado o corretor de fundo de Deutério (D_2) durante as determinações de Cd e Pb. Já o forno de grafite (GF AAS) utilizado foi modelo Thermo Scientific, Solaar série M5. Todas as medidas foram baseadas em valores de absorvância integrada. O gás de purga utilizado foi argônio de alta pureza (99,99%), com correção de fundo de deutério. Para a determinação do teor total de Cd e Pb as amostras foram digeridas em um micro-ondas da Berghof (Speedwave four). Ambas as técnicas foram operadas com lâmpadas de cátodo oco de Cd (228,8 nm) e Pb (217 nm).

3.3 Amostras de bijuterias

Todas as amostras de bijuterias foram adquiridas em Juiz de Fora - MG. Algumas foram compradas a um preço baixo no comércio local, outras foram fornecidas pela Polícia Civil e outras ainda por alguns usuários de bijuterias.

Uma única amostra adquirida no comércio de Juiz de Fora foi utilizada, como amostra modelo para avaliação da lixiviação nas quatro soluções extratoras e para estudo dos parâmetros de lixiviação. Uma vez definido o procedimento mais adequado para a lixiviação, foram feitos estudos de lixiviação em amostras de diferentes proveniências.

Das amostras adquiridas, selecionaram-se aquelas com a cor dourada. Cinco amostras dentre cordões, pulseiras e brincos foram analisadas sendo a maioria importadas da China,

como descrito no item 3.3 foram designadas de acordo com as seguintes proveniências: Polícia Civil (A, D e E) de origem desconhecida, comércio local (B) de origem segura e usuários de bijuterias (C) que tiveram contato com o usuário.

Estas foram separadas em peças pequenas usando um alicate de mão (revestido com fita adesiva após cada uso), para evitar a contaminação de outras peças). As massas pesadas foram em torno de 1,70 g usadas somente para ensaios de lixiviação. Quando foi realizada a digestão das amostras de bijuterias foi usada uma massa de 0,1 g de amostra e massa também foi usada para lixiviação na condição otimizada, com intuito de relacionar as concentrações obtidas pelos dois procedimentos de digestão e de lixiviação. Alguns exemplos de amostras estão apresentados na Figura 1.

Figura 1. Exemplos de algumas amostras de bijuterias usadas para análises.



Amostra B – Comércio de Juiz de Fora; Amostra C– Usuários de Juiz de Fora; Amostras D e E – Polícia Civil.

Fonte: própria autora

4 PROCEDIMENTOS

4.1 Preparo das soluções extratoras

O processo de preparo das soluções extratoras foi realizado empregando diferentes sais para cada solução de forma que ao fim do preparo cada solução apresentasse uma composição diferente em termos de íons. A composição de cada uma das soluções extratoras preparadas e os respectivos pHs está apresentada na Tabela 2. As soluções 1 e 2 são soluções extratoras aquosas (MURRAY, 2004; GALECZKA, 2016). As soluções 3 e 4 são soluções extratoras ácidas (ABNT NBR 10005: 2004).

Tabela 2. Composição das soluções extratoras em mg L⁻¹.

Composição (íons)	Solução 1	Solução 2	Solução 3	Solução 4
pH	7,5	7,6	5,4	3,2
HCO ₃ ⁻	43	31	----	----
SO ₄ ²⁻	13,5	4,8	----	----
Cl ⁻	11,1	17,3	----	----
NO ₃ ⁻	0,8	0,7	----	----
Ca ²⁺	12,5	7,2	----	----
Mg ²⁺	3,8	1,5	----	----
Na ⁺	16,5	11,9	----	----
K ⁺	----	2,0	----	----
Fe ³⁺	5,3	1,86	----	----
SiO ₂	23,2	11,9	----	----
NaOH	-----	-----	1,3	----
CH ₃ COOH	-----	-----	2,9	2,9

Fonte: MURRAY, 2004; GALECZKA, 2016; ABNT NBR 10005: 2004.

4.2 Curvas de calibração

Foram construídas curvas de calibração para as três técnicas usadas ICP-MS, F AAS e GF AAS. A curva de calibração para o ICP-MS foi uma curva multielementar, construída a partir da diluição das soluções estoque padrão dos metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, na faixa de concentração de 0,5 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para a determinação por F AAS e GF AAS, foram construídas curvas monoelementares a partir das diluições dos estoques padrão de Cd e Pb. Sendo que as faixas de concentração utilizadas para o F AAS foram de 0,5 a 2,6 mg L^{-1} para Cd e 1,5 a 14 mg L^{-1} para Pb, em meio ácido (HNO_3 2 % v/v). Para o GF AAS as curvas de calibração foram construídas nas faixas de concentração de 0,5 a 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e 5,0 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, em meio ácido (HNO_3 2 % v/v). As curvas do GF AAS foram construídas com adição de Pd e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como modificadores químicos que foram preparados a partir da diluição de soluções estoque contendo 20000 mg L^{-1} Pd (Aldrich) e 10% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Perkin Elmer). As diluições foram realizadas de maneira que tanto nos padrões utilizados na calibração quanto as amostras apresentassem 5 mg de Pd para as determinações de Cd e 50 mg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ para as determinações de Pb. As curvas foram obtidas em triplicata, sendo utilizadas também para os cálculos dos limites de detecção e de quantificação.

4.3 Limites de detecção e quantificação (LD e LQ) para ICP-MS, F AAS e GF AAS.

As curvas de calibração foram utilizadas para os cálculos dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para as três técnicas avaliadas. Os cálculos foram realizados a partir das Equações 1 e 2.

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

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

Onde LD_{inst} é o limite de detecção instrumental, LQ_{inst} é o limite de quantificação instrumental, o s representa o desvio padrão das dez medidas do branco dos extratos da lixiviação e a o coeficiente angular da equação da reta, apresentados nas Tabelas 9, 10 e 11.

Os limites de detecção e de quantificação do método foram calculados utilizando as Equações 3 e 4.

$$LD_{mét.} = LD_{inst.} \times \frac{\text{Volume da solução analisada}}{\text{massa da amostra}} \quad [\text{Equação 3}]$$

$$LQ_{mét.} = LQ_{inst.} \times \frac{\text{Volume da solução analisada}}{\text{massa da amostra}} \quad [\text{Equação 4}]$$

Onde o $LD_{mét.}$ e $LQ_{mét.}$ são os limites de detecção e quantificação do método.

4.4 Varredura elementar nos extratos lixiviados por ICP-MS

Por ser multielementar, a técnica de ICP-MS foi utilizada para a realização das análises preliminares. Essas análises foram feitas em colaboração com a Agilent Technologies e tinham como objetivo avaliar a migração dos metais em diferentes soluções extratoras e para isso foi necessário fazer uma varredura elementar nos extratos lixiviados, o que tornou possível a escolha dos metais de interesse no projeto.

Nessa etapa utilizou-se 1,70 g de amostra, que foram adicionadas separadamente a tubos cônicos contendo 25 mL de cada uma das quatro soluções extratoras, em seguida, submetidas a um banho termostatizado ($T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24h). Após este procedimento as amostras foram filtradas e analisadas por ICP-MS para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. As peças submetidas à lixiviação foram após os ensaios, secas e preservadas em papel dentro de um saco plástico. Os parâmetros e as condições de análise encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros instrumentais empregados nas análises por ICP-MS.

Parâmetro	Condição otimizada
Vazão do Gás do Plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do Gás Auxiliar	1 L min ⁻¹
Vazão do Gás de Nebulização	1,08 L min ⁻¹
Velocidade da Bomba Peristáltica	0,1 rps
Gerador de Rádio Frequência	27 MHz
Potência do plasma	1550 Watts
Distância entre a Tocha e o Cone de Amostragem (Eixo Z)	10 mm
Temperatura da Câmara de Nebulização	2 °C
Vazão da Amostra	0,5 mL min ⁻¹
Modo de Célula (ORS)	He a 5 mL min ⁻¹
Energia de Discriminação	5 V
Isótopos	¹¹⁴ Cd, ⁵⁹ Co, ⁵² Cr, ⁶⁵ Cu, ⁵⁵ Mn, ⁵⁸ Ni, ²⁰⁸ Pb e ⁶⁶ Zn

Fonte: própria autora

4.5 Estudo do efeito dos parâmetros de lixiviação, para a análise no ICP-MS, empregando o planejamento de experimentos 2³ com triplicata no ponto central

Foi empregado um planejamento de experimentos para estudar os parâmetros de lixiviação de Cr, Co, Ni, Cd e Pb. Para tal, 1,70 g da amostra foram introduzidas em tubos cônicos contendo 25 mL de solução extratora 1 (aquosa) e submetidas a condições variáveis de temperatura (36° C, 31° C ou 26° C), tempo (36h, 24h ou 12h) e pH (7,5; 7,0 ou 6,5), utilizando o banho termostatizado. Para esse procedimento os extratos lixiviados foram filtrados e analisados no ICP-MS. As peças submetidas à lixiviação foram armazenadas como no procedimento anterior (item 4.4). Quando foi utilizado o banho termostatizado a temperatura mínima era de 26° C, então para variar as condições de temperatura optou-se por uma temperatura média de 31° C e máxima de 36° C. Assim, as condições de lixiviação foram estudadas por um planejamento de experimentos (2³) com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas foram a temperatura do banho, o tempo e o pH da solução. Para cada uma das variáveis aplicou-se dois níveis totalizando 11 ensaios. O modelo proposto pelo planejamento é dado em função da concentração de metais dos analitos em cada experimento. Assim para cada experimento foi submetida ao banho a solução sem bijuteria e a com bijuteria, a fim de se determinar as quantidades de metais que migraram das bijuterias quando em contato com a solução extratora, realizando a subtração das concentrações encontradas na solução com bijuteria pela encontrada na solução do branco (solução extratora apenas). Todos os experimentos foram executados de forma aleatória, onde foi realizado um sorteio para determinar a ordem de execução. Os níveis das variáveis do planejamento estudados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Níveis das variáveis estudadas no planejamento (2^3) com triplicata no ponto central.

Ensaio	Temperatura (X₁)	Tempo (X₂)	pH (X₃)
1	26°C	12h	6,5
2	36°C	12h	6,5
3	26°C	36h	6,5
4	36°C	36h	6,5
5	26°C	12h	7,5
6	36°C	12h	7,5
7	26°C	36h	7,5
8	36°C	36h	7,5
9	31°C	24h	7,0
10	31°C	24h	7,0
11	31°C	24h	7,0

Fonte: própria autora

4.6 F AAS – curvas de calibração para Cd e Pb – parâmetros

A técnica de F AAS foi utilizada para a construção das curvas de calibração para Cd e Pb para comparar com as técnicas de ICP-MS e GF AAS de modo a saber se seria possível fazer futuras análises dos extratos lixiviados. Os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação de Cd e Pb por F AAS.

