

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**INFLUÊNCIA DO pH E DO TEMPO DE CONTATO NA  
LIXIVIAÇÃO DOS METAIS CONSTITUINTES DE BRINCOS**

**Nathália Carvalho da Silva**

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise de Castro Bertagnolli



**NATHÁLIA CARVALHO DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DO pH E DO TEMPO DE CONTATO  
NA LIXIVIAÇÃO DOS METAIS CONSTITUINTES DE BRINCOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise de Castro Bertagnolli

**Volta Redonda**

**2021**

## FICHA CATALOGRÁFICA

S586i Silva, Nathália Carvalho da  
Influência do pH e do tempo de contato na lixiviação dos  
metais constituintes de brincos / Nathália Carvalho da Silva  
; Denise de Castro Bertagnolli, orientadora. Volta Redonda,  
2021.  
140 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.m.14408124702>

1. Caracterização de materiais. 2. Lixiviação de metais.  
3. Análise química. 4. Produção intelectual. I.  
Bertagnolli, Denise de Castro, orientadora. II. Universidade  
Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e  
Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD -

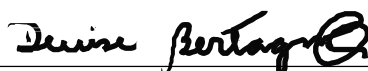
Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

**NATHÁLIA CARVALHO DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DO pH E DO TEMPO DE CONTATO NA LIXIVIAÇÃO DOS  
METAIS CONSTITUINTES DE BRINCOS**

Dissertação aprovada em 28 de junho de 2021.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Denise de Castro Bertagnoli - Orientadora

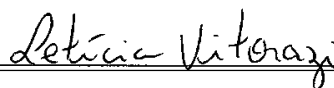
Universidade Federal Fluminense - UFF



---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Izabel de Oliveira da Mota

Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA



---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Letícia Vitorazi

Universidade Federal Fluminense – UFF

**Volta Redonda**

**2021**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai e à minha amada e saudosa mãe (*in memoriam*), que sempre estiveram dispostos a me proporcionar as melhores oportunidades.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por sempre me guiar, por ter me concedido saúde, força e coragem para chegar até aqui.

Ao meu pai por sempre me apoiar e me incentivar nos estudos, agradeço todo o esforço desde sempre em todos os momentos.

À minha mãe (*in memoriam*) por todos os ensinamentos aqui deixados, agradeço por todo amor e intensa dedicação.

À minha orientadora, professora Dra. Denise de Castro Bertagnolli, por ter me recebido, pela orientação, por ter confiado no meu trabalho, pelas críticas construtivas, por toda atenção, ajuda e paciência.

Ao meu namorado e amigo Leandro, pelo apoio e ajuda nos momentos difíceis, pela paciência, pelas palavras de incentivo e motivação durante essa trajetória.

Ao colega Márcio Teodoro Fernandes pela tentativa de ajuda e suporte no tempo que lhe coube.

Aos meus amigos e familiares, em especial minha Tia Filhinha, que sempre torceram pelo meu sucesso.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), do ICEx/UFF em Volta Redonda - RJ, pelas análises de metais no espectrômetro de emissão óptica (ICP OES).

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ) pelas análises de caracterização das amostras no MEV/EDS.

À Universidade Federal Fluminense pela oportunidade de realizar o Mestrado.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos e auxílio financeiro fornecidos.

## RESUMO

A presença de elementos tóxicos em bijuterias tem se tornado muito frequente, uma vez que são utilizadas ligas metálicas de baixo custo na produção, o que gera preocupação uma vez que o Brasil, através do INMETRO, regulamenta somente as quantidades de cádmio e chumbo neste tipo de material, o que pode trazer danos à saúde humana devido a toxicidade de alguns elementos químicos. Diante disso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas a fim de se encontrar a verdadeira causa para este problema e a toxicidade dos metais presente na composição química destes acessórios, visto que alguns estudos relataram a absorção de metais através da pele, com a ação do suor a partir da liberação de íons metálicos constituintes das bijuterias, causando alergias como dermatite de contato e processos inflamatórios na pele. Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo verificar a influência de diferentes pH (3,5; 5,5 e 7,5) através de ensaios de lixiviação de metais em brincos ao longo do tempo. As amostras de brincos (prata e dourada) compradas em Barra do Pirai/RJ foram colocadas nas soluções de diferentes pH e retirou-se alíquotas nos tempos de 15, 30, 60 e 365 dias, para a quantificação por ICP OES dos elementos lixiviados e caracterização da superfície por MEV/EDS. Com os resultados obtidos pode-se perceber que as amostras douradas em contato com a solução de pH 3,5 (ácido), apresentaram uma maior lixiviação dos metais Cu ( $1,85 - 244,37 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $0,46 - 10,40 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Zn ( $0,17 - 149,40 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e nas imagens do MEV pode-se observar pontos de corrosão evidenciando a liberação dos metais constituintes das amostras. Com este estudo conclui-se que o contato do metal com a pele pode causar intoxicações, já que na simulação pode-se perceber a lixiviação de alguns metais.

**Palavras-chave:** Bijuterias; Lixiviação de metais; Brincos; Alergias.

## ABSTRACT

The presence of toxic elements in costume jewelry has become very frequent, since low-cost metal alloys are used in production, which raises concern since Brazil, through INMETRO, regulates only the amounts of cadmium and lead in this type of material, which can harm human health due to the toxicity of some chemical elements. Therefore, several researches have been carried out in order to find the true cause for this problem and the toxicity of metals present in the chemical composition of these accessories, since some studies have reported the absorption of metals through the skin, with the action of sweat a from the release of metal ions that make up jewelry, causing allergies such as contact dermatitis and inflammatory processes in the skin. Given this context, the present study aimed to verify the influence of different pH (3.5, 5.5 and 7.5) through tests of metal leaching in earrings over time. Earrings samples (silver and gold) purchased in Barra do Piraí / RJ were placed in solutions of different pH and aliquots were removed at 15, 30, 60 and 365 days, for quantification by ICP OES of the leached elements and surface characterization by SEM / EDS. With the results obtained, it can be seen that the golden samples in contact with the pH 3.5 solution (acid), showed a higher leaching of the metals Cu (1.85 - 244.37  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( 0.46 - 10.40  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and Zn (0.17 - 149.40  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and in the SEM images it is possible to observe corrosion spots showing the release of the constituent metals of the samples. With this study it is concluded that the contact of the metal with the skin can cause intoxications, since in the simulation it is possible to perceive the leaching of some metals.

**Keywords:** *Jewelry; Metal leaching; Earrings; Allergies.*



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Diagrama de blocos com os componentes do ICP OES.....	54
<b>Figura 2</b> - Amostras de brincos utilizadas no estudo.....	61
<b>Figura 3</b> - Equipamento MEV utilizado no presente estudo. ....	62
<b>Figura 4</b> - Amostras de brincos em contato com solução em diferentes pH durante o ensaio de lixiviação. ....	65
<b>Figura 5</b> - Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente.....	66
<b>Figura 6</b> - Caracterização das amostras no MEV com ampliação de 600 x e 100 $\mu\text{m}$ .....	70
<b>Figura 7</b> – Caracterização química MEV/EDS para as amostras prateadas. ....	72
<b>Figura 8</b> – Caracterização química MEV/EDS para as amostras douradas.....	74
<b>Figura 9</b> - Amostra em contato com solução extratora caracterizada pelo MEV – ampliação de 600 x após o ensaio de migração. ....	79
<b>Figura 10</b> - Formação de substâncias aderentes na superfície da amostra e corrosão do brinco. ....	81
<b>Figura 11</b> - Variação no ensaio de recuperação.....	86
<b>Figura 12</b> - Migração de Cu em função do tempo e pH. ....	90
<b>Figura 13</b> - Caracterização da superfície das amostras em diferentes pH (ampliação 2.000 x) utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura. ....	93
<b>Figura 14</b> - Grupo de soluções extradoras ao final do estudo em pH 3,5 e 5,5.....	97
<b>Figura 15</b> - Migração do cobre em função do tempo e pH.....	98
<b>Figura 16</b> - Formação de óxidos na superfície metálica em amostras expostas ao pH 3,5 e 5,5. ....	99
<b>Figura 17</b> - Migração de Ni em função do tempo e pH.....	101
<b>Figura 18</b> - Migração de Zn em função do tempo e pH. ....	104
<b>Figura 19</b> - Imagens de amostras expostas ao pH 3,5 e 5,5 – ampliações de 50 e 2.000 x. ...	105
<b>Figura 20</b> - Imagens de amostras expostas ao pH 7,5 – ampliações de 600 e 2.000 x.....	106

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades mecânicas de alguns latões. ....	20
<b>Tabela 2</b> - Limite máximo de concentração no extrato lixiviado de resíduos sólidos.....	23
<b>Tabela 3</b> - Estudos envolvendo a determinação de metais em bijuterias e técnicas analíticas utilizadas.....	51
<b>Tabela 4</b> - Reagentes e características. ....	63
<b>Tabela 5</b> - Soluções padrões utilizadas em (mg L <sup>-1</sup> ) para o método ICP OES.....	64
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros instrumentais e características do ICP OES. ....	67
<b>Tabela 7</b> - Composição química média (%) das amostras prateadas sem contato com as soluções extratoras. ....	72
<b>Tabela 8</b> – Composição química média (%) das amostras douradas sem contato com as soluções extratoras. ....	74
<b>Tabela 9</b> - Ensaio de perda ou ganho de massa antes e após o ensaio de migração de 365 dias – amostras prateadas.....	78
<b>Tabela 10</b> - Ensaio de perda ou ganho de massa antes e após o ensaio de migração de 365 dias – amostras douradas. ....	80
<b>Tabela 11</b> - Parâmetros analíticos para a técnica de ICP OES. ....	84
<b>Tabela 12</b> - Ensaio de recuperação para as soluções extratoras de lixiviação analisados no ICP OES.....	85
<b>Tabela 13</b> - Composição química média (%) das amostras prateadas em contato com as soluções extratoras após o ensaio de lixiviação.....	88
<b>Tabela 14</b> – Migração do cobre das amostras de brincos em contato com as soluções extratoras ao longo do tempo. ....	89
<b>Tabela 15</b> - Composição química média (%) das amostras douradas em contato com as soluções extratoras após o ensaio de lixiviação. ....	95
<b>Tabela 16</b> - Migração do Cu das amostras de brincos em contato com as soluções extratoras ao longo do tempo. ....	96
<b>Tabela 17</b> - Migração do Ni das amostras de brinco em contato com as soluções extratoras ao longo do tempo. ....	100
<b>Tabela 18</b> - Migração do Zn das amostras de brinco em contato com as soluções extratoras ao longo do tempo. ....	103

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAN	Análise de Ativação por Nêutrons
ASTM	Sociedade Americana de Ensaios e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i> )
EAA-Ch	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
EAA-FG	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
ED XRF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (do inglês, <i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> )
FRX	Fluorescência de Raios-X
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (do inglês, <i>International Agency of Research on Cancer</i> )
ICP	Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma</i> )
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i> )
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i> )
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LIBS	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (do inglês, <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i> )
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHz	Unidade de frequência MegaHertz
PVC	Policloreto de vinila (do inglês, <i>polyvinyl chloride</i> )
RF	Radiofrequência
UE	União Europeia
US CPSC	Comissão de Segurança de Produtos de Consumo dos Estados Unidos da América (do inglês, <i>United States Consumer Product Safety Commission</i> )
US EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (do inglês, <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial

XPS      Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Bijuterias .....</b>	<b>18</b>
3.1.1 Composição de bijuterias .....	18
3.1.2 Processo de fabricação de bijuterias .....	21
<b>3.2 Tratamento de amostras de bijuterias para a quantificação de metais .....</b>	<b>22</b>
3.2.1 Ensaios de migração de elementos tóxicos .....	23
3.2.2 Fatores que influenciam a migração de metais.....	24
3.2.3 Migração de elementos na pele .....	26
3.2.4 Toxicidade dos elementos .....	27
3.2.5 Presença de elementos tóxicos em bijuterias.....	42
3.2.6 Metodologias utilizadas para ensaios de migração em metais .....	46
<b>3.3 Quantificação de metais em bijuterias.....</b>	<b>49</b>
3.3.1 Técnicas de análise para a determinação de metais.....	52
<b>3.4 Caracterização da superfície das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS).....</b>	<b>56</b>
<b>3.5 Validação da metodologia analítica .....</b>	<b>57</b>
3.5.1 Calibração, curvas analíticas e linhas de emissão .....	57
3.5.2 Linearidade, Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) .....	59
<b>3.6 Legislação Brasileira .....</b>	<b>60</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1 Amostras de bijuterias .....</b>	<b>61</b>
4.1.1 Caracterização das amostras por MEV/EDS .....	62

<b>4.2 Materiais e soluções .....</b>	<b>63</b>
4.2.1 Preparo das soluções.....	64
<b>4.3 Ensaios de lixiviação de metais.....</b>	<b>64</b>
4.3.1 Avaliação de perda e/ou ganho de massa .....	65
4.3.2 Análise química das soluções extratoras ao longo do tempo - Instrumentação .....	65
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>70</b>
<b>5.1 Caracterização da superfície das amostras de brincos originais com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS).....</b>	<b>70</b>
<b>5.2 Determinação semi-quantitativa dos elementos .....</b>	<b>71</b>
5.2.1 Determinação semi-quantitativa dos elementos nas amostras originais de brincos .....	71
<b>5.3 Variação da massa após os ensaios de lixiviação .....</b>	<b>75</b>
<b>5.4 Análise química das soluções extratoras ao longo do tempo .....</b>	<b>83</b>
5.4.1 Curvas analíticas, linearidade, Limites de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e linhas de emissão .....	83
5.4.2 Ensaio de recuperação .....	84
5.4.3 Quantificação dos metais nos ensaios de lixiviação .....	86
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>108</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>109</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>110</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>137</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A exposição à elementos tóxicos vem se tornando um problema cada vez mais grave, e a fim de minimizar este problema, estratégias vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos de forma a evitar ou diminuir a exposição a esses elementos, já que trata-se não somente de uma preocupação ambiental, mas também de saúde pública, pois o contato com elementos tóxicos pode causar sérios riscos à saúde humana (CUVACA, 2017).

As principais fontes de exposição à elementos tóxicos estão ligadas ao descarte inadequado de produtos contendo resíduos eletrônicos como computadores, monitores e televisores; lançamentos de esgoto e efluentes industriais nos rios, principalmente gerados em indústrias extrativas de metais, de tintas e pigmentos; e até mesmo através do contato da pele com peças e objetos contendo metais em sua composição como fivelas de cinto, fechos metálicos de roupas, moedas, armações de óculos, grampos de cabelo e bijuterias incluindo brincos, anéis, pulseiras e colares (DA COL, 2013; WEIDENHAMER; CLEMENT, 2007).

Dentre as joias e bijuterias, os brincos representam a fonte de exposição mais importante por serem frequentemente utilizados principalmente por mulheres, o que faz com que a incidência de alergias causadas pelos elementos tóxicos, seja bem maior em mulher do que em homens (MORTZ; ANDERSEN, 1999).

Na literatura, tem-se destacado o problema de contaminação por elementos tóxicos em bijuterias com baixo valor comercial, associado às doenças alérgicas como eczemas ou dermatites de contato, provocadas pela corrosão destes metais ou de suas ligas quando em contato com a pele, sendo o pH um dos principais fatores associados a esse fenômeno. Um grande número de casos de dermatite de contato está relacionado com o elemento níquel (Ni) e isso se deve ao fato do elemento estar presente em várias ligas metálicas utilizadas neste tipo de material (GARNER, 2004).

De acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura, os metais mais comumente investigados em bijuterias de baixo custo são cádmio (Cd) e chumbo (Pb) (HILLYER *et al.*, 2014; WEIDENHAMER *et al.*, 2011; YOST; WEIDENHAMER, 2008). Entretanto existem outros metais que também podem ser encontrados em bijuterias como alumínio (Al), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr) e níquel (Ni) que estão relacionados aos maiores causadores de alergias e irritação da pele, sendo que o Ni se destaca, visto que o mesmo foi considerado como o maior agente alergênico em 2008 pela Sociedade Americana de Dermatites de Contato (DA COL, 2013).

Considerando a enorme extensão territorial do Brasil e que bijuterias contendo metais tóxicos frequentemente são vendidas por todo o país, a responsabilidade pelo controle e fiscalização é das autoridades competentes, no entanto no Brasil existe somente a Portaria do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO nº 43 de 2016 que estabelece limites máximos de Cd e Pb em bijuterias, sendo necessário a ampliação para outros elementos tóxicos, visto que diferentes elementos alergênicos podem estar presentes (BRASIL, 2016; PAIS *et al.*, 2018).

Diante do exposto, neste estudo pretende-se verificar a influência do pH na migração dos metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn de brincos de baixo custo, de coloração prata e dourada, utilizando diferentes tempos de contato com as soluções.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Caracterizar a migração de metais constituintes de brincos de baixo custo, a partir de ensaios de lixiviação em função do pH e do tempo de contato.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar a influência do pH na lixiviação dos metais constituintes dos brincos selecionados no estudo;
- Verificar a influência do tempo no aumento da lixiviação dos metais constituintes das amostras;
- Caracterizar o comportamento das amostras de brincos prateados e dourados frente ao pH da solução extratora.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Bijuterias

O setor joalheiro durante muitas décadas foi voltado à fabricação de joias pelos métodos tradicionais de fundição e conformação, porém, com o surgimento de novas técnicas e processos de fabricação, este setor voltou-se para a produção de peças que aliassem beleza e valor, buscando a redução de custos e fixando-se na utilização de ligas metálicas com materiais que não sejam por natureza “nobres” e que mediante tratamentos superficiais agreguem baixo custo de produção, leveza, riqueza em detalhes, beleza e valor (RICK, 2006).

A produção de bijuterias é um ramo da joalheria que utiliza ligas metálicas semelhantes a ouro ou prata, incluindo em sua fabricação o uso de vários tipos de materiais como pedras semipreciosas, miçangas, plásticos, vidros, de modo a criar peças semelhantes às joias. Esse ramo vem crescendo cada vez mais, sendo marcado por uma variedade muito grande desses produtos, que devido ao baixo custo acaba sendo de fácil acesso aos consumidores, aumentando assim a procura (SPÍNOLA, 2006).

As bijuterias são acessórios largamente utilizados em sua grande parte, pelas mulheres, e devido ao advento de novas técnicas e processos de fabricação, o mercado vem se tornando cada vez mais competitivo, ocorrendo um constante crescimento na venda de bijuterias, sendo grande parte importada de outros países (ROSA, 2006), e cabe salientar que a composição das bijuterias pode variar muito.

#### 3.1.1 Composição de bijuterias

Segundo Chiaverini (1977) as ligas metálicas são obtidas pela combinação de duas ou mais variedades de espécies químicas contendo pelo menos um metal. Dentre as muitas formas de classificação das ligas, a mais importante é a que classifica em ligas ferrosas e não ferrosas.

O monitoramento da composição de diferentes classes de ligas metálicas é um trabalho rotineiro na indústria metalúrgica, diante da necessidade de se produzirem ligas com composições exatamente conhecidas, pois pequenas alterações nos teores de certos elementos de liga, podem prejudicar a qualidade do material obtido em relação às características desejáveis (SILVA; SOUZA; GERVASIO, 2000).

As ligas ferrosas têm como metal majoritário o ferro, já as ligas não ferrosas são aquelas formadas por outros elementos majoritários, como por exemplo cobre, alumínio, titânio,

manganês e níquel, e possuem grande importância comercial. Alguns desses materiais têm propriedades interessantes, quando comparadas com ligas ferrosas, como menor densidade, maior condutividade elétrica ou maior resistência à corrosão (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Na indústria de semijoias e bijuterias geralmente são utilizados materiais com baixo ponto de fusão como latão (cobre e zinco), Zamac (zinco, alumínio, magnésio e cobre) ou ligas pré-prontas para uso em bijuterias, sendo o latão o tipo de liga metálica mais utilizado devido ao seu baixo custo (SPÍNOLA, 2006).

O latão é uma liga metálica constituída principalmente por zinco e cobre, podendo possuir elementos agregados em menor quantidade, como alumínio (Al), estanho (Sn), chumbo (Pb) e arsênio (As) para dar as características específicas às ligas, por exemplo, à medida que a proporção de zinco aumenta, ocorre uma diminuição na resistência à corrosão e um leve aumento de resistência e tração da liga (BARBOSA, 2014; SALEM, 2000).

Os tipos de latões mais conhecidos são: os latões binários em que a numeração começa por 2 e são constituídos por cobre e zinco além de outros elementos em teores muito baixos (impurezas), apresentam razoável resistência à corrosão, boa conformabilidade, resistência mecânica, e dureza bem mais elevadas do que a do cobre comercialmente puro e em forma de ligas; já os latões ternários, a numeração começa por 3, são compostos por cobre, zinco e chumbo, onde o chumbo é adicionado para aumentar a usinabilidade, e o chumbo não se combina com o cobre, nem com o zinco e está presente nessas ligas sob a forma de partículas que se distribuem aleatoriamente na microestrutura do latão. Neste tipo de material o teor de zinco é superior a 35%; e os latões ternários contendo cobre, zinco e estanho (numeração começa por 4), adiciona-se o estanho (substituindo o zinco) com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão em ambientes agressivos (BARBOSA, 2014).

As aplicações dos latões nas indústrias dependem da sua composição química, no caso da fabricação de bijuterias, pode ser utilizado o latão C230 com 85% de cobre e 15% de zinco, juntamente com os latões C210, C220, e C240, que constituem o grupo dos latões vermelhos, que possuem como vantagens elevada resistência à corrosão e à dezincificação (corrosão seletiva), apresentando maior custo (BARBOSA, 2014).

Na Tabela 1 encontram-se as características principais de alguns latões.

**Tabela 1** - Propriedades mecânicas de alguns latões.

Liga (ASTM)	Composição Química	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao escoamento (MPa)	Dureza Brinell (HB)	Resistência à fadiga (MPa)
C210	95Cu-5Zn	270-550	100-380	65-120	--
C220	90Cu-10Zn	270-570	90-420	55-125	70-160
C230	85Cu-15Zn	310-600	100-420	60-135	105-170
C240	80Cu-20Zn	310-640	120-480	65-155	100-185
C260	70Cu-30Zn	330-850	120-540	65-160	75-200
C340	65Cu-34Zn-2Pb	330-550	120-460	65-135	--
C464	61Cu-38Zn-1Sn	395	160-390	90-145	150-230

ASTM: Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials*).

Fonte: Adaptado de Barbosa (2014).

O latão com teores de zinco entre 5% e 50% apresenta maior ductilidade do que o cobre comercialmente puro e do que os latões com teores de zinco mais baixos (SALEM, 2000; BARBOSA, 2014). De modo geral, o latão com até 36% de zinco é empregado na fabricação de objetos ornamentais, ferragens, cartuchos de armas, carcaças de extintor de incêndio, roscas de lâmpadas, entre outros. No setor de joias e bijuterias, esse tipo de liga é utilizado na confecção de componentes de brincos, anéis, pulseiras e broches, podendo ainda ser usada na produção de pequenas peças como tarraxas, garras e arrebites quando se tem adição de chumbo em sua composição (SALEM, 2000).

Outra liga metálica também muito utilizada no setor de semijoias e bijuterias é a alpaca, constituída de cobre, zinco e níquel, é uma liga dúctil e muito resistente à oxidação, mesmo em altas temperaturas. Apesar de sua tonalidade branca, distingue-se da prata por ter uma coloração de tom amarelado, sendo fácil de trabalhar devido a maleabilidade apresentada. Existe uma grande variedade de ligas de alpaca em função dos teores dos seus componentes, entre as mais comuns tem-se a liga com 65% de cobre, 23% de zinco e 12% de níquel, cujo ponto de fusão é 1110 °C (RICK, 2006).

Entre as ligas de zinco, a família de ligas conhecidas comercialmente como ligas Zamac pode ser empregada na fabricação de artefatos metálicos como miniaturas de carro, acessórios de moda (calçados, bolsas e bijuterias), entre outros. As ligas metálicas Zamac são constituídas basicamente por zinco, com a adição de elementos de liga como alumínio, cobre, magnésio e, eventualmente, antimônio (Sb), e as suas propriedades se complementam quando fundidos,

resultando em um material de fácil manuseio devido à baixa temperatura de fusão, além de ser leve e resistente, podendo ser cortado ou perfurado (RICK, 2006).

As bijuterias normalmente são banhadas, enquanto em joias é empregado o próprio metal para a finalização da peça. O uso do metal prata, comum tanto em joias quanto em bijuterias, pode ser aplicada por processos eletroquímicos como galvanoplastia, que dá proteção e acabamento superficial a determinadas peças, fazendo com que as mesmas tenham maior durabilidade. Na indústria de joias e bijuterias este processo é denominado “banho” ou “folheação”, em que é realizada uma eletrólise e o metal deposita-se na superfície de outro metal, para efeito decorativo ou para protegê-lo contra a ação de intempéries, ataques de produtos químicos, água salgada, entre outros (FERREIRA, 2005).

### 3.1.2 Processo de fabricação de bijuterias

Na fabricação de joias e bijuterias, é predominante a utilização de trabalhos manuais, sendo em sua maior parte realizada por processos metalúrgicos, com equipamentos muitas vezes ultrapassados tecnologicamente, mas economicamente viáveis. Apesar de, em algumas empresas, haver maquinários modernos, o processo depende das habilidades manuais dos trabalhadores (ALVES; ASSUNÇÃO; LUZ, 2002). Como exemplo, pode-se citar algumas etapas do processo produtivo tais como a montagem, soldagem e a galvanoplastia com a folheação.

A matéria-prima geralmente utilizada nesse processo pelas indústrias é o latão, sendo este comprado em formato de fitas e a empresa responsável corta essas fitas nas medidas pré-definidas (REQUENA, 2006). Para dar início à produção da peça, a mesma é desenhada em um programa, e depois de aprovada, é esculpida em um molde, para o corte da bijuteria, é utilizada uma máquina fresadora onde a prensa com a ferramenta desce, prensando as tiras de latão e cravando-lhes o modelo da peça escolhida (LOCALI, 2011). Depois dessa etapa, o material vai para o teste na estamparia, onde a máquina separa a peça boa da sucata, que é o excesso da fita. As peças saem da estamparia e passam por um processo de terceirização onde ocorre a limpeza e polimento, para depois receberem o banho que pode ser tanto de ouro amarelo como folheado a prata, a peça passa por um processo galvânico, denominado de galvanoplastia que engloba algumas etapas, como o banho de limpeza desengraxante ou desengraxe, que é um pré-tratamento com a finalidade de limpar a superfície da peça, são utilizados solventes aquosos, com solução alcalina ou com a presença de eletrolíticos. Existe também o processo de ativação, que é realizado nas peças que oxidam, para assegurar a camada de metal que será depositada

na peça, são usadas soluções ácidas (ácido clorídrico, sulfúrico, fosfórico e nítrico) de baixas concentrações para a remoção das camadas de óxidos (LOCALI, 2011).