Metais	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Altura do queimador (mm)	Gases	Vazão do gás (L min ⁻¹)
Cd	228,8	0,5	3	7,0	Ar/C ₂ H ₂	1,2
Pb	217,0	0,5	4	7,0	Ar/C ₂ H ₂	1,1

Fonte: própria autora

4.7 GF AAS – determinação de Cd e Pb nas amostras digeridas e nos extratos lixiviados

As análises por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite foram realizadas com intenção de determinar os teores totais de Cd e Pb nas amostras digeridas e nos extratos lixiviados. Os experimentos foram realizados empregando o método estabelecido no Departamento de Química da UFJF. Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os parâmetros instrumentais e o programa de aquecimento utilizado para o GF AAS.

Tabela 6. Parâmetros instrumentais utilizados para as análises por GF AAS.

Analito	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)
Cd	228,8	0,5	75
Pb	217,0	0,5	75

Fonte: própria autora

Tabela 7. Programa de aquecimento empregado para as análises por GF AAS para a determinação de Cd e Pb.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C. s⁻¹)	Tempo (s)	Fluxo de Ar (L.min⁻¹)
1- Secagem	100	10	30	0,2
2- Pirólise	800	150	20	0,2
3- Atomização	1000 ^a , 1200 ^b	0	3	0
4- Limpeza	2500	0	3	0,2

a = cádmio, b = chumbo

Fonte: própria autora

4.8 Figuras de mérito para as análises por GF AAS

4.8.1 Faixa linear de trabalho

A linearidade das curvas de calibração construídas para Cd e Pb foi avaliada utilizando a análise de variância (ANOVA). A normalidade e a homocedasticidade dos dados foram verificadas utilizando os testes de Shapiro - Wilk e Levene, respectivamente. A significância da regressão foi verificada a partir da comparação (Equação 5) dos valores F_{tabelado} e $F_{\text{calculado}}$. Sendo que se o $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, pode-se afirmar que há uma relação linear entre as variáveis estudadas. Por outro lado, para avaliar a ausência da falta de ajuste (Equação 6), o $F_{\text{calculado}}$ deve ser menor do que F_{tabelado} .

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{\text{reg}}}{MQ_{\text{res}}} \quad [\text{Equação 5}]$$

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{\text{faj}}}{MQ_{\text{ep}}} \quad [\text{Equação 6}]$$

Onde MQ_{reg} é a média quadrática da regressão e MQ_{res} a média quadrática residual MQ_{faj} a média quadrática da falta de ajuste e MQ_{ep} a média quadrática do erro puro.

4.8.2 Estudo de adição e recuperação dos analitos no branco das soluções

Os estudos de adição e recuperação dos analitos foram realizados nos brancos das soluções 1 e 3, em duplicata, para estimar a exatidão dos métodos. Os níveis de concentração estudados foram $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, adicionados as soluções extratoras 1 e 3, passando assim por todas as etapas de lixiviação. O valor da recuperação foi calculado utilizando a Equação 7.

$$R (\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100 \quad [\text{Equação 7}]$$

Onde o C_1 é a concentração encontrada na amostra após a adição do analito, C_2 é a concentração do analito no branco da solução, C_3 é a concentração do analito adicionada na amostra.

4.8.3 Curva de calibração por adição de padrão

Também utilizou-se o método da adição de padrão para avaliar a exatidão do método. Foram adicionadas concentrações na faixa 0,5 a 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e 5 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb as amostras A para Cd e A e E para o Pb com base nas concentrações desses analitos encontrados nas amostras. Os resultados obtidos foram comparados com os dados obtidos pela curva externa.

4.9 Digestão das amostras de bijuterias para determinação do teor total de Cd e Pb

Nessa etapa o objetivo era realizar a digestão das bijuterias para a análise no GF AAS de modo a verificar a presença de Cd e Pb. Para a digestão das amostras foi utilizado o equipamento de micro-ondas com um programa de aquecimento baseado em condições recomendadas pelo fabricante, como pode ser visto na Tabela 8.

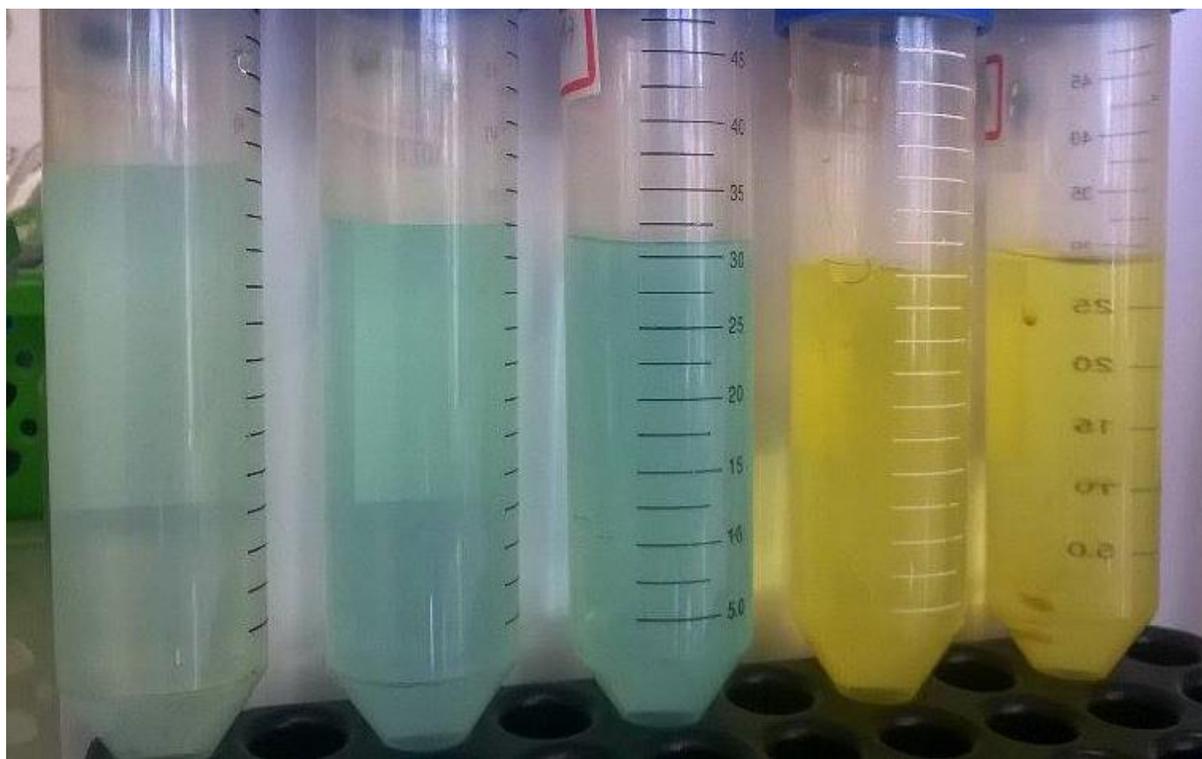
Tabela 8. Programa de aquecimento utilizado para a digestão das amostras de bijuterias por micro-ondas.

Temperatura (°C)	Rampa (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: própria autora

O procedimento de digestão foi baseado no trabalho de FERREIRA *et al.*, 2016. Para tal, as amostras das bijuterias foram cortadas e pesadas em torno de 0,1 g, colocadas em frascos DAP 60 que suporta até 40 bar de pressão e foram adicionados 1,0 mL de HNO₃ e 5 mL de HCL, elevou-se gradativamente a temperatura de 140° até 200° C. Todas as digestões foram feitas em duplicata. Após a finalização da digestão as soluções resultantes foram diluídas para um volume de 50 mL com água deionizada, homogeneizadas e preservadas em temperatura ambiente para posterior análise por GF AAS. As soluções resultantes estão apresentadas na Figura 2 e pode-se observar que houve digestão completa das bijuterias indicadas pela coloração límpida das soluções.

Figura 2. Soluções resultantes da digestão das amostras de bijuterias.



Fonte: própria autora

4.10 Lixiviação de Cd e Pb usando os parâmetros estudados pelo planejamento de experimentos 2³ com triplicata no ponto central

Após o estudo dos parâmetros de lixiviação para os analitos, esses foram aplicadas em cinco amostras de bijuterias adquiridas no comércio, fornecidas por usuários de bijuterias e pela Polícia Civil, para a determinação de Cd e Pb. As amostras foram cortadas e pesadas em torno de 0,1 g, adicionadas aos fluídos de extração (25 mL das soluções extratoras 1 e 3), imediatamente antes do banho termostaticado, proporção amostra/solução 1:250, 26° C e t = 24h. As soluções 1 e 2 são similares em termos de composição e do pH, por esse motivo foi escolhida a solução 1. Já a solução 3 difere da solução 4, porém é a mais usada para os ensaios de lixiviação.

Os extratos foram filtrados e preservados em tubos cônicos tipo falcon a uma temperatura de 5° C, para análises sem nenhuma diluição. Os extratos resultantes da lixiviação foram analisados por GF AAS, empregando as condições (Tabelas 6 e 7) para determinação dos analitos (Cd e Pb). Os resultados foram expressos em % m/m e avaliados com base nos resultados obtidos na digestão das mesmas amostras.

Para verificar a precisão das extrações, os procedimentos foram realizados em duplicata, sendo então calculados a média e a estimativa do desvio padrão (S) (SKOOG *et al.*, 2008).

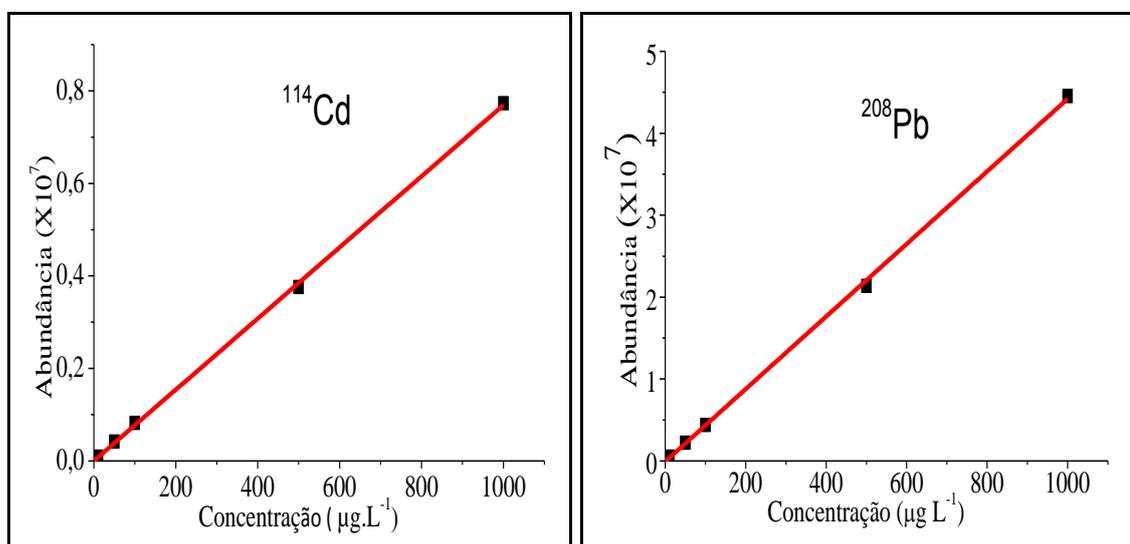
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Curvas de calibração para as técnicas ICP-MS, F AAS e GF AAS

5.1.1 Obtenção das curvas de calibração por ICP-MS

Inicialmente, foram obtidas curvas de calibração para os metais Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn na faixa de concentração de 0,5 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. A faixa escolhida para as curvas foi extensa já que a técnica tem ampla faixa linear. Na Figura 3, pode-se observar as curvas de calibração para alguns elementos tais como Cd e Pb.

Figura 3. Curvas de calibração obtidas para Cd e Pb por ICP-MS.



As equações da reta e os coeficientes de Pearson para todos os elementos estudados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Equações de reta e os coeficientes de Pearson (r^2) obtidos para Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn a partir das curvas de calibração obtidas no ICP-MS.

Analito	Equação da reta	r^2
^{114}Cd	$Y = 1,0287 + 0,9986X$	0,9998
^{59}Co	$Y = 1,3590 + 0,9982X$	0,9999
^{52}Cr	$Y = 2,2668 + 0,9970X$	0,9999
^{65}Cu	$Y = 2,2401 + 0,9970X$	0,9998
^{55}Mn	$Y = 2,5152 + 0,9966X$	0,9998
^{58}Ni	$Y = 1,2723 + 0,9983X$	0,9999
^{208}Pb	$Y = 0,2399 + 0,9996X$	0,9999
^{66}Zn	$Y = -1,9156 + 1,0025X$	0,9999

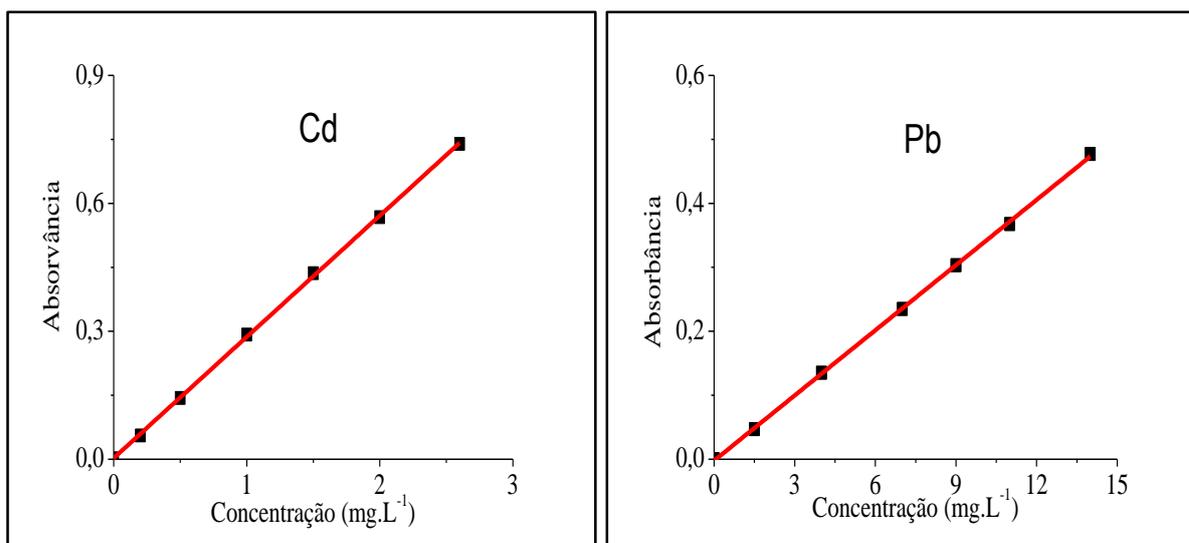
Y = Abundância e X = concentração do analito em ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Fonte: própria autora

Como pode ser visto na Tabela 9, a calibração por ICP-MS para todos os elementos revelou uma forte tendência linear em toda faixa de concentração visto que os coeficientes de Pearson (r^2) foram superiores a 0,999.

5.1.2 Obtenção das curvas de calibração por F AAS

Em seguida foram obtidas curvas de calibração para os metais Cd e Pb por F AAS, nas faixas de concentração de 0,5 a 2,6 mg L^{-1} para Cd e 1,5 a 14 mg L^{-1} para Pb como descrito no item 4.2. As calibrações foram feitas apenas para o Cd e Pb por vários trabalhos reportados na literatura indicarem a presença desses elementos nas bijuterias e por serem de interesse ambiental. A curva de calibração para cada um dos analitos está apresentada na Figura 4.

Figura 4. Curvas de calibração obtidas para Cd e Pb por F AAS.

As equações da reta e os coeficientes de Pearson (r^2) obtidos a partir das curvas de calibração para o cádmio e o chumbo no F AAS, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Equações de reta e os coeficientes de Pearson (r^2) obtidos para Cd e Pb a partir das curvas de calibração resultantes do F AAS.

Analito	Equação da reta	r^2
Cd	$Y = 0,2843X + 0,0027$	0,9997
Pb	$Y = 0,034X + 0,0022$	0,9998

Y = Absorvância e X = concentração do analito em (mg L⁻¹)

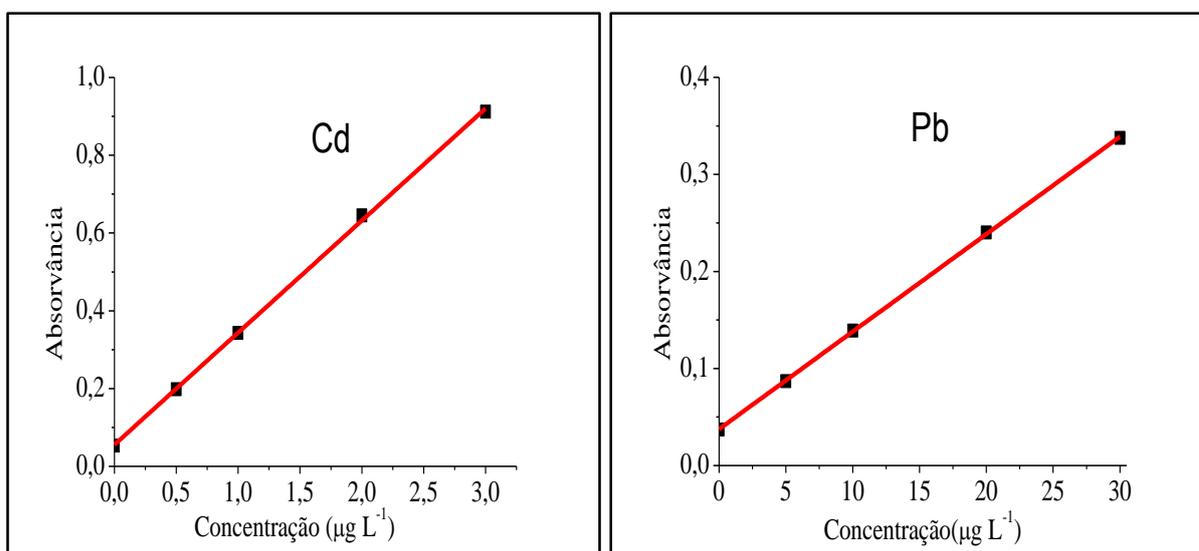
Fonte: própria autora

Na técnica de F AAS (Tabela 10), a calibração para Cd e Pb também revelou uma forte tendência linear em toda faixa de concentração testada visto que os coeficientes de Pearson (r^2) foram de 0,9997 e 0,9998 para Cd e Pb, respectivamente.

5.1.3 Obtenção das curvas de calibração por GF AAS

Por fim, no intuito de se quantificar os teores totais de Cd e Pb foram construídas curvas de calibração externa e pelo método de adição de padrão, como descrito no item 4.3. Embora a faixa de trabalho do GF AAS esteja na mesma ordem de grandeza que a do ICP-MS, a mesma mostrou ser menos sensível, visto que os coeficientes angulares das retas são menores. A curva de calibração para cada um dos analitos está apresentada na Figura 5.

Figura 5. Curvas de calibração obtidas para Cd e Pb por GF AAS.



As equações da reta e os coeficientes de Pearson obtidos por GF AAS para Cd e Pb encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11. Equações de reta e coeficientes de Pearson (r^2) obtidas para Cd e Pb a partir das curvas de calibração resultantes do GF AAS.

Analito	Equação da reta	r^2
Cd	$Y = 0,2881X + 0,0558$	0,9995
Pb	$Y = 0,01X + 0,0375$	0,9999

Y = Absorvância e X = concentração do analito em ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Fonte: própria autora

A calibração por GF AAS revelou uma linearidade em toda faixa de concentração visto que os coeficientes de Pearson (r^2) foram 0,9995 e 0,9999 para Cd e Pb, respectivamente.

As curvas de calibração construídas para o Cd e Pb foram utilizadas para os cálculos dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumentais e do método para as três técnicas.

5.2 Limites de detecção e quantificação (LD e LQ)

Os limites de detecção e quantificação instrumentais e do método foram calculados para as técnicas de ICP-MS, F AAS e GF AAS (item 4.8). Os valores obtidos são apresentados nas Tabelas 12 a 14.