Outros métodos utilizados são o banho de cobre alcalino, que consiste em uma fina camada de cobre, onde o cianeto cúprico é unido ao cianeto de potássio ou de sódio, para a formação de compostos solúveis de cobre com a finalidade de proporcionar uma cor uniforme e aderir à peça. E o banho de cobre ácido, que tem como finalidade formar uma camada de proteção e brilho, e consiste na deposição de uma camada mais espessa de cobre (LOCALI, 2011; REQUENA, 2006).

Já o banho de níquel, tem a função de nivelar as imperfeições da peça, permitindo que o banho do metal final apresente um ótimo aspecto. Muitas empresas deixaram de usar esse tipo de banho pelas características alergênicas do níquel, substituindo-o pelo banho de bronze, que evita a migração do cobre para a camada de ouro, evitando a característica avermelhada da peça. Por fim, há o banho de ouro e o banho de prata que tem sua composição básica, para o dourado, o cianeto de ouro e o potássio, e, para o prateado, o cianeto de potássio e a prata, não sendo utilizados em bijuterias de baixo valor agregado (CETESB; YAMANAKA; PACHECO, 2005).

### **3.2 Tratamento de amostras de bijuterias para a quantificação de metais**

Para a quantificação de elementos presentes em amostras metálicas, é necessária uma etapa prévia de tratamento da amostra, que envolve a dissolução total da mesma, possibilitando assim, a obtenção de uma solução contendo todos os elementos presentes no material (SILVA; SOUZA; GERVASIO, 2000).

O pré-tratamento da amostra é de extrema importância, sendo considerada a etapa determinante em uma análise química, podendo muitas vezes, ser o responsável pelos erros no resultado final. Com o objetivo de eliminar os efeitos de matriz e outros fatores de interferência, é necessário selecionar e otimizar o método de digestão mais adequado para converter o analito na espécie ideal para a sua determinação (YANG *et al.*, 2013).

Dentre os métodos de preparo de amostras utilizados para a determinação de espécies inorgânicas como os metais, destacam-se a decomposição por via úmida em sistema aberto; por via úmida em sistema fechado assistido por micro-ondas; decomposição por via seca; extração ácida; preparo de suspensões; e solubilização alcalina (SPELLMEIER, 2012). Neste estudo serão realizados apenas os ensaios de migração, não sendo necessária a digestão total das amostras.

### 3.2.1 Ensaios de migração de elementos tóxicos

A migração de elementos presentes em um determinado material, que ocorre em contato com uma solução é denominada lixiviação, onde o solvente neste processo é chamado de lixiviante e o produto resultante é o lixiviado. É considerado um fenômeno que descreve a taxa que constituintes perigosos ou indesejáveis que são removidos de um material, e pode ser medida e expressa em termos da concentração de um ou mais constituintes no lixiviado (FERREIRA, 2016).

Dependendo do material envolvido, o lixiviado pode conter altas concentrações de elementos tóxicos (As, Cd, Cr, Pb, entre outros), sólidos suspensos e compostos orgânicos originados da degradação de substâncias presentes (VANN; MUSSON; TOWNSEND, 2006).

O estudo da migração de metais tem uma grande importância, pois se trata de um processo que está associado à diversas situações comuns do dia a dia das pessoas. De acordo com a literatura, muitos estudos vêm sendo realizados representando diversos cenários de exposição a metais por meio de soluções contendo fluídos biológicos artificiais, como suor, saliva, simulando uma abordagem realista, visto que os metais provenientes de objetos podem ser liberados via contato dérmico, inalação, ingestão e via oral, entrando em contato com o organismo humano de forma rápida (GUNEY; ZAGURY, 2012).

Segundo a Norma Brasileira NBR nº 10.005 de 2004, os resíduos sólidos submetidos a testes de lixiviação, e que apresentarem teor de poluentes no extrato lixiviado, superior aos máximos permitidos, são classificados como perigosos. Contudo, para a avaliação da migração ou lixiviação 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 (BRASIL, 2004).

Na Tabela 2 são apresentados os limites máximos permitidos de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ) no extrato obtido no ensaio de lixiviação para resíduos sólidos.

**Tabela 2** - Limite máximo de concentração no extrato lixiviado de resíduos sólidos.

Elementos	Limite máximo no lixiviado ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Cádmio	0,5
Cromo total	5,0
Chumbo	1,0
Arsênio	1,0

Fonte: BRASIL (2004).

Apesar destes limites estabelecidos para resíduos sólidos de forma geral, não existe nenhuma normativa que estabelece os limites para ensaios de lixiviação para amostras de bijuterias.

A seguir serão apresentados os principais fatores que influenciam na lixiviação de metais de amostras diversas.

### 3.2.2 Fatores que influenciam a migração de metais

Na literatura são encontrados alguns exemplos de agentes lixiviantes que são comumente utilizados com os ácidos nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e clorídrico ( $\text{HCl}$ ), geralmente sob aquecimento, ou ainda como na forma de mistura de dois ou mais ácidos, que devido ao alto grau de ionização são responsáveis pela dissolução completa ou parcial dos materiais metálicos (KRUG, 2008). Os ácidos orgânicos de baixa massa molecular, como ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido málico, também podem ser utilizados (GENG *et al.*, 2020), já que possuem a capacidade de lixiviar espécies metálicas em solos, lixo eletrônico e outros resíduos (BURCKHARD; SCHWAB; BANKS, 1995; SCHWAB; ZHU; BANKS, 2008; ZENG; LI; SHEN, 2015; WANG *et al.*, 2018; WISNIOWSKA; WŁODARCZYK-MAKUŁA, 2018), e ainda por serem facilmente biodegradados e serem usados em condições levemente ácidas (pH 3 – 5) (GHASEMI; AZIZI, 2018).

O comportamento do processo de lixiviação depende de vários fatores físico-químicos presentes nos resíduos. De acordo com Quina, Bordado e Quinta-Ferreira (2009), entre os fatores físicos mais importantes relacionados com a lixiviação destacam-se: o tamanho e forma das partículas; a porosidade do material; a homogeneidade das fases minerais; a agitação do meio; a temperatura; o tempo de contato; a quantidade de solução e o grau de saturação do meio.

Em relação ao tamanho da partícula, está condicionada a superfície do material exposto à lixiviação, ou seja, quanto maior a área superficial exposta, o tamanho da partícula e a estrutura interna do poro no material, mais rápida ocorre a dissolução do sólido, ou seja, áreas com superfícies maiores são facilmente dissolvidas (VAN DER SLOOT; HEASMAN; QUEVAUVILLER, 1997).

A agitação do meio acelera a migração dos íons (CAUDURO, 2003), visto que em um teste dinâmico de lixiviação o líquido passa pela partícula e ocasiona a liberação de íons para o meio.



Outro parâmetro importante de acordo com Cauduro (2003), é a temperatura, pois afeta a solubilidade e as taxas de reações dos constituintes envolvidos, sendo que os testes de lixiviação geralmente são realizados à temperatura ambiente, no entanto para amostras muito complexas são aplicadas temperaturas elevadas para fazer a transição de fase.

O tempo de contato no qual o material fica imerso no lixiviante, também influencia a lixiviação de elementos. O objetivo principal ao desenvolver um método de lixiviação é estabelecer tempos ou períodos de extração/lixiviação que possibilitem a realização de ensaios e que os resultados possam de alguma maneira representar uma situação de referência (CAUDURO, 2003).

Já os aspectos químicos mais importantes estão relacionados com o pH; mecanismos cinéticos e de equilíbrio; disponibilidade para a ocorrência da lixiviação; complexação; e sorção de compostos. Segundo Komonweeraket e colaboradores (2015), o pH é o parâmetro mais relevante que rege a lixiviação de metais, sendo o responsável pela liberação dos constituintes da amostra ou materiais contaminantes em uma determinada solução. A solubilidade de uma espécie, bem como a formação e precipitação de minerais secundários a partir das espécies lixiviadas, também podem ser dependentes do pH (JAROŠÍKOVÁ *et al.*, 2017; SAIKIA *et al.*, 2018). Dijkstra, Van der Sloot e Comans (2006) relataram que o pH do material, do meio e da solução de lixiviação são cruciais para avaliar a lixiviação de elementos em materiais granulares. Embora as curvas de liberação dos elementos versus pH sejam muito semelhantes, cada material tem sua própria curva de liberação dependente do pH (LEDESMA *et al.*, 2018).

Lucchetti e colaboradores (2015) avaliaram a liberação de cromo, ferro e cobalto em 3 ligas dentárias contendo Co-Cr em contato com solução artificial de saliva e de suor, com a variação de pH do meio (2,3, 6,5 e 7,1) através de um estudo *in vitro*. Foram retiradas alíquotas em um período de 15 e 30 dias e os resultados mostraram que para todas as ligas dentárias, a liberação de íons metálicos não apresentou diferença significativa nas condições testadas e que houve uma liberação de baixa quantidade de íons em todas as condições, concluindo que todas as ligas possuem elevada resistência à corrosão, sendo assim adequadas para o uso dentário.

Xu e colaboradores (2013) investigaram a migração de níquel em diferentes tipos de amostras de ligas metálicas de brincos, pulseiras e colares e verificaram a influência de fatores como tempo de contato (96; 120; 168; 360; 480; e 600 horas), pH (6,2; 6,4; 6,5; 6,6 e 6,8) e temperatura (20; 30 e 38 °C), com imersão em solução artificial de suor. A partir dos resultados obtidos os autores concluíram que o aumento do tempo de contato e da temperatura foram

responsáveis pela maior lixiviação de íons níquel, e em relação ao pH, observou-se uma maior concentração de íons lixiviados em pH 6,5.

Neste estudo será verificada a influência do tempo de contato e do pH do meio na lixiviação de metais.

### 3.2.3 Migração de elementos na pele

O processo de migração de metais é ocasionado pela corrosão dos íons metálicos presentes em acessórios de uso cotidiano quando em contato prolongado com a pele. A corrosão é um fenômeno natural, sendo que a dissolução eletroquímica de metais ocorre com a liberação de elétrons (oxidação) e ao mesmo tempo, esses elétrons são consumidos (redução). Em um sistema com um metal e um eletrólito, podem ocorrer reações de corrosão, com a oxidação do material metálico, que levará à formação de íons livres que podem difundir-se na solução circundante ou tornar-se envolvidos na formação de óxidos metálicos, cloretos, compostos organometálicos ou outros compostos químicos (JELLESEN, 2018).

A corrosão de ligas metálicas (moedas, joias, piercings e brincos) quando em contato com o corpo humano, vem sendo avaliada e estudada em pesquisas, visto que esse problema está associado à oxidação dos metais quando em contato com o suor produzido pelo organismo humano. A corrosão destes materiais pode trazer diversos danos à saúde, produzindo efeitos tóxicos como doenças alérgicas, geralmente atribuídos à liberação de íons metálicos. Um exemplo é a hipersensibilidade dérmica ao níquel (Ni) ou suas ligas, e nesse caso a dermatite de contato não é originada pelo próprio metal, mas pelos sais de níquel formados como resultado do contato do suor humano com objetos metálicos como colares, anéis e até mesmo relógios (PORCAYO-CALDERON *et al.*, 2016). Como consequência desse processo tem-se o surgimento de doenças alérgicas na pele como coceiras, eczemas, bolhas, feridas, entre outras.

Diversos estudos na literatura relatam o aparecimento de doenças alérgicas associado ao uso de objetos metálicos no dia a dia causadas pela corrosão quando em contato com a pele com destaque para níquel, considerado o mais alergênico, seguido dos metais cobalto (Co) e cromo (Cr) (UTER *et al.*, 2014; BOONCHAI *et al.*, 2015; LIDÉN *et al.*, 2016; DUARTE *et al.*, 2008; AHLSTRÖM *et al.*, 2019; HEDBERG; WEI; MATURA, 2020).

Segundo Thyssen e Menne (2010) a alergia a metais na população em geral é elevada e estima-se que 17% das mulheres e 3% dos homens são alérgicos ao níquel e 1-3% são alérgicos ao cobalto e ao cromo, destacando-se como alérgenos de contato.

Durante alguns anos destacou-se o avanço de doenças alérgicas associadas à absorção cutânea através do contato com objetos contendo metais tóxicos, sendo a mais comum, dermatite de contato. Existem diversos metais que possuem a capacidade de formar íons alérgicos, sendo o Ni considerado o pioneiro neste caso (POUZAR *et al.*, 2010).

A dermatite de contato é uma inflamação da pele induzida por exposição a um agente sensibilizante externo, em que em casos mais graves é caracterizada por vermelhidão, coceiras e bolhas (SAINT-MEZARD *et al.*, 2004). Essa alergia pode ser causada por metais como alumínio (Al), ouro (Au), cobalto (Co), cobre (Cu), Cr e Ni, na qual a toxicidade está associada com os íons metálicos e o processo de irritação começa com a corrosão do metal puro ou de sua liga. Na pele, a corrosão pode ser favorecida pela presença de suor, que tem um papel importante na difusão de íons, melhorando o efeito sensibilizante (FLINT, 1998).

A influência de diferentes componentes do suor tais como sais, aminoácidos, ácidos graxos, vitaminas, na liberação dos íons metálicos de materiais foram amplamente investigadas (STEFANIAK; HARVEY, 2006). Como o suor é composto de 99,0 a 99,5% de água e 0,5 a 1,0% de sólidos, alguns trabalhos utilizam formulações sintéticas de suor, variando a composição, concentração e pH para a utilização em estudos envolvendo ambientes simulados de migração de metais (PORCAYO-CALDERON *et al.*, 2016).

O suor humano é de natureza corrosiva, proporcionando a liberação de íons metálicos e possibilitando a absorção dérmica destes. Embora o níquel seja o alérgeno mais comum de dermatites de contato induzida por elementos, outros elementos como Co, Cr, Cu, zinco (Zn) e Al também foram estudados e relatados como possíveis alérgenos (WÖHRL *et al.*, 2003; ALINAGHI *et al.*, 2019).

Além das alergias provocadas pelo contato com diferentes íons metálicos, existe a possibilidade de absorção dérmica de alguns elementos, que será abordada nos próximos capítulos.

### 3.2.4 Toxicidade dos elementos

A exposição humana a elementos tóxicos é um problema cada vez mais frequente, e que de acordo com o relatório sobre exposição humana a produtos químicos, a análise de urina de americanos mostrou a presença de arsênio (As), cádmio (Cd) e chumbo (Pb) como elementos bioacumulantes. Outro aspecto importante é a contaminação de metais pelas crianças, visto que são sensíveis à exposição a substâncias tóxicas devido às suas propriedades fisiológicas e de desenvolvimento, podendo ser contaminadas via ar, água, solo e outras fontes, como o contato

oral com brinquedos ou bijuterias de baixa qualidade. Esses metais quando são absorvidos pelo organismo humano, em concentrações elevadas, podem causar danos a sua estrutura, penetrando nas células e alterando o funcionamento normal do organismo, com a inibição das atividades enzimáticas. Assim, a toxicidade de um metal está relacionada com a disponibilidade diante da forma química que este metal se encontra no meio ambiente, e também pelas vias de introdução que podem ser através do ar inalado, por via oral, ou por via dérmica (GUNEY; ZAGURY, 2012).

Do ponto de vista ambiental, os elementos tóxicos são aqueles que, em determinadas concentrações e tempo de exposição, oferecem risco à saúde humana e ao ambiente, prejudicando os organismos vivos. Os principais elementos químicos enquadrados nesta classificação são: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, mercúrio (Hg), Ni, Pb, antimônio (Sb), selênio (Se) e Zn. Tais elementos são encontrados naturalmente nos solos, porém em concentrações inferiores àquelas consideradas tóxicas aos seres vivos. Alguns deles são necessários a organismos vivos, como o Co, Cr (III), Cu, Se, Zn, porém esta necessidade se restringe a doses pequenas, e são classificados como micronutrientes (Zn, Mg, Co e Fe). Acima de determinadas concentrações limites, estes elementos tornam-se tóxicos. Já elementos como Al, Pb, Hg, Cd não existem naturalmente em nenhum organismo, sendo sua presença prejudicial em qualquer concentração (SANTOS, 2003).

Diante do exposto, para este estudo foram selecionados os elementos que possivelmente podem ser considerados alérgenos e que apresentam toxicidade para o organismo humano. Nos tópicos a seguir serão abordadas as características e toxicidade de cada um dos elementos selecionados.

#### 3.2.4.1 Cádmio (Cd)

O cádmio (Cd) possui número atômico 48, coloração branca prateada e é quimicamente semelhante ao zinco e ao mercúrio em suas propriedades físico-químicas (GENCHI *et al.*, 2020). Ocorre naturalmente pelo intemperismo das rochas, erupções vulcânicas, erosão do solo e incêndios florestais, sendo as erupções vulcânicas as maiores fontes de emissão de cádmio na atmosfera (PAIS *et al.*, 2018), também é encontrado na natureza na forma de minérios (em baixas concentrações), como minérios de Cd (pouco abundantes) e juntamente com os sulfetos de zinco, chumbo e cobre (WHO, 1992; SINICROPI *et al.*, 2010).

É um elemento relativamente raro com abundância de  $0,15 \text{ mg kg}^{-1}$  na crosta terrestre e instável e, portanto, geralmente está presente na natureza como compostos com sulfuretos de zinco (IARC, 2012; HAYNES, 2016) e pode estar presente em várias formas de compostos químicos, como em íons, mas a maioria se forma em complexos devido à sua baixa solubilidade (ZHANG; REYNOLDS, 2019).

O cádmio possui características como maciez, maleabilidade e ductibilidade, apresentando estado de oxidação +2 na maioria de seus compostos, apresenta boa condutividade elétrica e resistência à corrosão (GENCHI *et al.*, 2020). Além disso, o Cd pode estar ligado a ligantes inorgânicos como cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), hidrogenocarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e fluoreto ( $\text{F}^-$ ) e também a ligantes orgânicos como aminoácidos, citratos, oxalatos, salicilatos, ácido fúlvicos e húmicos) (ZHANG; REYNOLDS, 2019).

Como principais fontes antropogênicas do Cd pode-se citar as atividades de metalúrgicas e siderúrgicas; uso como pigmento, estabilizador de canos PVC; como ligas metálicas; na galvanoplastia para proteger o aço da corrosão (IARC, 1993; WHO, 1992; HAYAT *et al.*, 2018), na fabricação de baterias de Ni-Cd (GENCHI *et al.*, 2020); presente em pesticidas e fungicidas; queima de combustíveis fósseis (KIRKHAM, 2006; THOMPSON; BANNIGAN, 2008) e sua emissão para a atmosfera é pela incineração de lixo e queima de combustíveis fósseis (BAIRD; CANN, 2011; SPELLMEIER, 2012).

Outro tipo de material que o Cd vem sendo encontrado é em bijuterias de baixo custo, que visam atrair os consumidores pelo seu baixo valor de compra. O uso de altas concentrações neste tipo de material, deve-se ao controle mais rigoroso da presença de chumbo e ao valor reduzido de custos na produção das bijuterias (HOSHIKO; OLESEN, 2010).

A utilização do cádmio em joias e bijuterias apresenta uso restrito em países da União Europeia (2011), delimitando em 0,01% (m/m) de Cd no material, no entanto ainda é encontrado em estudos realizados para a quantificação deste metal em amostras de bijuterias, podendo estar relacionado à impureza do material utilizado (POUZAR *et al.*, 2017).

O estudo da presença de cádmio em matrizes diversas é de fundamental importância, visto que é um metal tóxico que se acumula facilmente no organismo humano, mesmo em baixos níveis de exposição afetando diversos órgãos, como rins e fígado (SATARUG *et al.*, 2002). Não possui função biológica, ou seja, não é um elemento essencial, sendo considerado altamente tóxico às plantas e animais, com dose letal de aproximadamente 1,0 grama. No organismo, os alimentos são a principal via pela qual ele entra no organismo, e o cigarro e outras exposições não ocupacionais também são importantes fontes de contaminação

(SATARUG; MOORE, 2004). Sua absorção ocorre principalmente através do trato respiratório e em menor extensão via trato gastrointestinal, enquanto a absorção cutânea é relativamente rara. Quando o cádmio entra no corpo, ele é transportado para a corrente sanguínea e é acumulado nos rins, fígado e intestino (SATARUG, 2018; TINKOV *et al.*, 2018).

Nos seres humanos, a exposição ao Cd pode resultar em uma variedade de efeitos adversos, como disfunção renal e hepática, edema, dano testicular, osteomalácia, entre outros (TINKOV *et al.*, 2018). Estudos indicam que cádmio pode causar câncer de pulmão, rins e próstata, sendo considerado um elemento carcinogênico (IARC, 1997; ILYASOVA; SCHWARTZ, 2005; JOSEPH, 2009). Sua ingestão pode causar anemia, náuseas, vômito, diarreia, dores abdominais, entre outros (BAIRD; CANN, 2011; MANTUANO *et al.*, 2011). O maior risco à saúde humana provém da sua acumulação crônica nos rins causando disfunções, onde pode ficar retido por anos e no sangue por meses, e possui um tempo de meia-vida de 25 a 30 anos, além de se acumular nos ossos levando à osteoporose e outros problemas (GENCHI *et al.*, 2020).

A absorção através da pele não é uma via significativa de entrada de cádmio, em condições normais cerca de 0,5% de cádmio é absorvido pela pele (ATSDR, 2012). Em um estudo realizado por Wester e colaboradores (1992), na absorção percutânea *in vitro* usando pele humana e cloreto de cádmio, percebeu-se uma absorção de 0,07% de água, e após 10 dias em contato, a pele apresentou hiperqueratose e acantose com alterações ulcerativas ocasionais e as alterações percutâneas, e percebeu-se um aumento da concentração de Cd no sangue, fígado e rins, mostrando que pode ocasionar danos ao organismo humano (LANSDOWN; SAMPSON, 1996).

#### 3.2.4.2 Chumbo (Pb)

O chumbo (Pb) é um elemento tóxico altamente nocivo, com uma cor cinza azulada que pode ser facilmente moldado e usado para formar ligas através da mistura com outros metais, podendo existir tanto na forma orgânica quanto na inorgânica.

O Pb inorgânico ocorre predominantemente em poeira, solo, tinta velha, enquanto o Pb orgânico (Tetra-etil Pb) é encontrado predominantemente em gasolina de aviação (KUMAR *et al.*, 2020). Ambas as formas de Pb são tóxicas, porém os complexos orgânicos de Pb são excessivamente tóxicos a sistemas biológicos quando comparados ao Pb inorgânico (WHO, 2010). O Pb é o segundo metal mais tóxico depois do arsênio (As) e compreende 0,002 % da crosta terrestre (ARIAS *et al.*, 2010; ATSDR, 2017).

É considerado um dos poluentes ambientais mais importantes, e estudos demonstraram que seu consumo está relacionado a problemas de saúde. O Pb é um componente natural da crosta terrestre com características únicas como maciez, alta maleabilidade, ductilidade, baixo ponto de fusão e representa uma grande ameaça à saúde humana em vários aspectos (JACOBS *et al.*, 2009). Além disso, é um metal persistente em todas as partes do ambiente, no ar, na água, no solo e principalmente devido a uma variedade de produtos manufaturados como gasolina com chumbo, tintas, pigmentos, esmaltes de cerâmicas, joias e bijuterias, brinquedos, soldas, canos de água, tintura de cabelo, cosméticos, aviões, equipamentos agrícolas, blindagem para máquinas de Raios-X, entre outras (FORTOUL *et al.*, 2005).

A toxicidade do chumbo tem sido um assunto de grande interesse ambiental devido ao seu efeito tóxico em plantas, animais e seres humanos, causando sérios danos à saúde (KUMAR *et al.*, 2020). Embora o chumbo esteja em toda parte, as áreas industrializadas apresentam um risco maior de exposição ao chumbo, visto que as formas de contaminação incluem ingestão, inalação, exposição pré-natal e dérmica exposição, mas os mais importantes e frequentes são a ingestão e inalação (DAPUL; LARAQUE, 2014). A principal via de exposição ao chumbo pelo organismo ocorre através do trato respiratório e gastrointestinal (LEVIN; GOLDBERG, 2000). O processo de inflamação tem um papel essencial nos efeitos adversos à saúde induzidos pelo chumbo (KURABI *et al.*, 2016).

A indústria de conservas de alimentos também é uma importante fonte de ingestão do metal devido à sua capacidade de lixiviação em alimentos enlatados. O chumbo é considerado carcinogênico (Grupo 2B) para humanos (IARC, 1987), e o aumento da concentração de Pb no sangue afeta o comportamento, desempenho cognitivo, crescimento pós-natal, atrasa a puberdade e reduz a capacidade auditiva em bebês e crianças. Nos adultos, o chumbo causa doenças cardiovasculares, problemas no sistema nervoso central, nos rins e na fertilidade e durante a gravidez pode prejudicar o crescimento do feto na fase inicial (WHO, 2010; ATSDR, 2017).

Cerca de 5 a 10% do chumbo que entra no organismo é absorvido pela corrente sanguínea, uma vez absorvido, 99 % do chumbo se liga às células vermelhas do sangue, e 1% permanece no soro. A meia-vida do chumbo no sangue é relativamente curta (36 dias), enquanto que nos ossos, é de 20 a 30 anos (SKERFVING; BERGDAHL, 2007; SOLENKOVA *et al.*, 2014).

A regulamentação para joias e bijuterias em diferentes países tornou-se restritiva para o chumbo (SCHUH *et al.*, 2020), visto que o Pb elementar pode ser adicionado a tintas e itens de

joalheria de baixo custo (MURPHY *et al.*, 2016), e é usado para melhorar a pintura de joias e atua como um agente anticorrosivo, no entanto é considerado um elemento bastante tóxico (HILLYER *et al.*, 2014; SCHUH, 2012; CUI *et al.*, 2015). No estudo de Weidenhamer e Clement (2007) foram analisados 139 itens de joalheria para a quantificação de chumbo e a partir dos resultados obtidos pode-se perceber que cerca de 43% das amostras analisadas apresentou chumbo na sua composição acima dos limites estabelecidos.

A absorção do chumbo pela pele depende de muitos parâmetros experimentais incluindo a dose aplicada, área superficial, local de aplicação, oclusão, lesões na pele, pH, temperatura e especiação de chumbo. Stauber e colaboradores (1994) mostraram que compostos de chumbo inorgânico, incluindo chumbo metálico, acetato de chumbo e nitrato de chumbo, foram rapidamente absorvidos pela pele humana, sendo detectados no suor, sangue e urina após 6 horas de aplicação na pele.