Como pode ser observado na Tabela 12, os valores de LD obtidos por ICP-MS foram muito abaixo das concentrações limites nos extratos lixiviados (EPA e ABNT NBR) e comparáveis aos valores encontrados por MARANHÃO *et al.*, (2011) que obtiveram valores de LD iguais a $0,006 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e $0,007 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb.

Tabela 12. Limites de detecção e quantificação instrumentais para ICP-MS e comparação com os valores máximos permitidos nos extratos lixiviados (US EPA e ABNT NBR).

Analito	Concentração Limite ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LD $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$
	Extrato lixiviado			
	EPA	ABNT NBR		
Cd	1000	500	0,002	0,007
Pb	5000	1000	0,008	0,027

Fonte: própria autora

De acordo com a Tabela 13, os valores de LD obtidos por F AAS foram $11 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e $38 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb, valores esses abaixo das concentrações limites nos extratos lixiviados segundo EPA e ABNT NBR. Apesar disso, esses valores indicaram que para análises de extratos resultantes da lixiviação em águas naturais a técnica não seria adequada quando comparada ao ICP-MS e GF AAS. Por outro lado, FERREIRA *et al.*, 2016 obtiveram valores de LD iguais a $750 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e $70 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb utilizando a técnica de F AAS para análise de amostras de bijuterias após a digestão, indicando que os valores observados no presente trabalho foram melhores.

Tabela 13. Limites de detecção e quantificação instrumentais para F AAS e comparação com os valores máximos permitidos nos extratos lixiviados (US EPA e ABNT NBR).

Analito	Concentração Limite ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LD $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$
	Extrato lixiviado			
	EPA	ABNT NBR		
Cd	1000	500	11	36
Pb	5000	1000	38	125

Fonte: própria autora

Para a técnica de GF AAS (Tabela 14) os valores de LD obtidos foram $0,050 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e $0,640 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb. Valores esses inferiores às concentrações máximas permitidas nos extratos lixiviados (US EPA e ABNT NBR), indicando que esta técnica é adequada para as análises de interesse. MIMURA, 2013 obteve valores de LD iguais a $0,033 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e $0,692 \mu\text{g L}^{-1}$ utilizando a mesma técnica para a determinação de Cd e Pb em sedimentos de rio. Estes resultados indicam que os valores observados no presente trabalho foram comparáveis aos encontrados na literatura mesmo sendo em diferentes matrizes.

Tabela 14. Limites de detecção e quantificação instrumentais para GF AAS e comparação com os valores máximos permitidos nos extratos lixiviados (US EPA e ABNT NBR).

Analito	Concentração Limite ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LD $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ $\mu\text{g L}^{-1}$
	Extrato lixiviado			
	EPA	ABNT NBR		
Cd	1000	500	0,05	0,17
Pb	5000	1000	0,64	2,11

Fonte: própria autora

Pode-se observar que os LD e LQ calculados para a técnica de GF AAS foram superiores aos obtidos pela técnica de ICP-MS. Estes foram cerca de 25 e 78 vezes superiores para o Cd e Pb, respectivamente, indicando que o ICP-MS é a técnica mais sensível para estes metais nas amostras analisadas. Já a técnica de F AAS apresentou valores muito maiores ainda, o que já era esperado devido a sua faixa linear de trabalho.

Quanto aos valores máximos permitidos nos extratos (US EPA e ABNT NBR) todos os limites estiveram abaixo para as três técnicas. A técnica de F AAS apresentou LD para Cd ($11 \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb ($38 \mu\text{g L}^{-1}$) e LQ para Cd ($36 \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb ($125 \mu\text{g L}^{-1}$) maiores em relação as outras técnicas, por isso, não foi adequada para análise dos extratos lixiviados das amostras de bijuterias.

Devido às limitações tais como a parceria com a empresa Agilent e o custo operacional elevado da técnica ICP-MS e altos limites de detecção obtidos para a técnica de F AAS, a técnica de GF AAS foi a escolhida para o trabalho em questão uma vez que apresentou sensibilidade compatível com as legislações pertinentes.

5.3 Varredura elementar nos extratos lixiviados por ICP-MS

Como descrito no item 4.4, inicialmente foram realizadas análises no ICP-MS para uma varredura completa visto que o GF AAS é uma técnica de detecção monoelementar. Esta varredura foi feita nos extratos das soluções 1, 2, 3 e 4 com intuito de investigar quais metais estavam sendo lixiviados da bijuteria 1 (comércio local) pelas diferentes soluções extratoras, o que tornou possível a escolha dos metais de interesse no projeto. Foi constatado a presença dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Os valores de concentração encontrados para os isótopos mais abundantes de cada elemento estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados da varredura por ICP-MS nos extratos das quatro soluções extratoras em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Elementos	Solução 1	Solução 2	Solução 3	Solução 4
^{114}Cd	0,032	0,693	0,690	1,141
^{59}Co	0,112	0,050	0,100	0,100
^{52}Cr	< L. D	1,670	2,971	14,77
^{65}Cu	3,100	1,542	< L. D	97,30
^{55}Mn	11,20	< L. D	< L. D	125,7
^{58}Ni	2,421	< L. D	6,140	137,4
^{208}Pb	< L. D	1,160	2,000	7,280
^{66}Zn	< L. D	39,25	498,9	223,7

< L.D = Abaixo do limite de detecção; Fonte: própria autora.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 15, foi possível verificar os metais que migraram da bijuteria 1 para as soluções extratoras em diferentes proporções. Pode-se observar que na solução 4 houve maior migração da maioria dos metais, o que já era esperado

visto que em soluções ácidas ocorre o favorecimento da lixiviação. Isso pode ser explicado pela tendência de alguns metais se oxidarem na presença de H^+ ($E_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$) como, por exemplo, o cromo ($E_{Cr^{3+}/Cr} = - 0,74 \text{ V}$) e o zinco ($E_{Zn^{2+}/Zn} = - 0,76 \text{ V}$) (SKOOG, 2008). Nas outras soluções extratoras a lixiviação ocorre em menor quantidade. De modo geral, as quatro soluções extratoras possuem valores de concentração altos de cobre e zinco sinalizando que as bijuterias podem ser constituídas por ligas tipo latão (Cu-Zn) (FERREIRA *et al.*, 2016). Outros metais tais como Pb, Cd e Cr, considerados tóxicos, também podem ser encontrados em concentrações significativas. Os considerados alergênicos (Ni e Co) também aparecem nessas soluções.

Apesar da solução extratora 4 ser mais eficiente para extração dos metais da bijuteria, escolheu-se trabalhar nos estudos posteriores com as soluções extratoras 1 e 3, pois estas são as mais representativas das condições de descarte no meio ambiente e desta forma os resultados podem estar mais próximos da realidade, já que em soluções com pH mais baixo se espera que ocorra mais lixiviação de metais. A solução extratora 1 simula a água doce ou natural com pH em média entre 6-8 (MURRAY, 2004; GALECZKA, 2016) e a solução extratora 3 a solução da ABNT com pH entre 4,7-5,1 (ABNT NBR 10005: 2004).

Em suma, dentre os metais encontrados, foi possível perceber a presença de metais tóxicos e alergênicos como o Cd, Co, Cr, Ni e Pb. Por esse motivo esses foram escolhidos para o estudo dos parâmetros de lixiviação.

5.4 Estudo dos parâmetros de lixiviação das bijuterias empregando o planejamento (2^3) com triplicata no ponto central

Na Tabela 16, encontram-se os resultados referentes ao planejamento de experimentos (2^3) com a triplicata no ponto central aplicado para a solução extratora 1, como descrito no item 4.6. Este planejamento serviu para o estudo dos parâmetros de lixiviação de bijuterias. Para tal foram selecionados os metais Cd, Co, Cr, Ni e Pb.

Tabela 16. Matriz codificada do planejamento 2^3 com triplicata no ponto central e os valores de concentração dos metais nos extratos lixiviados em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Ensaio	Temperatura	Tempo	pH	ICP-MS					Ordem
	X1	X2	X3	Cr	Co	Ni	Cd	Pb	
1	-1	-1	-1	<L.D.	<L.D.	754,9	2,900	<L.D.	1º
2	+1	-1	-1	<L.D.	0,692	2617	0,150	<L.D.	9º
3	-1	+1	-1	<L.D.	<L.D.	535,7	0,142	<L.D.	2º
4	+1	+1	-1	<L.D.	0,781	2316	0,151	<L.D.	5º
5	-1	-1	+1	<L.D.	<L.D.	281,7	0,193	<L.D.	7º
6	+1	-1	+1	<L.D.	<L.D.	812,9	0,060	<L.D.	3º
7	-1	+1	+1	<L.D.	<L.D.	307,9	<L.D.	<L.D.	6º
8	+1	+1	+1	<L.D.	0,600	1255	0,230	<L.D.	10º
9	0	0	0	<L.D.	<L.D.	696,4	0,262	<L.D.	8º
10	0	0	0	<L.D.	<L.D.	634,8	0,172	<L.D.	4º
11	0	0	0	<L.D.	<L.D.	630,4	0,241	<L.D.	11º

Fonte: própria autora

Para Cr e Pb todos ensaios apresentaram valores de concentração <L.D, provavelmente devido a não existência desses metais nas peças usadas. Nos ensaios 2, 4 e 8 foi possível observar quantidades de Co variando de 0,6 a 0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em todos os ensaios, praticamente, também foram observadas concentrações razoáveis de Ni e Cd.

Para todos os ensaios as concentrações de Cr, Co e Pb foram abaixo dos limites máximos permitidos nos extratos segundo EPA e ABNT NBR.