#### 3.2.4.3 Cobalto (Co)

O cobalto (Co) é um elemento metálico de número atômico 27, duro, com coloração cinza prateada, dúctil e brilhante cujas propriedades químicas são muito semelhantes ao ferro (Fe) e ao níquel (Ni) (BARCELOUX, 1999; FOWLER, 2016). Os compostos de cobalto ocorrem predominantemente em dois estados de oxidação  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ , sendo o primeiro mais comercial e naturalmente disponível (BARCELOUX, 1999; PAUSTENBACH *et al.*, 2013). Além disso, os íons de cobalto são elementos traços amplamente distribuídos na natureza, sendo considerados oligoelementos essenciais para as funções fisiológicas, visto que possuem um papel essencial na prevenção de deficiências nutricionais, no funcionamento do sistema imunológico, antioxidante na defesa e prevenção de doenças crônicas (STRACHAN, 2010).

A única função biológica conhecida do cobalto é seu papel como componente da vitamina B12 (cianocobalamina), enquanto outros compostos de cobalto foram descritos como tóxicos para o meio ambiente e para o organismo humano após exposição excessiva (STRACHAN, 2010; ATSDR, 2004).

Os principais grupos de aplicações do cobalto são metalurgia (superligas, revestimentos resistentes ao desgaste, ligas protéticas), ligas magnéticas (ímãs duros e macios), produtos químicos (baterias, secadores de catalisadores e pigmentos, cores, agricultura, medicamentos), carbonetos cimentados (ferramentas de metal duro para cortar e lixar, moldagem de metais, mineração: perfuratrizes), diamantes (para cortar pedra e esmerilar diamantes), eletrônicos (material de gravação, expansão - ligas, baterias) e cerâmica e esmaltes (principalmente como



cores em vidro, esmaltes, cerâmica e porcelana) (JULANDER, 2018). As ligas de próteses dentárias feitas de cobalto-cromo ou diferentes composições de níquel foram relatadas como causadoras de hipersensibilidade (LUCCHETTI *et al.*, 2015), sendo complexa a identificação do metal causador da alergia (AL-IMAM *et al.*, 2016).

Devido à sua ampla ocorrência, os seres humanos são frequentemente expostos a vários compostos de Co na vida diária. A exposição ao cobalto também pode ocorrer em indústrias de materiais de construção, principalmente através do contato da pele com o cimento. A irritação através do contato com o metal e a dermatite alérgica na pele são considerados os riscos mais frequentes para a saúde em trabalhadores que possuem contato frequente com cimento (WANG *et al.*, 2011).

A exposição inalatória ao cobalto pode levar a doenças respiratórias como asma e, em indivíduos altamente expostos, também fibrose pulmonar intersticial (LISON, 2007). O cobalto e seus sais podem ser classificados como cancerígenos para o ser humano apesar da não existência de dados experimentais suficientes, e a emissão de seus vapores devem ser controladas para prevenir o câncer de pulmão, (IARC, 2006). O cobalto é agudamente tóxico em doses maiores e exposição cumulativa a longo prazo mesmo a um nível baixo, podendo causar efeitos na saúde relacionados com vários órgãos e tecidos (LAUWERYS; LISON, 1994; BARCELOUX, 1999). A administração oral crônica de cobalto para tratamento de anemia em altas doses pode levar a formação de bócio endêmico. Cardiopatias também têm sido associadas à alta ingestão de cobalto (doses maiores que  $10 \text{ mg dia}^{-1}$ ) (CASARETT; DOULL'S, 2001).

O cobalto é um potente sensibilizador da pele e causa frequente de alergia de contato, onde estudos mostraram que as alergias ao contato com o cobalto tem sido altas em alguns tipos de trabalhadores como cimenteiros (7%), técnicos em odontologia (12%) e metalúrgicos (5 %) (LEE *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2011). As fontes de exposição ao cobalto não foram bem estudadas em geral, e é frequentemente sugerido que a alergia ao cobalto pode ser explicada pela concomitante exposição ao níquel (YOSHIHISA; SHIMIZU, 2012). A proporção de alergia somente ao cobalto (sem alergia ao níquel ou cromato), foi de aproximadamente 40% a 50% em pacientes com dermatites e aproximadamente de 60 % em adolescentes (HEGEWALD *et al.*, 2005; LIDEN *et al.*, 2016).

Liden e colaboradores (2016) realizaram testes com o objetivo de investigar a alergia a cobalto, cromo e níquel em pacientes com dermatite de contato e os resultados mostraram que cerca de 31% apresentaram alergia a algum tipo de metal: 14% a Co, 7% a Cr e 20% a Ni, e ainda de acordo com os autores, as fontes de exposição da pele a metais precisam ser

identificadas para a prevenção de alergias de contato, devido à falta de conhecimento, em particular ao cobalto. Experimentos *in vitro* de Larese e colaboradores (2004) demonstraram que os pós de Co são oxidados pelo suor, resultando na permeação pela pele, sendo potencializado em peles danificadas (FILON *et al.*, 2009) e a partir de nanopartículas metálicas que penetram na pele devido ao seu reduzido tamanho (RAJ *et al.*, 2012).

Contudo, alguns itens como piercings, penetram na barreira epidérmica e podem causar traumas mais profundos, e conseqüentemente, a interação entre o substrato metálico e os fluidos corporais pode causar corrosão causando uma liberação de íons metálicos que se ligam aos tecidos e proteínas (BOONCHAI *et al.*, 2015; ROGERO *et al.*, 2000). Apesar de ser considerado um alérgeno comum de contato (BOONCHAI; IAMTHARACHAI; SUNTHONPALIN, 2008; THYSSEN *et al.*, 2009a; FOWLER, 2016), não existem limites estabelecidos para a exposição da pele ao cobalto (JULANDER, 2018).

#### 3.2.4.4 Cobre (Cu)

O cobre é o 5º metal mais comum na crosta terrestre, compreendendo cerca de 0,006 % (60 mg kg<sup>-1</sup>), tem número atômico 29 e é um elemento de transição (RIEDEL, 2008; FATEH; ALIOFKHAZRAEI; REZVANIAN, 2017). Na forma de metal possui uma coloração laranja avermelhada, é macio e maleável, apresenta boa condutividade elétrica e térmica e pode formar uma grande variedade de compostos, geralmente com os estados de oxidação +1 e +2. Quanto a outros elementos, os compostos mais simples de cobre são binários, contendo apenas dois elementos e são formados com óxidos, sulfetos e haletos (FAGE; FAURSCHOU; THYSSEN, 2014).

Dentre as ligas de cobre mais importantes temos o latão, cobre-níquel e bronze, sendo amplamente utilizadas na indústria devido suas propriedades de resistência à corrosão, elevada condutividade térmica e maleabilidade (AMIN; KHALED, 2010; DAVIS, 2001), possuindo uma vasta aplicação na produção de arame, folhas e dutos em indústrias de eletroeletrônicos, indústria marítima, estações de energia elétrica, trocadores de calor e torres de resfriamento (DURAN; BERKET; DURAN, 2012; SHERIF; ERASMUS, COMINS, 2007).

O cobre é conhecido como um metal nobre que fornece uma resistência adequada à corrosão na atmosfera e em alguns ambientes químicos devido à formação de um filme de óxido com uma proteção passiva em sua superfície (ADELOJU; HUGHES, 1986; SUTER; MOSER; BOHNI, 1993). No entanto, dependendo das condições ambientais, o metal pode sofrer corrosão

na presença de oxigênio e de ânions como cloreto e sulfato (SOUTO *et al.*, 1992; HABIB, 1998).

O íon cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) é considerado um micronutriente essencial para a maioria dos seres vivos e são importantes constituintes nos sítios ativos de diversas enzimas, atuando como mediador de funções biológicas, na produção de energia, na proteção contra a formação de radicais livres e na construção de tecidos. Como consequência disso, os organismos desenvolveram mecanismos para acumular e regular o cobre e sua limitação interfere na incapacidade das células de obter o cobre necessário, podendo levar até à morte do indivíduo. O nível recomendado de consumo de cobre para seres humanos é de 1,5 a 3,0 mg dia<sup>-1</sup>. Em humanos, uma dieta insuficiente de cobre pode levar à anemia, além de prejudicar o processo de cicatrização de feridas e afetar doenças cardiovasculares (RIEDEL, 2008).

O cobre é amplamente utilizado na manufatura de moedas, produção de latão (para bijuterias), encanamento, aplicações odontológicas, esmaltes cerâmicos, fios elétricos, nas áreas de materiais eletrônicos, no setor de construção, transporte e máquinas industriais (FAGE; FAURSCHOU; THYSSEN, 2014), além de poder ser utilizado também como condutor elétrico, em chapas de metal em estruturas metálicas e em eletroeletrônicos, ocasionando a geração de grande quantidade de resíduos, sendo uma fonte potencial de poluição, juntamente com sua presença na agricultura com o uso de fungicidas e bactericidas e com as emissões industriais (MORRONI *et al.*, 2019; MEJIAS *et al.*, 2014). Devido à sua alta reatividade, pode ser facilmente liberado junto com outros metais durante a lixiviação, como por exemplo em processos de reciclagem de resíduos tecnológicos como cromo, ferro, e alumínio, que geralmente são lixiviados pela ação do ácido sulfúrico (SUN *et al.*, 2015).

Na fundição, o aquecimento de minério para separar os sulfetos e reduzir o cobre ao seu estado elementar, libera diversos compostos, como cobre, dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), arsênio, cádmio, chumbo, mercúrio e zinco para a atmosfera e para a água. Outra fonte relevante é a queima de combustíveis fósseis, particularmente do carvão, que libera cobre em cinzas volantes e profundas; incineradores industriais; motores a óleos usados, entre outras (RIEDEL, 2008).

O Cu também é utilizado em acessórios para portas, maçanetas, torneiras e bijuterias de baixo custo incluindo até joias de prata e ouro (WÖHRL, *et al.*, 2001; FLINT, 1998).

Cerca de 75% do cobre vem sendo utilizado em materiais elétricos, e o restante como ligas com outros metais, como zinco (latão), estanho (bronze) e níquel (moedas), além de ligas com alumínio, ouro, chumbo, cádmio e cromo (SILVA, 1997). O cobre é usado principalmente

como um metal puro, mas, quando uma maior dureza é necessária, este é combinado com outros elementos gerando uma variedade de ligas (EMSLEY, 2003).

Embora o cobre seja um nutriente essencial para seres humanos e outros organismos, sua elevada concentração no meio ambiente causada por atividades antrópicas tem sido uma ameaça a todos os ecossistemas (SOLOMONS, 2009). Em ambiente aquático, uma alta concentração de cobre pode causar a destruição de sistemas de defesa, perturbando o processo metabólico e o crescimento de organismos aquáticos (LEAL *et al.*, 2018).

O envenenamento agudo por cobre geralmente resulta da ingestão de alimentos contaminados ou da ingestão acidental de sais de cobre, podendo causar dor abdominal, vômito, diarreia, dor de cabeça, tontura e gosto metálico na boca, e em casos mais graves pode ocorrer hemorragia gastrointestinal, coma, convulsões, insuficiência hepato-renal e a morte (MALIK; MANSUR, 2011; SHARMA, 2010).

Concentrações excessivas de cobre são tóxicas e letais, sendo  $11 \text{ mg kg}^{-1}$  considerada uma dose minimamente tóxica para humanos, podendo ocasionar danos ao cérebro, rins, fígado e trato digestivo, resultando em um estágio agudo de toxicidade. A toxicidade crônica ao Cu raramente é observada em humanos, mas doenças hepáticas foram observadas em trabalhadores de vinhedos que aplicaram durante anos fungicidas à base de cobre. Uma deficiência genética que causa acúmulo de cobre é conhecida como *doença de Wilson*, acumulando cobre no fígado e nos rins até 30 vezes mais do que o normal (RIEDEL, 2008).

Embora os seres humanos sejam amplamente expostos ao cobre através da pele, casos de dermatite de contato alérgica causada pelo metal são raramente relatados. Dados de um estudo a respeito de indivíduos com sintomas presumidos relacionados e/ou exposição suspeita à cobre, mostraram em média 4% de resultados positivos para a presença de cobre, concluindo-se que o metal é um sensibilizador fraco em comparação a outros compostos metálicos, porém, em alguns casos, o contato pode resultar em reações alérgicas relevantes (FAGE; FAURSCHOU; THYSEN; 2014). Em outros estudos foi avaliado o potencial de sensibilização da pele pelo sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) e outros compostos de cobre, em experimentos com cobaias, e o metal foi classificado como um sensibilizador fraco ou alérgeno de grau I (KARLBERG; BOMAN; WAHLBERG, 1983; BASKETTER *et al.*, 1996).

No entanto, de acordo com os estudos de Pirot e colaboradores (1996 a e b) e Hostynek e Maibach (2006), soluções concentradas de  $\text{CuSO}_4$ , apresentam comportamento corrosivo e causaram irritação na pele e este efeito ocorre devido à oxidação do cobre elementar quando em contato com o suor facilitando a penetração de íons.

Embora o cobre tenha resistência à corrosão, o metal Cu pode ser convertido em formas difusíveis que podem penetrar membranas biológicas, quando colocado em um ambiente fisiológico como o suor humano (HOSTYNEK; MAIBACH, 2003).