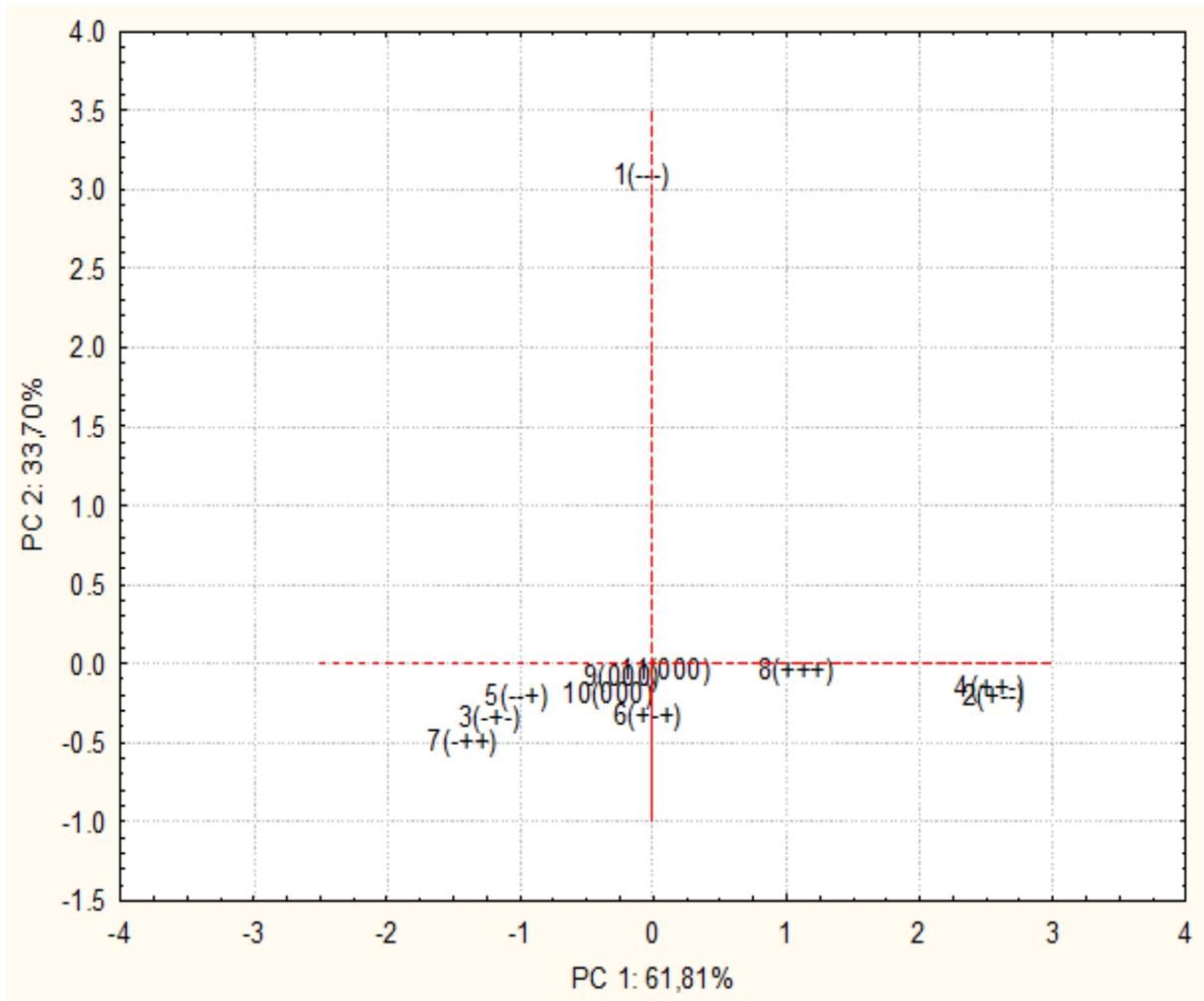
Devido aos baixos valores de concentração encontrados para o Cr e Pb na solução extratora, optou-se em não os utilizar para a otimização das condições de lixiviação das bijuterias pelo planejamento acima descrito, uma vez que se pode usar os outros elementos com concentrações significativas. Desta forma, para o tratamento dos dados foram considerados os elementos Co, Ni e Cd.

Com base nos valores de concentração encontrados, foi possível avaliar a influência de cada ensaio sobre os diferentes metais. Para isto, foi usado a PCA (Análise de Componentes Principais) que é a base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados. Foi construído um novo sistema de eixos (denominados de componentes principais, variáveis latentes ou ainda auto vetores) para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pudesse ser visualizada em poucas dimensões. A matriz dos dados consistiu em 3 colunas representando as medidas de concentrações de Co, Ni, Cd, cada linha representada por um ponto no gráfico.

Em termos geométricos a função das componentes principais é descrever a variação ou espalhamento entre os pontos que representam as amostras usando um menor número possível de eixos. Cada componente principal é constituída pela combinação linear das variáveis originais denominados *loadings*, porém com diferentes contribuições ou pesos (FERREIRA, 1999).

Na Figura 6, encontra-se o gráfico de *scores* que foi obtido para as respostas para Co, Ni e Cd nos diferentes ensaios.

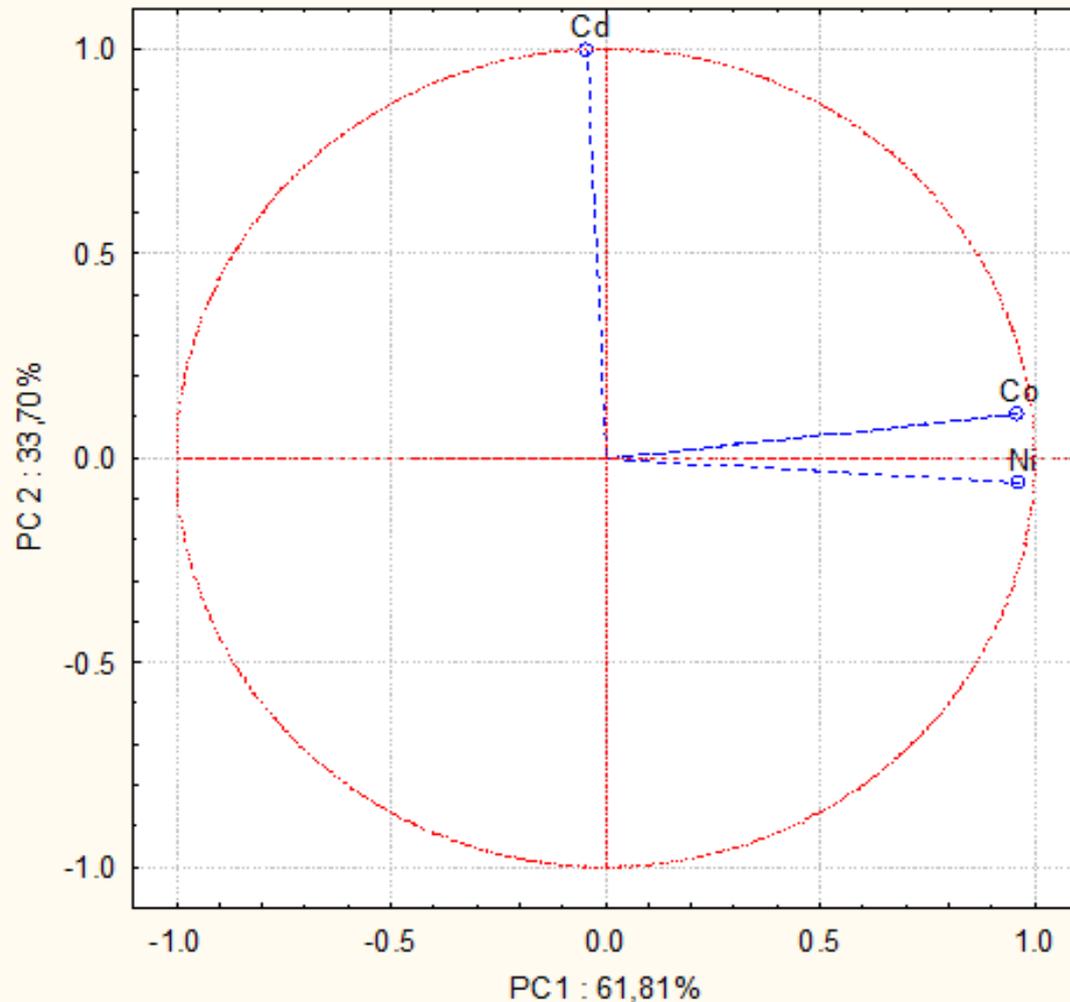
Figura 6. Gráfico de *scores* para os resultados do planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central.



+

Já no gráfico de *loadings* mostra-se como as respostas para Co, Ni e Cd influenciam conjuntamente os diferentes ensaios.

Figura 7. Gráfico de *loadings* para os resultados do planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central.



A análise dos resultados obtidos a partir do planejamento fatorial completo 2^3 , com triplicata no ponto central levando-se em considerações cálculos estatísticos tradicionais torna a interpretação um tanto quanto confusa e tendenciosa. Contudo, a análise em conjunto das três respostas para Co, Ni e Cd associado com a análise por componentes principais (PCA) permite extrair a informação de maneira criteriosa e simples. Logo, a aplicação da PCA baseando-se na análise de correlação e variância amostral, resultou nos gráficos de *scores* e *loadings* (Figuras 6 e 7), estes gráficos tem um percentual de explicação de 95,51% para os dois primeiros componentes principais.

Analisando os gráficos em conjunto podemos evidenciar uma separação dos ensaios 1, 2 e 4 em relação aos demais, estando o Cd influenciando o resultado do experimento 1 e o Co e Ni influenciando os resultados dos ensaios 2 e 4.

Observando com cuidado a Tabela 13 do planejamento com os fatores e as respostas para lixiviação, pode-se destacar que o experimento 1 apresenta a maior resposta de lixiviação obtido para o elemento Cd ($2,90 \mu\text{g L}^{-1}$), enquanto que os experimentos 2 e 4 maiores respostas para os elementos Co ($0,69$ e $0,78 \mu\text{g L}^{-1}$) e Ni (2617 e $2316 \mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente. Dentre os 11 ensaios realizados, destacam-se como maiores respostas para lixiviação os ensaios 1, 2 e 4 considerando como fatores e níveis: pH 6,5 para Co, Ni e Cd, temperatura de 26°C para Cd e 36°C para o Co e Ni, e tempo de 12 horas para o Ni e Cd e 36 horas para o Co. Em seguida, foi realizado o estudo para verificar o ajuste do modelo aplicando o teste de análise de variância (ANOVA) para Ni e Cd e os seus resultados encontram-se nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17. Valores da ANOVA para avaliar o modelo obtido para Ni.

	Soma	Graus de	Média		
	Quadrática	Liberdade	Quadrática	F_{tabelado}	F_{calculado}
Modelo	5456290	7	779470		
Residual	441214	3	147071	8,890	5,299
Falta de Ajuste	438618	1	438618	18,51	337,9
Erro Puro	2596	2	1298		
Total	5897504	% máxima explicada pelo modelo			99,96

Fonte: própria autora

Tabela 18. Valores da ANOVA para avaliar o modelo obtido para Cd.

	Soma	Graus de	Média	F_{tabelado}	F_{calculado}
	Quadrática	Liberdade	Quadrática		
Modelo	6,743	7	0,9633	18,51	63,11
Residual	0,145	3	0,0485		
Falta de Ajuste	0,141	1	0,1409	8,89	19,87
Erro Puro	0,004	2	0,0022		
Total	6,889	% máxima explicada pelo modelo			99,94

Fonte: própria autora

Desta forma, verificou-se que o modelo apresentou falta de ajuste, uma vez que para o Ni o $F_{\text{calculado}} (337,9) > F_{\text{tabelado}} (18,51)$ e para o Cd $F_{\text{calculado}} (63,11) < F_{\text{tabelado}} (18,51)$. Portanto, devido à falta de ajuste do modelo não foi possível construir os gráficos de superfície de resposta. Devido às baixas concentrações do cobalto não foi possível fazer ANOVA.

Após testes envolvendo condições variáveis de temperatura, tempo e pH, foram encontradas condições diferentes para cada elemento, por esses motivos escolheu-se as seguintes condições de lixiviação: temperatura ambiente (26° C), tempo 24h e pH 5,0 (solução 3) e pH 7,5 (solução 1), até porque o planejamento apresentou diferentes condições de lixiviação ideais para cada analito.

O Cd e Pb foram escolhidos para os estudos posteriores por terem sido reportados na literatura estudos sobre a contaminação de bijuterias por esses metais, apesar de terem sido encontrados melhores resultados para o cádmio, as mesmas condições de lixiviação foram aplicadas para os dois elementos.

5.5 Figuras de mérito para as análises por GF AAS

Como descrito no item (3.1), foram utilizados os modificadores Pd e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ nas determinações por GF AAS para Cd e Pb, respectivamente. Os modificadores químicos servem para aumentar a estabilidade dos analitos e conseqüentemente, as temperaturas de pirólise e atomização. Por esse motivo, optou-se em usar modificadores para a determinação do Cd e Pb, principalmente por o cádmio ser um elemento volátil. Os experimentos empregando modificadores basearam-se nos trabalhos de SANCHEZ *et al.* (2006). De acordo com o trabalho desse autor, o Pd tem sido proposto como modificador convencional para o estudo do mecanismo de atomização de Cd, pois o Pd em solução proporciona maior estabilidade térmica do analito formando ligas metálicas termicamente estáveis com vários íons metálicos e evitando a volatilização do analito antes da etapa de atomização (SANCHEZ *et al.*, 2006). Por outro lado, o fosfato de amônio é mais usado como modificador químico nas determinações de alguns metais incluindo o Pb, pois este pode formar fosfatos insolúveis com os metais, que são convertidos a pirofosfatos, com o acréscimo da temperatura, tornando-se mais estáveis termicamente, permitindo dessa forma aumentar a temperatura de pirólise.

5.5.1 Faixa linear de trabalho

Com base nas equações apresentadas no item 4.9.1, foram realizados os cálculos referentes à análise de variância para as curvas de calibração de Cd e Pb, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 19 e 20. O gráfico de resíduos referentes a cada analito estão apresentados na Figura 8.

Tabela 19. Análise de variância para a curva de calibração do Cd.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F tabelado	F calculado
Modelo	0,6553	1	0,6553	4,75	157
Residual	0,0050	12	0,0004		
Falta de Ajuste	0,1069	3	0,0356	3,86	3,59
Erro Puro	0,0894	9	0,0099		
Total	0,7000	13	r ²	0,9995	
% máxima explicada pelo modelo		99,79			

Fonte: própria autora

Tabela 20. Análise de variância para a curva de calibração do Pb.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F tabelado	F calculado
Modelo	0,1476	1	0,1476	4,75	120
Residual	0,0015	12	0,0001		
Falta de Ajuste	0,0403	3	0,0134	3,86	2,55
Erro Puro	0,0475	9	0,0053		
Total	0,1491	13	r ²	0,9999	
% máxima explicada pelo modelo		99,50			

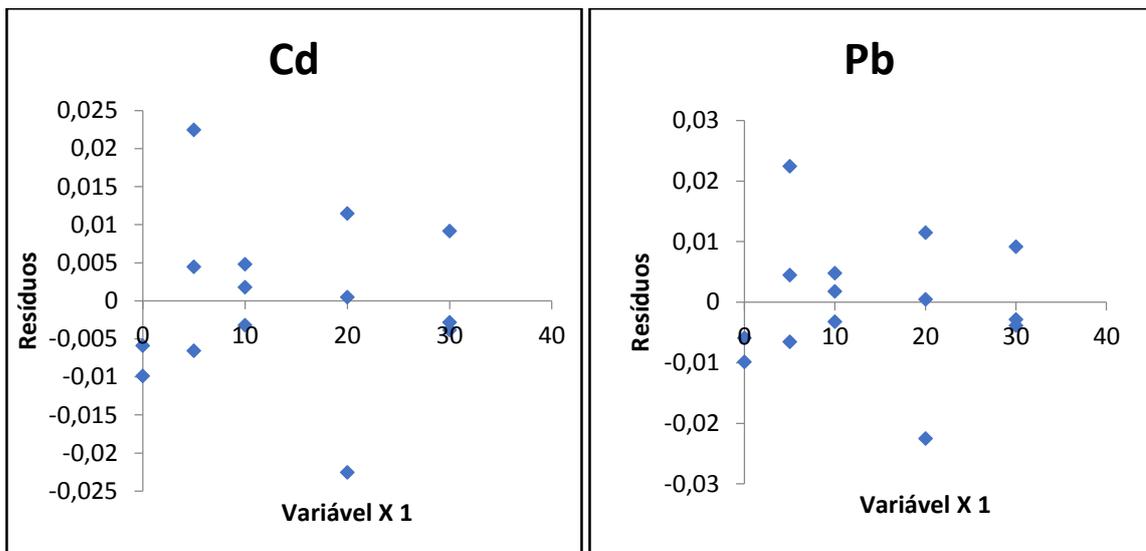
Fonte: própria autora

Foi realizado um estudo para verificar a significância da regressão, como se pode observar nas Tabelas 19 e 20 valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ tanto para Cd quanto para Pb o que

indica que a regressão é significativa. O ajuste do modelo também foi analisado e verificou-se que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, indicando a ausência de falta de ajuste do modelo.

Os perfis das curvas e os gráficos de resíduos (Figuras 5 e 8) indicam uma boa linearidade do modelo de calibração, pois estes não apresentaram uma distribuição tendenciosa dos dados. Os coeficientes de determinação (r^2) das curvas obtidas variaram de 0,9995 a 0,9999.

Figura 8. Gráficos de resíduos obtidos para as curvas de calibração para Cd e Pb.



Fonte: própria autora

A homocedasticidade das observações foi verificada pelo teste de Levene (p valor = 0,513 para Cd e p valor = 0,533 para Pb) e a normalidade dos resíduos pelo teste de Shapiro-Wilk (p valor > 0,05 para ambos). Quanto à homocedasticidade, os valores encontrados para todos os analitos indicaram que os dados estão distribuídos de forma homogênea e a normalidade em todos os casos indicou que os dados estão distribuídos de acordo com uma função normal.

5.5.2 Estudos de adição e recuperação dos analitos nos brancos das soluções

O estudo de recuperação dos analitos foi realizado como descrito no item 4.9.2 e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados dos ensaios de adição e recuperação para Cd e Pb nos brancos das soluções extratoras.

Soluções	% Recuperação	
	Cd	Pb
1	100 ± 23	75 ± 5
3	84 ± 1	81 ± 1

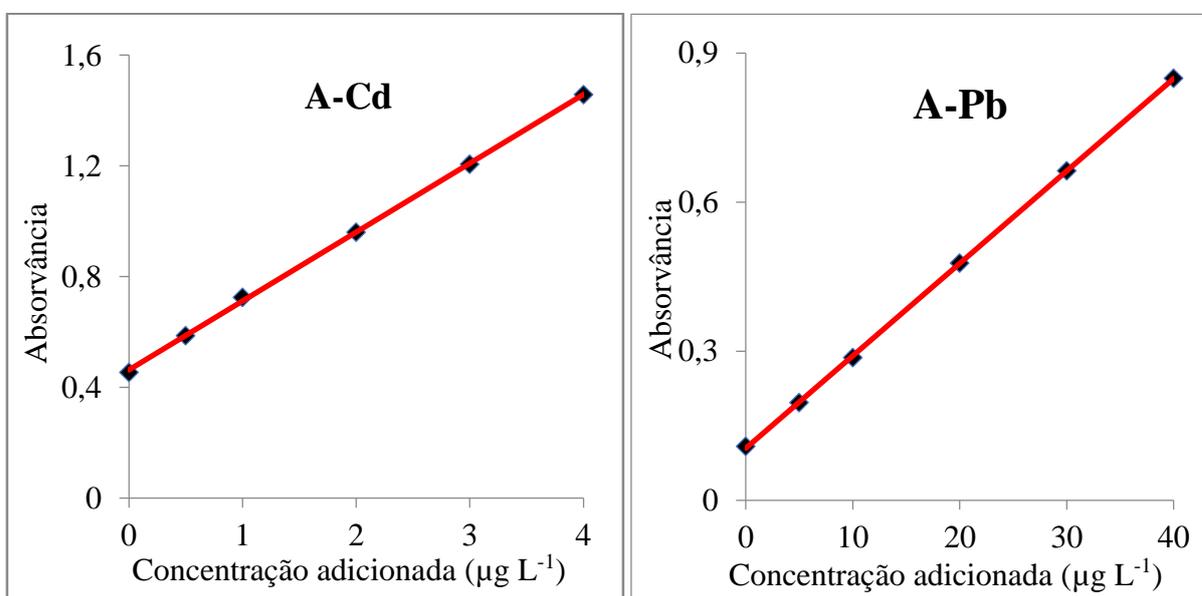
Fonte: própria autora

No teste de adição e recuperação, os valores encontrados variaram de 84 a 100 % para Cd e 75 a 81 % para Pb, indicando uma exatidão adequada visto que taxas de recuperação entre 75 a 125 % são aceitas (BRITO *et al.* 2003), de acordo com a concentração dos analitos. Para Pb e Cd (solução 3), os desvios padrões relativos foram satisfatórios variando de 1 a 5%. Pode-se verificar a partir desses resultados que as soluções extratoras utilizadas não interferem na determinação dos analitos ou seja não apresentaram efeito de matriz.

5.5.3 Curvas de calibração por adição de padrão

Duas amostras foram escolhidas para o estudo (A e E). Devido as concentrações encontradas a amostra A foi utilizada para a adição do padrão de Cd e A e E para a adição do Pb. As curvas de calibração estão apresentadas na Figura 9.