#### 3.2.4.5 Cromo (Cr)

O cromo é um metal de transição de número atômico 24, duro, brilhoso e tóxico dependendo do seu estado de oxidação (RAJ; MAITI, 2020). É o 21º elemento mais abundante na crosta terrestre, com uma concentração de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (EMSLEY, 2001), sendo amplamente distribuído no solo, água e pode ser encontrado na maioria dos sistemas biológicos. Ocorre naturalmente associado a outros elementos na forma de minerais, como a cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ), bentonita ( $\text{Ca}_6(\text{CrAl})_2(\text{SO}_4)_3$ ), tarapacaíta ou cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), entre outros (TCHOUNWOU *et al.*, 2012; BABULA *et al.*, 2008), na forma de minérios são classificados cromita (+3) e cromato (+6) (ALLOWAY, 2013).

O Cr é amplamente utilizado na indústria como no setor de galvanoplastia, ligas, corantes têxteis, esmaltes cerâmicos, tijolos refratários, pigmentos de tinta, indústrias têxteis, cimento, preservação de madeira e celulose (AVUDAINAYAGAM, *et al.*, 2003; ATDSR, 2008); no beneficiamento do couro (BREGNBAK *et al.*, 2014; THYSSEN *et al.*, 2009b); na metalurgia e na produção de papel (RAJ; MAITI, 2020).

O cromo também pode ser liberado de outros produtos de consumo que possuem em sua superfície revestimentos cromados, como telefones celulares; na produção de joias e bijuterias; em parafusos e placas de metal; e em alguns materiais usados na construção civil (BREGNBAK, *et al.*, 2015b).

Devido sua ampla aplicação e consequente aumento da contaminação ambiental, a sua presença no meio ambiente tem sido uma grande preocupação (ZAYED; TERRY, 2003).

O estado de oxidação do cromo é muito importante, o  $\text{Cr}^{3+}$  é considerado um elemento essencial ao organismo humano, contribuindo para o controle dos níveis de glicose e colesterol no sangue e apresenta um menor risco ambiental devido à sua baixa solubilidade. Além disso, é adicionado a uma série de suplementos alimentares, a fim de contribuir para o desenvolvimento dos músculos, entretanto, embora seja relativamente inofensivo, em altas concentrações pode ser tóxico (MOHAN; SINGH; SINGH, 2005; MIRETZKY; CIRELLI, 2010). Já o  $\text{Cr}^{6+}$  é bastante tóxico e um poderoso agente oxidante, ocasionando diversos danos à saúde, tais como náuseas, diarreia, danos ao fígado, rins e pulmões, irritações na pele, e é

considerado um elemento carcinogênico (MOHAN; PITTMAN, 2006; SPIRO; STIGLIANI, 2009).

Em concentrações muito elevadas de cromo no organismo, podem causar danos ao sistema respiratório ocasionando bronquite (DAYAN; PAINE, 2001) e asma (FERNÁNDEZ-NIETO *et al.*, 2006); dermatites irritantes e úlceras na pele e membranas mucosas, afetando o sistema imunológico (SNYDER *et al.*, 1996), e também podem induzir ao câncer, em particular o de pulmão quando inalados (DENG *et al.*, 2019). A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classificou os compostos  $\text{Cr}^{6+}$  como cancerígenos para humanos do Grupo 1 (IARC, 1990).

Os compostos de  $\text{Cr}^{6+}$  são mais solúveis que de  $\text{Cr}^{3+}$  e são provavelmente os mais absorvidos pela pele. Em termos de exposição ocupacional, a via de absorção do cromo é quase exclusivamente a respiratória, mas em virtude das próprias condições de higiene, alimentação e hábitos em ambientes de trabalho, certamente a via digestiva acaba sendo um importante fator a se considerar (SILVA, 1997; HEDBERG, 2018; LEJDING *et al.*, 2018).

A industrialização e a vida moderna resultaram em uma exposição aumentada ao cromo e seus sais, o que pode induzir a irritações na pele causando dermatite alérgica de contato. O cromo é usado principalmente em revestimentos, e as camadas cromadas são aplicadas sobre a superfície de materiais como aço, cobre, latão ou plástico deixando mais brilhantes, e uma subcamada de níquel é frequentemente aplicada antes da camada de cromo. Tais camadas cromadas podem receber banhos de revestimento contendo sais de cromo (III ou VI), que quando ingeridos ou em contato com a pele, podem formar o ácido crômico e o cromato, que são irritantes e corrosivos para as mucosas (TEIXEIRA, 1998; BREGNBAK *et al.*, 2015a). No entanto a alergia ao contato com cromo está associada principalmente à exposição ao  $\text{Cr}^{6+}$  na forma de íons cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e/ou íons dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), sendo que a exposição ocupacional ao cimento e produtos de couro, como sapatos e luvas (contendo  $\text{Cr}^{6+}$ ) contribuam com a maior taxa de alergias (AVNSTORP, 1989; HANSEN; MENNE; JOHANSEN, 2006).

O cromo é considerado o terceiro alérgeno metálico mais comum (após níquel e cobalto) (WARSHAW *et al.*, 2015), com maior evidência com o aumento da idade, sendo pouco comum em crianças (BREGNBAK *et al.*, 2015a). No entanto, em algumas pesquisas na Itália, Suíça e Índia observa-se que este metal é um alérgeno bastante comum para crianças (ZUG *et al.*, 2014; SIMONSEN *et al.*, 2014; BELLONI *et al.*, 2015; LAGRELIUS *et al.*, 2016).

De acordo com Larese e colaboradores (2008), algumas variáveis como o tempo de contato com soluções sintéticas de suor em pH baixo e o uso de limpadores de pele podem

influenciar na maior permeação de Cr através da pele, porém, em outro estudo os resultados mostraram que independentemente do tempo de contato, o óxido de cromo (III) pode liberar íons em menos de 4h (CONTADO; PAGNONI, 2012). Em relação ao pH Larese e colaboradores (2007 e 2008), em estudos *in vitro*, afirmam que tanto em pH 4,5 como pH 6,5 ocorre a permeação de íons  $\text{Cr}^{3+}$  pela pele, mostrando a importância do contato com materiais contendo cromo na sua composição.

#### 3.2.4.6 Níquel (Ni)

O níquel é um metal de transição de número atômico 28 e é considerado o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo os minérios na forma de sulfeto as maiores fontes naturais (GENCHI *et al.*, 2020) podendo ser encontrado em diferentes estados de oxidação (de -1 a +4), no entanto, o estado de oxidação +2 ( $\text{Ni}^{2+}$ ) é o mais comum encontrado no ambiente e em sistemas biológicos (MUÑOZ; COSTA, 2012).

O níquel possui propriedades físico-químicas únicas, como resistência a temperaturas muito altas e à corrosão, é muito dúctil, liga-se facilmente a outros compostos e é totalmente reciclável. Devido estas propriedades, o níquel é amplamente utilizado em indústrias metalúrgicas na produção de ligas metálicas e na galvanoplastia; na produção de baterias de Ni-Cd; na produção de joias/bijuterias, chaves, cliques de papel, fixadores de roupas (como zíperes e botões de pressão e fivelas de cinto); utensílios domésticos de aço inoxidável; equipamentos elétricos; armas; moedas; indústrias de processamento de alimentos, pigmentos e catalisadores, entre outras aplicações (DUARTE; PASQUAL, 2000; CEMPEL; NIKEL, 2006; HENDERSON *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2017). Com esta vasta aplicação, a poluição ambiental gerada pelo níquel deve-se principalmente às indústrias e ao descarte incorreto de resíduos urbanos (GENCHI *et al.*, 2020).

Casarett e Doull's (1996) apud Duarte e Pasqual (2000) em seu estudo, relataram que pessoas expostas ao níquel podem desenvolver câncer de pulmão, laringe e nasal (CHEN *et al.*, 2017; GENCHI *et al.*, 2020), sendo classificado como um possível carcinógeno (IARC, 2012), visto que a via respiratória é a mais afetada, causando também bronquite e pneumoconiose (associados às poeiras contendo níquel) asma e fibroses pulmonares (SILVA, 1998).

Na exposição ocupacional os compostos de níquel têm como principal via de penetração no organismo a via respiratória, ingestão e cutânea. Sua absorção cutânea pode levar a ocorrência de dermatites pelo contato com bijuterias, fivelas de cintos, moedas, fechos

metálicos, entre outros, através da liberação de íons  $\text{Ni}^{2+}$  em função da acidez do suor e do ambiente (FERREIRA, 2005).

Em relação à bijuterias, vários estudos apontam a presença do Ni como uma das causas mais frequentes de dermatite de contato alérgica em todo o mundo (HINDSÉN; PERSSON; GRUVBERGER, 2005; THYSSEN; MENNÉ; JOHANSEN, 2009; HAMANN *et al.*, 2015; BOONCHAI *et al.*, 2015) principalmente em materiais, contendo níquel, que estão em contato direto e prolongado com a pele, levando a corrosão do metal pelo suor, liberando íons Ni que são absorvidos pela pele penetram através dos dutos de suor e folículos capilares e iniciam o efeito alergênico (GENCHI *et al.*, 2020) e uma vez sensibilizados, os indivíduos podem desenvolver dermatite de contato, eczemas, descamações perda de paladar, entre outros problemas (SAITO *et al.*, 2016).

Segundo os dermatologistas, a frequência da alergia ao níquel ainda está aumentando e de 10 a 15% da população da Terra sofre deste tipo de alergia, e muitos são impossibilitados de usar bijuterias ou manusear moedas e outros objetos que contenham o metal. Muitos agentes foram desenvolvidos para reduzir a penetração de níquel na pele, mas poucas formulações são seguras e eficazes, visto que a reação na pele pode ocorrer no local do contato, ou às vezes se difundir para o resto do corpo. A exposição cutânea pode causar eritematosos localizados, manchas pruriginosas, vesiculares e escamosas (DA MATA; FRANÇA; ZIMMERMAN, 2015; GENCHI *et al.*, 2020). A presença de níquel em bijuterias não é regulamentada no Brasil, diferente do que acontece na Europa que limita o níquel em  $0,2 \mu\text{g cm}^{-2}$  por semana neste tipo de material, em função das desordens que pode ocasionar no organismo humano (POUZAR *et al.*, 2010).

#### 3.2.4.7 Zinco (Zn)

O zinco é um metal de número atômico 30, é o 23º elemento mais abundante na Terra, possuindo cerca de 0,02 % em peso da crosta terrestre e pode ser encontrado em praticamente todos os ambientes (CHANEY, 1993; BROADLEY *et al.*, 2007; SIMON-HETTICH *et al.*, 2001; ALLOWAY, 2008). Apresenta coloração branco azulada, e tem como características brilho, baixo ponto de fusão (LEW, 2008; MARET, 2001) e está presente naturalmente através do intemperismo de rochas, estando disponível como Zn orgânico na forma de complexos e inorgânico como  $\text{Zn}^{2+}$  (SANTOS, 2005; ATSDR, 2005; BROADLEY *et al.*, 2007).

É o segundo metal mais abundante no organismo humano (BROADLEY, *et al.*, 2007), e é o segundo cátion bivalente mais abundante depois do cálcio, sendo um elemento essencial



para o crescimento, desenvolvimento de todos os organismos, auxilia na formação óssea e cicatrização, no controle do diabetes, além de exercer atividade antioxidante (MAFRA; COZZOLINO, 2004). É encontrado em muitos tecidos, em maior quantidade nos testículos, músculos, fígado, ossos e cérebro (GLUTSCH; HAMM; GOEBELER, 2019) e como não é sintetizado pelo organismo, é necessário uma ingestão diária de Zn (alimentação) para manter os níveis essenciais e realizar as suas funções biológicas (BONAVENTURA *et al.*, 2015).

A deficiência de Zn no organismo, está associada a defeitos fisiológicos, como distúrbios da pele, anorexia, perda de peso, retardo de crescimento, e comprometimento dos sistemas neurológico e imunológico (SLOUP *et al.*, 2017). O corpo humano contém de 1,5 a 2,5 g de Zn (60% nos músculos e 30% nos ossos), a dose recomendada de ingestão de zinco é 11 mg por dia para homens adultos e 8 mg por dia para mulheres adultas (COUSINS, 1998; BROWN; WUEHLER; PEERSON, 2001; ERDMAN; MACDONALD; STEVEN, 2012). A deficiência de Zn em crianças afeta o crescimento, apetite, maturação esquelética e desenvolvimento de gônadas, o que pode ser revertido com a suplementação de o tratamento com Zn. Quando o metal é ingerido em doses elevadas, é absorvido no intestino e pode ocasionar anemia (SLOUP *et al.*, 2017).

O zinco está presente em vários minerais em forma de sulfetos e carbonatos, sendo os mais importantes a esfalerita (ZnS), smithsonita ou carbonato de zinco ( $ZnCO_3$ ) e hemimorfita ( $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$ ) (ATSDR, 2005), além da existência de isótopos estáveis e isótopos radioativos (SIMON-HETTICH *et al.*, 2001; CHOUDHURY *et al.*, 2005). Os minérios contendo zinco são amplamente utilizados em indústrias de galvanoplastia por possuir resistência à corrosão, destacando-se frente a outros metais (FERREIRA, 2005; PAŃCIKIEWICZ; TUZ; ZIELIŃSKA-LIPIEC, 2014).

Outras aplicações são na construção civil; indústria automobilística e de eletrodomésticos; revestimento para outros metais; em ligas não corrosivas e em latão; armazenamento de baterias; e em aplicações odontológicas, médicas e domésticas, na forma inorgânica. Já os compostos orgânicos são utilizados principalmente como fungicidas, antibióticos e lubrificantes (SIMON-HETTICH *et al.*, 2001).