Figura 9. Curvas obtidas pelo método de adição de padrão obtidas por GF AAS para o Cd e Pb na amostra A.



As equações da reta e os coeficientes de Pearson obtidos por GF AAS para as curvas obtidas pelo método de adição de padrão para Cd e Pb na amostra A encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22. Equações de reta e os coeficientes de Pearson (r^2) para o Cd e Pb, obtidos a partir das curvas de adição de padrão na amostra A no GF AAS.

Analito	Equação da reta	r^2
Cd	$Y = 0,2485X + 0,0558^A$	0,9997
Pb	$Y = 0,0186X + 0,1046^A$	0,9999

Y-Absorvância; X -concentração do analito em ($\mu\text{g L}^{-1}$); A- amostra A.

Fonte: própria autora

Os resultados referentes as análises por adição de padrão estão apresentados nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23. Resultados da adição padrão na amostra A para cádmio.

Concentração de Cd (% m/m)		
Amostra	Calibração externa	Adição de padrão
A	$1,74 \times 10^{-8}$	$1,84 \times 10^{-8}$

Fonte: própria autora

Tabela 24. Resultados da adição padrão nas amostras A e E para chumbo.

Concentração de Pb (% m/m)		
Amostras	Calibração externa	Adição de padrão
A	$5,62 \times 10^{-8}$	$5,59 \times 10^{-8}$
E	$3,71 \times 10^{-7}$	$3,67 \times 10^{-7}$

Fonte: própria autora

Os valores de concentração encontrados para o Cd e Pb foram concordantes, tanto na calibração externa quanto na adição de padrão. Por outro lado, na amostra E, só foi possível quantificar o Pb e os valores encontrados foram $3,71 \times 10^{-7}$ e $3,67 \times 10^{-7}$ % m/m por calibração externa e adição de padrão, respectivamente. Os valores foram concordantes em 6% para Cd e 0,5 e 1,3 % para Pb nas amostras A e E, respectivamente, indicando a possibilidade do uso das curvas externas uma vez que os extratos não interferem na determinação dos analitos.

5.6 Digestão das amostras de bijuterias para a determinação do teor total de Cd e Pb por GF AAS

As amostras de bijuterias foram digeridas completamente como pode ser visto na Figura 2. Em seguida foram analisadas por GF AAS para a determinação do teor total dos analitos. Os valores de concentração de Cd e Pb em % m/m estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Resultados das análises por GF AAS das amostras de bijuterias após digestão em micro-ondas.

Amostras	Concentração % m/m	
	Cd	Pb
A1	$(3,05 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	<L.D.
A2	$(3,74 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	<L.D.
B1	<L.D.	$(1,24 \pm 0,03) \times 10^{-6}$
B2	<L.D.	$(1,60 \pm 0,07) \times 10^{-6}$
C1	<L.D.	< L.D.
C2	<L.D.	< L.D.
D1	<L.D.	< L.D.
D2	<L.D.	< L.D.
E1	$(1,97 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	<L.D.
E2	$(2,19 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	<L.D.

1 e 2 = representam as réplicas da mesma amostra

Fonte: própria autora

Como pode ser visto na Tabela 25, foi possível quantificar o Cd nas amostras A e E (Polícia Civil) o Pb na amostra B (comércio local). As duplicatas das digestões realizadas estão representadas pelos números 1 e 2.

As concentrações variaram entre < L.D a $3,74 \times 10^{-6}$ % m/m e < L.D a $1,60 \times 10^{-6}$ % m/m, para Cd e Pb, respectivamente. É possível verificar que as amostras A1, A2, E1 e E2 apresentaram concentrações em média de $1,97 \times 10^{-6}$ a $3,74 \times 10^{-6}$ % m/m abaixo do valor máximo permitido para o Cd de 10^{-2} % e as amostras B1, B2 concentrações em média de $1,24 \times 10^{-6}$ a $1,60 \times 10^{-6}$ % m/m também abaixo do valor máximo permitido para o Pb de 3×10^{-2} % m/m. Esses valores abaixo dos valores máximos permitidos, indicam que essas bijuterias estão de acordo com a legislação brasileira.

Esses valores foram menores do que os encontrados na literatura, provavelmente por essas bijuterias apresentarem concentrações muito baixas desses metais. Por exemplo, FERREIRA *et al.* (2016), encontraram valores que variaram de 11,27 a 20,74 % m/m para cádmio e 3,27 a 14,78 % para chumbo.

Os resultados das duplicatas se mostraram concordantes para Cd e discrepantes para o Pb. Provavelmente essa diferença nas concentrações de Pb esteja ligada a heterogeneidade das peças de bijuterias analisadas, pois as replicatas foram digeridas de forma semelhante.

A realização deste teste foi importante, pois nessa etapa pode-se então verificar que poucas bijuterias apresentaram os metais Cd e Pb e quando apresentaram estas concentrações eram relativamente baixas.

5.7 Lixiviação usando os parâmetros estudados pelo planejamento de experimentos 2³ com triplicata no ponto central

Após a otimização das condições de lixiviação, cinco amostras de bijuterias foram submetidas ao procedimento descrito no item 4.10. Os resultados são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Resultados obtidos, por GF AAS, para a lixiviação de Cd e Pb usando os parâmetros estudados, concentrações em (% m/m).

Amostras	Cd		Pb	
	Solução 1	Solução 3	Solução 1	Solução 3
A1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
A2	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
B1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
B2	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
C1	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
C2	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
D1	$(1,48 \pm 0,003) \times 10^{-6}$	<L.D.	$(8,65 \pm 0,0009) \times 10^{-6}$	<L.D.
D2	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
E1	$(9,96 \pm 0,004) \times 10^{-8}$	<L.D.	<L.D.	<L.D.
E2	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.

Fonte: própria autora

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 26, o uso da solução extratora 1 (pH 7,5) resultou em uma lixiviação dos analitos em apenas 2 (duas) amostras. Sendo que maior parte das amostras apresentaram concentrações muito baixas nos extratos, no intervalo de tempo da extração. Pode-se observar também uma diferença muito grande entre as duplicatas para as amostras D e E, isto deve ter ocorrido provavelmente devido a heterogeneidade das amostras utilizadas para o procedimento, e talvez, ao tempo usado para este teste de lixiviação.

As bijuterias foram submetidas à lixiviação usando os parâmetros estudados e os valores de concentração encontrados foram comparados com os máximos permitidos nos extratos lixiviados segundo EPA e ABNT. De acordo com os resultados avaliados, observou-se que todas estavam de acordo com a legislação tanto para Cd quanto para Pb, indicando a não existência de risco de poluição no intervalo de tempo avaliado.

Não foi possível associar as quantidades de Pb e Cd lixiviadas com as concentrações desses encontradas nas bijuterias visto que algumas amostras não apresentaram quantidades de Cd e Pb nos extratos lixiviados.

6 CONCLUSÕES

Os resultados das análises dos extratos lixiviados demonstram que independente do pH, do tipo de bijuteria e da composição da solução extratora, os metais migraram das bijuterias para as soluções em diferentes proporções.

Entre o Cd e Pb, o Cd apresentou concentração maior em relação ao Pb indicando que as bijuterias podem ser constituídas por materiais provenientes de sucatas de baterias de automóveis, ligas metálicas e resíduos eletrônicos.

Através dos valores de LD e LQ calculados para as três técnicas concluiu-se que a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) foi a mais adequada em relação ao F AAS para as análises dos extratos lixiviados. O ICP-MS também foi utilizado na análise dos extratos lixiviados de modo a verificar a presença de metais tais como Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

Quando foi utilizado o GF AAS para as análises, as amostras de bijuterias digeridas e os extratos lixiviados apresentaram concentrações de Cd maiores que de Pb. As bijuterias analisadas possuem pequenas quantidades dos metais estudados (Cd e Pb) e conseqüentemente nas soluções extradoras foi possível observar concentrações muito baixas, valores esses que ficaram abaixo dos limites máximos permitidos, estando de acordo com EPA e ABNT, não representando um risco para a poluição do meio ambiente.

O processo de lixiviação utilizado serviu para avaliar o potencial de lixiviação de metais em bijuterias.

Dentre as amostras utilizadas para os estudos, as da Polícia Civil apresentaram maiores concentrações de Cd e Pb em relação as do comércio local e as fornecidas por usuários de bijuterias.

Os resultados encontrados não podem ser totalmente conclusivos pois há necessidade de realizar mais estudos em maior quantidade de amostras.

PERSPECTIVAS

- Estender o método analítico para a monitoração da lixiviação de outros metais Cr, Ni; Co, entre outros;

- Realizar mais ensaios de lixiviação para uma quantidade maior de bijuterias.

REFERÊNCIAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas): NBR 10.004. **Resíduos Sólidos – Classificação**. 30/11/2004.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Blackie Academic & Professional. p. 386, 1995.

BAKIDERE, S.; YAROGIU, T.; TIRIK, N.; DEMIROZ, M.; FIDAN, A. K.; MARULDALI, O. & KARACA, A. **Determination of As, Cd and Pb in tap water and bottled water samples by using optimized GFAAS system with Pd-Mg and Ni as matrix modifiers**. Journal of Spectroscopy, v. 2013, p. 7, 2012.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- **Resolução CONAMA, 357**, 2005. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 10 de julho de 2016.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L. & RIBEIRO, M. L. **Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão**. Pesticidas: R. Ecotoxicol e o Meio Ambiente, Curitiba, v 13, p. 129-146, 2003.

CARASEK, E.; TONJES, J. W. & SCHARF, M. **Pré-Concentração de Chumbo e Cádmiu em um Sistema de Micro Extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama**. Química Nova. 5ª Edição, v. 25, p. 748-752, 2002.

CASARRET & DOULL'S. **Toxicology. The Basic Science of Poisons**. Mac Graw- Hill, USA, p. 812-837, 2001.

CAUDURO, F. **Avaliação comparativa de testes de lixiviação de resíduos sólidos.** XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Cancun- México. 27 a 31 de Outubro, 2003.

CHEN, J. & TEO, K. C. **Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction.** Analytica Chimica Acta, v. 450, p. 215-222, 2001.

CUI, XY; LI SW; ZHANG, SJ; FAN YY & MA, LQ, **Toxic metals in children's toys and jewelry: coupling bioaccessibility with risk assessment.** Environmental pollution. Elsevier, v. 200, p. 77-84, 2015.

DE CASTRO, S. V. **Efeitos de Metais Pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades Bentônicas do alto rio das velhas-MG.** Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia de Belo Horizonte. 2006.

DE SOUSA, S. A. **Composição Química Dos Aços.** Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 1989.

EVRENOGLOU L.; PARTSINEVELOU S. A.; STAMATIS P.; LAZARIS A.; PATSOURIS E.; KOTAPASI C.; NICOLOPOULOU-STAMATI P. **Children exposure to trace levels of heavy metals at north zone of kifissos River.** Elsevier Science Publishers. Athens, Greece, v. 443, p. 650-661, 2013.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MEIGO, M. S. & VOLPE, P. L. O. **Quimiometria I: Calibração Multivariada, um tutorial.** Química Nova, v. 22, p. 724-731, 1999.

FERREIRA, T. P.; DE SOUSA, R. A. & LOWINSOHN, D. **Simultaneous determination of Pb and Cd in low cost jewelry using differential pulse voltammetry.** Analytical Methods, v. 8, p. 8028-8032, 2016.

FILIPIAK-SZOK, A.; KURZAWA, M. & SZLYK, E. **Determination of toxic metals by ICP-MS in Asiatic and European medicinal plants and dietary supplements.** Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. Toruń, Poland, v. 30, p. 54-58, 2014.

GALECZKA, I.; SIGURDSSON, G.; EIRIKSDOTTIR, E. S.; OELKERS, E. H. & GISLASON, S. R. **The chemical composition of rivers and snow affected by the 2014/2015 Bárðarbunga eruption, Iceland.** Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 316, p. 101–11, 2016.

GINÉ-ROSIAS, M. F., **Espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado.** Ed. CPG/CENA, Novembro, 1999.

GUNEY, M. & ZAGURY, G.J. **Heavy Metals in Toys and Low- Cost Jewelry: Critical Review of U.S. and Canadian Legislation and Recommendations for Testing.** Journal of Hazardous Materials. Environmental Science & technology. American Chemical Society. 8ª Edição, v. 46, p. 4265-4274, 2012.

GUNEY M. & ZAGURY, G.J. **Bioaccessibility of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Sb in toys and low-cost jewelry.** Journal of Hazardous Materials. Environmental Science & technology. American Chemical Society, 2012.

HAMMAN, D.; THYSSEN, J. P.; HAMANN, C. R.; HAMANN, C.; MENNÉ, T.; JOHANSEN, J. D.; SPIEWAK, R.; MAIBACH, H.; LUNDGREN, L. & LIDÉN, C. **Jewellery: alloy composition and release of nickel, cobalto and lead assessed with the EU synthetics weat method.** Contact Dermatitis. John Wiley & Sons Ltd, v. 73, p. 231- 238, 2015.

JIA, X.; HAN, Y.; LIU, X. & DUAN, T. **Dispersive liquid–liquid microextraction combined with flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead and bismuth in water samples.** *Microchim Acta*, v. 171, p. 49–56, 2010.

KULAKOWSKI, M. P.; BREHM, F. A., KAZMIERCZAK, C. DE S.; LUNKES, M. **Contribuição à avaliação ambiental de materiais e componentes construtivos: proposta de método para obtenção de extrato lixiviado.** *Ambiente Construído*, v. 14, p. 69-81, 2014.

LANGERSTROM, M. E.; FIELD, M. D.; SEGURET, M.; FISCHER, L.; HANN, S. & SHERRELL. **Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: Application to the GEOTRACES program.** *Marine Chemistry*, v. 155, p. 71-80, 2013.

LI, J-S.; XUE, Q.; WANG, P.; WANG, H-Q.; ZHANG, T-T. **Evaluation of leaching Characteristics of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash by up-flow percolation column tests.** *Environment Earth Sci*, v. 75, p. 714, 2016.

LIMA, D. P. **Avaliação da contaminação por metais pesados na água e nos peixes da bacia do rio Cassiporé, Estado do Amapá, Amazônia, Brasil.** Programa de pós-graduação em biodiversidade tropical. Universidade Federal do Amapá. Macapá – AP, 2013.

LINCOLN, J.; OGUSEITAN, O.; SHAPIRO, A. & SAPHORES, J.-D. **Leaching assessments of Hazardous Materials in cellular telephones.** *Environ. Sci. Technol*, v. 41, p. 2572-2578, 2007.

MANHÃES, J. P. V. T, & HOLANDA, J. N. F. **Caracterização e Classificação de Resíduo Sólido “Pó de Rocha Granítica” Gerado na Indústria de Rochas Ornamentais.** *Quím. Nova*, v. 31, no. 6, p. 1301- 1304, 2008.

MARANHÃO, T. A.; SILVA, J. S. A.; BASCUÑAN, V. L. A. F.; OLIVEIRA, F. J. S. & CURTIUS, A. J. **Analysis of acetic acid extraction solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry for the classification of solid waste.** *Microchemical Journal*, v. 98, p. 32-38, 2011.

MARTINELLI, A. C.; BARRADA, R. V.; FERREIRA, S. A. D.; FREITAS, M. B. J.G. & LELIS, M. D. F. F. **Avaliação da Lixiviação do cádmio e níquel provenientes da degradação de baterias níquel-cádmio em uma coluna de solo.** *Quim. Nova. Vitória-ES*, v. 7, no 3, p. 465-472, 2014.

MEHARG, A.A.; SUN, G.; WILLIAMS, P.N.; ADOMAKO, E.; DEACON, C.; ZHU, Y.G.; FELDMAN, J.; RAAB, A.; **Environmental Pollution**, v. 152, p. 746–749, 2008.

MOHAMMED, H.; SADEEK, S.; MAHMOUD A. R. & ZAKY D. **Comparison of AAS, EDXRF, ICP-MS and INNA performance for determination of selected heavy metals in HFO ashes.** Elsevier Publisher Science. Cairo, Egypto, v. 128, p. 1-6, 2006.

MONTASER, A. **Inductively Couple Plasma Mass Spectrometry.** USA, 1998.

MOREIRA, J. C. **Treats by heavy metals: human and environmental contamination in Brasil.** *The Science of the Total Environment*, v. 188, p. 61-71, 1996.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. **A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde.** *Química nova. Rio de Janeiro*, v. 27, no. 2, p. 251-260, 2004.

MURRAY, J.W. **What Controls the Composition of River water and Seawater: Equilibrium versus Kinetic Ocean.** Washington: University of Washington, 10/14/04. Capítulo 7, p. 1-19.

OLIVEIRA, A. & SILVA, N. **Determinação da concentração de metais em águas do Córrego Barbado, Cuiabá-MT.** R. Sust. Ambient. Florianópolis, 2013.

PAES, L. C. **Determinação de cobre, manganês e cádmio em mel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Química Analítica Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Estadual de Campinas. Instituto De Química. Campinas SP, 2007.

PAOLIELO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos.** (Caderno de Referência Ambiental, 3) Salvador CRA, p. 144, 2001.

ROBINSON, J.W.; **Atomic Spectroscopy**; second ed., Marcel Dekker: New York, 1996.

ROCHA, A. A.; MIEKELEY, N. & SILVEIRA, C. L. P. **Determinação de fósforo orgânico em águas de produção petrolífera por ICP-AES e ICP-MS após pré-concentração em coluna de sílica-C₁₈.** Química Nova, v. 21, p. 584-589, 1998.

SÁNCHEZ, M. A.; SANTIAGO, C. & ROJAS, D. M. **Atomización electrotérmica de cadmio: efecto del paládio, la mezcla paládio – magnésio y la velocidad de calentamiento térmico del atomizador.** Avances em Química, v. 3, p. 13-27, 2006.

SERAFIM, A. C.; GUSSAKOV, K. C.; SILVA, F.; CASSIANA, M.R., DE BRITO, N. N.; SOBRINHO, G. D. TONSO, S. & PELEGRINI, R. **Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamentos.** Curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental. III Fórum de estudos contábeis. Rio Claro-SP, 2003.

SNEDDOM, J. & VICENT, M. D. **ICP-OES and ICP-MS for the Determination of Metals: Application to Oysters**. Analytical Letters. Lake Charles, Louisiana, v. 41, p. 1291–1303, 2008.

SOUAD, C.; FARIDA, Z.; NADRA, L.; FRANÇOIS, B.; BOUGLE, D.; AZEDDINE, S.; **Science of the Total Environment**, v. 370, p. 337-342, 2006.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; **Fundamentos de Química Analítica**; 8^a ed. São Paulo, Cengage Learning. 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J. & NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5^a ed. Bookman, 2002.

TOWNSEND, T.; JANG, Y.& JAMBECK. J. **“Leaching Tests for Evaluating Risk in Solid Waste Management Decision Making: Year 1.”** Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Gainesville, FL. March, 2003.

TU, M.-H. & WU, Y.-H. **Multiple allergies to metal alloys**. Taiwanese Dermatological association. Dermatológica Sinica. Taipei, Taiwan, v. 29, p. 41-43, 2011.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency). **Child-Specific Exposure Factors Handbook**. EPA/600/R-06/096F. Office of Research and development of U.S. EPA: Washington, DC, 2008.

VANN, K.; MUSSON, S. & TOWNSEND, T. **Evaluation of a modified TCLP methodology for RCRA toxicity characterization of computer CPUs**. J. Hazard. Mater, v. 129, p. 101-109, 2006.

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.; 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**, 3^a ed., Wiley-VCH, Weinheim. New York, 1999.

WELZ, B. & BECKER-ROSS, S. Florek, Heitmann. U. **High-Resolution Continuum Source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry.** Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2005.

WELZ, B.; BORGES, D.L.G.; LEPRI, F.G.; VALE, M.G.R.; Heitmann, U. **Spectrochimica Acta B**, v. 62, p. 873-883, 2007.

YANG, G. “**Environmental Threats of Discarded Picture Tubes and Printed Circuit Boards.**” Journal of Hazardous Materials, v. 34, p. 235-243, 1993.

YOST, J. L. & WEIDENHAMER, J, D. **Lead contamination of inexpensive plastic jewelry.** Science of the total environmental. Elsevier Science publishers, v. 393, p. 348-350, 2003.

ZHAO, L.; ZHONG, S.; FANG, K.; QIAN, Z.; CHENG, J. **Determination of cadmium (II), cobalt (II), níquel (II), lead (II), zinc (II), and copper (II) in water samples using dual-cloud point extration and inductively coupled plasma emission spectrometry.**