Embora seja um elemento essencial para o organismo humano e animal, pode apresentar comportamento tóxico (OLIVEIRA, 2002), ou seja, a ingestão excessiva deste metal pode levar a um quadro de intoxicação, resultando em sintomas como vômito, diarreia e cólicas, e a inalação de vapores contendo Zn, no processo de solda e na fabricação de ligas de Zn, pode causar grande irritabilidade e lesões ao sistema respiratório (BRITO FILHO, 1988; DUARTE;

PASQUAL, 2000). A toxicidade do zinco foi relatada em humanos após consumo prolongado, ocorrendo irritabilidade, dor muscular, anorexia e náuseas (ANSARI; THAKUR, 1999).

A maioria dos metais está associada à carcinogenicidade; entretanto, o zinco não está diretamente associado à atividade cancerígena, no entanto, existe uma relação ao câncer de próstata, visto que nos homens, a maior parte de zinco no corpo é acumulado na próstata (ZAICHICK; SVIRIDOVA; ZAICHICK, 1997; COSTELLO; FRANKLIN, 1998), principalmente na suplementação de doses elevadas e a longo prazo (JARRARD, 2005). Além de afetar a absorção de cobre, os níveis excessivos de zinco no organismo (faixa de 100 - 300 mg ao dia) também interferem no colesterol (FOSMIRE, 1990), porém os efeitos tóxicos produzidos pelo metal são relativamente raros e considerados não tóxicos (WANI, *et al.*, 2017).

Em relação à exposição dérmica, a absorção se dá de forma diferente de indivíduo para indivíduos, dependendo do pH da pele, da quantidade de zinco aplicada e da especiação química do zinco (AGREN, 1990; AGREN; KRUSELL; FRANZÉN, 1991). De acordo com Yoshihisa e Shimizu (2012), o zinco pode ser absorvido na ingestão alimentar, pela pele ou pela mucosa bucal e dessa forma, alguns estudos clínicos incluem em seus relatos, erupções vesiculares e cutâneas pruriginosas e líquen oral plano (SHIMIZU; KOBAYASHI; TANAKA, 2003; SAITO *et al.*, 2010; IDO *et al.*, 2002), outros estudos mostraram que dietas com teores baixos de zinco controlam os sintomas de dermatite de contato sistêmica (ADACHI *et al.*, 1997; SAKAI; HATANO; FUJIWARA, 2013), assim como de acordo com Yanagi e colaboradores (2006), foi relatado que um caso em que uma mulher desenvolveu edemas por todo o corpo, e com base nos resultados obtidos foi determinada uma dermatite alérgica de contato ao zinco.

Embora a dermatite de contato com Cu e Zn não seja comum, o cobre é o principal elemento usado nas ligas na produção de joias, e o zinco foi o principal elemento relacionado com casos de dermatite tratados com obturação dentária contendo estes elementos (YOSHIHISA; SHIMIZU, 2012; FAGE; FAURSCHOU; THYSSEN, 2014).

### 3.2.5 Presença de elementos tóxicos em bijuterias

As investigações sobre a presença de elementos tóxicos em bijuterias têm crescido com o passar dos anos, em função das possíveis desordens que estes podem ocasionar ao organismo humano, desde alergias até doenças mais graves. Diante disso neste capítulo serão abordados alguns estudos sobre metais em bijuterias e sua toxicidade.

Estudos realizados em países como Tailândia, EUA, Índia e China, foram encontrados níveis elevados de chumbo em tintas, brinquedos de crianças, e joias de baixo custo (YOST;

WEIDENHAMER, 2008; WEIDENHAMER; CLEMENT, 2007; JEFFRIES, 2006). No que se refere às joias de baixo custo, estas podem ser produzidas a partir de fontes de metais reciclados de baterias chumbo-ácido e de resíduos eletrônicos, já que estes metais reciclados reduzem o custo de fabricação e conferem um aspecto brilhante ao material (KUMAR; PASTORE, 2007; YOST; WEIDENHAMER, 2008; GREENWAY; GERSTENBERGER, 2010).

De acordo com um estudo feito pelos autores Adie, Oyebade e Atanda (2020), os metais às vezes são intencionalmente adicionados a itens de joalheria para servir como agentes de revestimento, para reduzir o custo de fabricação (como muitos deles são baratos), para facilitar o trabalho, para fornecer superfícies brilhantes e fazer itens de joalheria mais pesados na tentativa de imitar produtos de qualidade superior.

Nos Estados Unidos existe a proibição de joias ou bijuterias que contenham mais que 0,06% em conteúdo total de chumbo (US CPSC, 2007), no entanto em um estudo realizado por Weidenhamer e Clement (2007), foram encontrados níveis elevados em bijuterias baratas importadas da China, além disso, Maas e colaboradores (2005) analisaram 311 amostras de bijuterias onde mais de 50% das amostras continham acima de 3,0% de Pb.

Na pesquisa incluindo bijuterias de baixo custo na China, Cui e colaboradores (2015) encontraram nas amostras analisadas 65% de Pb, 71% de Cu e 37% de Cd, e quantidades menores de outros elementos. Já para Sekerak (2016) realizou a análise de joias infantis e relatou que o chumbo estava presente em 23 % das amostras; sendo que a maior concentração foi de  $50,1 \mu\text{g g}^{-1}$ . Nenhuma quantidade de Pb é considerada segura para crianças, e existe a possibilidade de elas poderem mastigar e ingerir a superfícies revestidas por Pb, contribuindo para níveis de chumbo no sangue (MURPHY *et al.*, 2016).

O maior risco à saúde a partir de bijuterias de baixo custo, está associado particularmente aos fechos, visto que existe uma variação nos revestimentos, incluindo chumbo puro, chumbo revestido com uma mistura de chumbo e cobre, e principalmente chumbo chapeado com níquel, e muitos grampos podem possuir um alto teor de chumbo na sua superfície (GARG *et al.*, 2013). Outra fonte de contaminação é a presença de chumbo em amuletos já que podem ser usados diretamente em contato com a pele, apesar de existirem poucos estudos sobre a absorção dérmica de chumbo (MANN *et al.*, 2011).

O cobalto está presente em vários itens diferentes que são usados principalmente por consumidores, como joias, couro, cosméticos e eletrônicos. Midander e colaboradores (2014) estudaram a liberação e a deposição de cobalto na pele contendo solução artificial de suor, a partir de 2 tipos de discos metálicos (tipo A e tipo F) contendo cobalto. Os resultados mostraram

que a liberação média de cobalto do disco do tipo A foi de  $11,4 \mu\text{g cm}^{-2}$  e do disco do tipo F foi de  $4,8 \mu\text{g cm}^{-2}$ . As proporções do metal liberado e depositado na pele foram de 10 % para o tipo A e 15 % para o tipo F.

A respeito de joias, foi proposto que o cobalto poderia ser encontrado principalmente em itens baratos com uma aparência escura (HINDSÉN; PERSSON; GRUVBERGER, 2005; THYSSEN *et al.*, 2010), e isto foi corroborado no estudo realizado por Cheong e colaboradores (2014), que verificaram a liberação de níquel e cobalto em joias, e os resultados mostraram que poucas amostras liberaram cobalto (6,2%), concluindo que como o cobalto é um metal caro, sendo mais utilizado portanto, em itens de cores claras, que não são vendidos nos comércios de rua. Já os resultados para o níquel mostraram que ocorreu liberação dos íons em 47,8% dos itens testados.

Thyssen e colaboradores (2010) em seu estudo utilizando um teste de análise de mancha usando o composto químico dimetilglioxima (DMG) detectaram o teor de níquel liberado em consumidores de bijuterias adquiridas em lojas e mercados de duas cidades diferentes, observando resultados positivos para a liberação do metal em 15,1% dos brincos comprados em Londres e em 18,4% do total de brincos comprados em Varsóvia. Segundo os autores, os resultados mostraram que a proporção de pinos perfurantes (parte metálica que entra em contato com a pele) que apresentaram reações positivas ao teste de níquel foram de 17,5% em brincos de Varsóvia e 9,3% em brincos de Londres.

Uter e colaboradores (2014) investigaram a liberação de cobalto em amostras de brincos e piercings pela imersão em solução de suor artificial, e de acordo com os resultados obtidos verificaram a migração do metal em 43,7% das amostras. Outro estudo realizado por Hamann e colaboradores (2011) analisaram a migração de cobalto em brincos de bijuterias comprados em 5 cidades da China e Tailândia, e utilizaram o teste qualitativo de reação para cobalto, e puderam observar que poucas amostras liberaram o metal (cerca de 0,007%).

Boonchai e colaboradores (2015) investigaram a liberação de níquel e cobalto em bijuterias e acessórios como fivelas de cinto e relógios, e os resultados mostraram uma liberação de 37,4% de cobalto nas amostras e 39,22% de níquel, sendo que 15,2% apresentaram Co e Ni simultaneamente. Os autores concluíram com a pesquisa que quanto menor o preço da mercadoria, maiores foram as quantidades dos metais liberados.

Uter e Wolter (2018) avaliaram a liberação de níquel e cobalto em brincos e piercings, com a imersão das amostras em solução artificial de suor por 1 semana à  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , e de acordo com os resultados a liberação de níquel excedeu  $0,35 \mu\text{g cm}^{-2}$  por semana e  $0,88 \mu\text{g cm}^{-2}$  por

semana em outras parte, os autores chegaram à conclusão que o nível de liberação de cobalto foi menor do que a liberação de níquel.

Cristaudo e colaboradores (2019) investigaram a liberação de metal Ni de brincos e a prevalência de dermatite de contato causada pelo metal em um grupo de estudantes (Itália). Três amostras de cada tipo de brinco foram deixadas em solução artificial de suor humano durante 1 semana à 30 °C. Os autores relataram que os brincos são os objetos mais importantes que causam dermatite de contato por Ni, devido ao uso regular. Os resultados do estudo mostraram que dos 242 estudantes, 131 (54%) apresentaram sintomas de reações cutâneas nos lóbulos das orelhas, e a liberação de Ni excedeu o limite de migração em 20% do total de peças analisadas.

Na pesquisa de Hamann e colaboradores (2010) foi observado que cerca de um terço das amostras de brincos chineses e tailandeses possuíam concentrações preocupantes de Ni e que poderiam causar um processo alérgico em pessoas com predisposição. Pouzar e colaboradores (2010) estudaram a migração de íons  $\text{Ni}^{2+}$  em amostras de piercings simulando uma solução de suor artificial durante um período de 168 horas à temperatura de 30 °C, e observaram teores consideráveis de Ni. Já Kim e colaboradores (2008) determinaram o Ni em amostras de brincos, fivelas de cinto e botões metálicos, e verificaram a taxa de migração utilizando solução artificial de suor. As amostras ficaram em contato com a solução por 7 dias à 30 °C, e os resultados mostraram uma migração nos brincos abaixo do limite estabelecido, já nas ligas metálicas o valor dos extratos lixiviados excedeu o limite.

No estudo de Thyssen e Maibach (2008), selecionaram 277 amostras de brincos produzidas nos Estados Unidos, México, Tailândia e China e testaram a presença do Ni, e observaram que 30,7% das amostras deu positivo para níquel. Em outro estudo, Thyssen, Menné e Johansen (2009) estudaram a migração de Ni de bijuterias de baixo custo e grampos de cabelo, verificando que houve uma liberação excessiva de Ni. Os grampos de cabelo e anéis destinados ao público infantil apresentaram quantidade de metal liberado ainda maior, mostrando uma grande preocupação por parte dos pesquisadores.

Com os estudos encontrados na literatura pode-se perceber que a presença de metais em bijuterias é relevante e que se deve ter um controle mais rigoroso deste tipo de material, uma vez que são amplamente utilizados e podem causar danos à saúde do consumidor.

### 3.2.6 Metodologias utilizadas para ensaios de migração em metais

A constante preocupação com problemas ambientais relacionados à saúde em função da presença de metais tóxicos, vem fazendo com que diversas metodologias sejam empregadas a fim de se estudar a mobilidade destes, presentes em diversos tipos de materiais (WEIDENHAMER; NEWMAN; CLEVER, 2010).

Baseado na literatura, diversos estudos vêm sendo realizados para compreender o comportamento da migração de metais usando vários tipos de metodologias, não somente em ligas metálicas, mas em diversos tipos de resíduos como tijolos, sedimentos fluviais, escórias, cinzas volantes, rochas residuais de carvão, entre outros. Neste estudo será dado enfoque às ligas metálicas.

Cheng e colaboradores (2011) avaliaram o comportamento da lixiviação de elementos tóxicos como zinco (Zn), chumbo (Pb), estanho (Sn), prata (Ag) e cobre (Cu) em ligas e soldas contendo diferentes quantidades de Sn, Ag, Cu, Zn e Pb, utilizando soluções de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), cloreto de sódio (NaCl 3,5%) e hidróxido de sódio (NaOH) saturadas com oxigênio para simular o solo realizando-se a análise química por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (EAA-Ch). Todos os testes foram realizados em uma temperatura constante de 45 °C durante um período de 30 dias. Os resultados mostraram que a quantidade de Zn e Pb liberados foi maior nas soluções contendo NaOH e NaCl, quando comparado com a solução de  $H_2SO_4$ , e a maior lixiviação de Sn quando em contato com solução de NaCl.

Julander e colaboradores (2009) estudaram a migração de cobalto, cromo e níquel em discos de ligas contendo cobalto com diferentes revestimentos de superfície. A liberação dos metais foi analisada em imersão em solução artificial de suor durante tempos distintos (2 minutos, 1 hora, 1 dia e 1 semana) e os resultados mostraram que todos os discos liberaram cobalto, cromo e níquel, sendo o cobalto em concentrações mais elevadas, 290 mg cm<sup>-2</sup> por semana, sendo alta o suficiente para provocar dermatite alérgica de contato em pacientes sensibilizados ao cobalto.

No Brasil, Saiki e colaboradores (2001) testaram piercings de orelha constituídos de titânio (Ti) e aço inoxidável recoberto por ouro através de testes in vitro e também soluções de lixiviação em meios de cultura utilizados para avaliar o efeito citotóxico, utilizando a técnica de análise de ativação em nêutrons (AAN). As peças foram esterilizadas previamente em autoclave a 120 °C antes de entrarem em contato com as soluções extratoras, adicionou-se os reagentes e deixou-se sob agitação por 10 dias a temperatura de 37 °C. As amostras foram submetidas ao teste de corrosão em contato com a solução extratora em diferentes tempos e

como resultado foram encontrados os metais níquel (Ni), ferro (Fe) e zinco (Zn) nos extratos das peças folheadas a ouro, que apresentaram efeito tóxico, o que motivou os autores a recomendar um maior rigor no controle de qualidade para os processos de recobrimento e na escolha das matérias primas.

Outro estudo semelhante foi o desenvolvido por Weidenhamer, Newman e Clever (2010), porém para verificar a contaminação ambiental a partir da lixiviação de Pb após o descarte desse material. O procedimento experimental utilizado foi uma versão modificada do Procedimento de Lixiviação por Caracterização Toxicológica, desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental Americana. Neste procedimento a migração de metais foi avaliada com o uso do extrator contendo ácido acético glacial e hidróxido de sódio (pH cerca de 4,9). As amostras foram colocadas em contato com a solução extratora e deixadas sob agitação por 18 horas, após foram preparadas e digeridas com HNO<sub>3</sub> (5%) para análise por EAA-Ch. Os resultados mostraram que a maioria das joias com teores totais elevados são capazes de gerar uma concentração maior que 5 mg L<sup>-1</sup>, que é o valor indicado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), o que implicaria em uma eventual contaminação ambiental.

Pouzar e colaboradores (2017) analisaram o teor de Cd lixiviado em bijuterias utilizando a técnica Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser (LIBS), as amostras foram lixiviadas em solução artificial de suor em meios alcalino e ácido durante 7 dias em temperatura de 37 °C. Também foi realizada a análise da composição da camada superficial das mesmas através da técnica Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (ED XRF). O valor do pH foi ajustado 5,5 (ácido) e pH 8,0 (básico). A quantidade de Cd quantificada no teste de migração (meio ácido) variou de 3,53 a 253 g cm<sup>-2</sup> por semana, e no meio alcalino, a quantidade variou de 3,23 a 61,7 g cm<sup>-2</sup> por semana.

Streicher-Porte, Buckenmayer e Pfenninger (2008) analisaram a migração de metais de bijuterias de baixo custo na cor prata vendidas em lojas de artesanato. A migração de metais foi analisada através de uma solução artificial de suor por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) e Espectrometria de Absorção Atômica dependendo da concentração a ser determinada e o teor total de metais presentes por Fluorescência de Raios-X (FRX). A simulação da migração dos metais para a pele foi realizada utilizando-se o teste padrão europeu para liberação de Ni (EN 1811:1999), o qual consiste em uma solução artificial de suor composta de 0,1% de ácido lático, 0,1% de ureia e 0,5% de NaCl em água enriquecida com oxigênio, sendo ajustada com o valor de pH 6,5 com uma solução de amônia.

As amostras ficaram em contato com a solução durante 7 dias à 30 °C. Ao analisar a composição química das bijuterias por FRX, foram observados altos níveis de Cd (43,9%), sendo o metal mais encontrado nas amostras seguido do Ag, também foram encontrados Cu, Zn, Pb e Ni. Em relação a migração, a maior lixiviação foi de Cd (cerca de 0,8 - 332  $\mu\text{g cm}^{-2}$  por semana) e a menor de Pb (1,5  $\mu\text{g cm}^{-2}$  por semana), mostrando que houve uma maior mobilidade de íons em função do tempo de contato com a solução de suor.

Hamann e colaboradores (2015) analisaram a migração de Ni, Pb e Co de bijuterias de baixo custo utilizando uma solução artificial de suor constituída por água deionizada, cloreto de sódio (0,5%), ácido láctico (0,1%) e ureia (0,1%), com o pH ajustado à 6,5. Os brincos ficaram imersos em solução durante 1 semana a temperatura de 30 °C, sendo retiradas as alíquotas para análise por um Espectrômetro de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). Os resultados mostraram a presença de metais como Cu, Fe, Zn, Ni, Ag, Cr, Mn, Sn, Pb e Co na composição das bijuterias, e os valores obtidos na migração de metais foram: para Ni de 0,01 - 98  $\mu\text{g cm}^{-2}$  por semana (79 amostras); para Co de 0,02 - 0,5  $\mu\text{g cm}^{-2}$  por semana (35 amostras); e para Pb de 0,03 - 2718  $\mu\text{g cm}^{-2}$  por semana (37 amostras).

Em seu estudo Bocca e colaboradores (2007), analisaram a lixiviação de metais considerados alergênicos (Ni, Al, Cu, Zn, Fe, Cr, Co, Mn, Ir, Cd, Au, Pb, Ag, Pt, Pd, V, Sn e Rh), de amostras de brincos de baixo custo em contato com solução artificial de suor em pH ajustado de 6,5, quantificando por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). Com os resultados pode-se perceber que de 5 em cada 10 amostras o teor de Ni lixiviado foi superior a 0,05% (limite estabelecido na Comunidade Europeia), sendo que a migração de Cu e Zn variou entre as diferentes amostras, sendo que 2 amostras liberaram quantidades significativas de Fe e Mn. O Pb foi liberado em 70 % das amostras e os metais Cd, Al, Cr, Co, Sn e Ag em cerca de 30% dos itens (concentrações abaixo de 0,5  $\mu\text{g cm}^{-2}$  por semana). O metal V foi liberado em apenas 1 amostra, enquanto que os demais metais não foram detectados.

Milošev e Kosec (2007) analisaram a migração de íons metálicos e a composição da superfície da liga Cu-18Ni-20Zn (Ni – Ag), através da imersão em solução artificial de suor por 30 dias. A dissolução dos íons metálicos foi medida em função do tempo e medidas através da técnica EAA-Ch. A morfologia e a composição da camada superficial sólida da liga foram estudadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (MEV/EDS) e por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS). Os resultados



mostraram uma maior liberação de Ni ( $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ ) por semana, e os valores medidos foram: de  $145 \text{ mg cm}^{-2}$  para Cu;  $269 \text{ mg cm}^{-2}$  para Ni; e  $133 \text{ mg cm}^{-2}$  para Zn por semana.

Rezić, Zeiner e Steffan (2009) analisaram o teor de Ni, Cu, Fe e Zn em moedas com o objetivo de estimar o possível risco de alergia resultante do contato frequente com a pele. Os ensaios de migração utilizaram solução artificial de suor, durante períodos variados até completar o tempo de 240h. Após o término dos ensaios a quantificação foi por ICP OES, determinando os valores de concentração para Cu de  $52,40 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$  por semana; para Fe de  $8,19 \text{ mg cm}^{-2}$  por semana; para Ni de  $56,70 \text{ mg cm}^{-2}$  por semana e para Zn de  $13,47 \text{ mg cm}^{-2}$  por semana, e segundo os autores o contato frequente com moedas pode ser um risco a saúde.

Ainda, Rezić, C'urkovic e Ujevic' (2009) em outro estudo, avaliaram a liberação de metais para a pele em cordas de guitarra elétrica através de uma solução artificial de suor simulada ajustada em pH de 6,5. As cordas da guitarra consistiam em duas partes separadas, sendo um fio de aço galvanizado e envoltório de aço banhado a Ni e assim, foram estudadas a lixiviação dos íons Si, Fe, Ni, Mn e Sn em duas cordas (E6 e D4) em função do tempo (28 dias) a temperatura de  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . A determinação da composição química das cordas e da quantidade de íons liberados em solução foi realizada por ICP OES e comparada com EAA-Ch. Os resultados mostraram que as cordas estudadas não devem induzir dermatite de contato, visto que a concentração de íons Ni liberados por semana foi a menor comparada com os outros metais, e se encontra abaixo do limite estabelecido de  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$  por semana. A maior quantidade de metal liberada foi de Fe, seguindo a seguinte ordem:  $\text{Fe} > \text{Sn} > \text{Mg} > \text{Si} > \text{Ni}$ .

Mercan (2020) investigou a liberação em solução de suor artificial de 29 metais (Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pd, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, U, Zn, e Zr) em 223 amostras de brincos de 21 lojas diferentes na cidade de Istambul. Com os resultados, pode-se observar que as quantidades de níquel liberadas excederam o limite estabelecido pela Diretiva da Comissão Europeia para os limites de migração em um percentual de 31,80% dos brincos, visto que foi encontrado um nível médio de  $3,24 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2}$  por semana em 71 brincos. Outros elementos além do Ni, como Cu, Cr e Co também foram encontrados na estrutura dos brincos de imitação, além de altas quantidades de elemento tóxico Pb. As análises foram realizadas por ICP-MS.

### 3.3 Quantificação de metais em bijuterias

Na literatura alguns estudos mostram que a origem de metais tóxicos em bijuterias pode ocorrer de várias formas. Segundo Weidenhamer e Clement (2007), os resíduos eletrônicos

contendo chumbo servem como materiais de origem de chumbo em bijuterias de baixo custo, principalmente oriundos da China, e ainda há evidências de que materiais de sucata como baterias e soldas recicladas de resíduos eletrônicos, que contém alto teor de chumbo, cobre e estanho, podem ser utilizados em bijuterias. De acordo com Negev e colaboradores (2018), a falta de regulamentação e o conteúdo de elementos específicos pode ser considerado um dos fatores essenciais que contribuem e aumentam a disponibilidade de produtos contaminados ao público e mesmo quando as regulamentações estão presentes, sua aplicação não adequada se torna presente em determinados mercados. No entanto, existem diversos estudos pelo mundo que relatam a presença de elementos tóxicos em bens de consumo incluindo as bijuterias.

A presença de Pb e Cd em bijuterias é bastante estudada, como nos estudos de Manfron e colaboradores (2016), no qual os autores analisaram o teor dos metais Cr, Pb, Cd e Ni em ligas metálicas utilizadas em joias e bijuterias e encontraram elevado teor de Ni em algumas amostras; Hillyer e colaboradores (2014) analisaram o teor de Cd, As e Pb em brinquedos e bijuterias infantis e encontraram valores altos nas bijuterias, sendo 73% das amostras consideradas suspeitas, sendo o arsênio o metal como maior teor (76%); Weidenhamer e colaboradores (2011) avaliaram o teor total de Cd e sua biodisponibilidade em bijuterias de baixo custo, através de ensaios com extração por solução salina e com HCl diluído, para quantificação por EAA-Ch. Com as amostras analisadas por Fluorescência de Raios-X (FRX) cerca de 273 amostras, concluiu-se que as bijuterias são uma ameaça à saúde das crianças devido a presença de Cd; Guney e Zagury (2013) quantificaram As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, entre outros, em brinquedos e bijuterias infantis, e observaram que as concentrações excederam os limites de migração estabelecidos pela União Europeia (UE) e pelo órgãos regulamentadores dos EUA, destacando-se 37% de Cd, 65% de Pb e 71% de Cu (m/m).

Akimzhanova e colaboradores (2019) investigaram a presença de 11 elementos tóxicos (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) em 45 amostras metálicas de bijuterias infantis vendidas livremente no comércio, analisadas por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) e os resultados mostraram que as concentrações de Ni, Cu e Zn foram elevadas e em outras amostras foram encontrados níveis elevados também de Cd e Pb. e que quase todas as amostras apresentavam teores acima dos limites.

Adie, Oyebade e Atanda (2020) analisaram os níveis de níveis de Pb, Cd, Cr e Ni em 100 amostras de bijuterias de baixo custo como brincos, pulseiras, pingentes, anéis e colares (Nigéria). As amostras foram analisadas por EAA-Ch e os resultados mostraram que 12% das amostras continham Pb em concentrações acima dos limites da União Europeia, 63% dos itens

continham Cd acima dos limites estabelecidos, sendo que ambos apresentaram níveis significativamente maiores em brincos folheados a prata.

No Brasil, Ferreira (2016) e Schuh e colaboradores (2020) analisaram a concentração de Cd e Pb em amostras de bijuterias, utilizando diferentes técnicas de análise. No estudo de Ferreira (2016), das 9 amostras analisadas, 33% apresentaram altos teores de Cd e Pb, acima dos limites permitidos pelo INMETRO (0,01% de Cd e 0,03% de Pb (m/m) (BRASIL, 2016). Já no estudo de Schuh e colaboradores (2020), 48 amostras foram avaliadas, e os resultados mostraram que 27% das amostras estavam acima do limite máximo para chumbo e para o cádmio, 75% das amostras apresentaram valores acima dos limites estabelecidos.

Pais e colaboradores (2018) verificaram a presença de Cd em torno de 30% (m/m) em algumas peças. Já Da Col (2013) analisou Ni e Pb em colares, pulseiras, brincos (piercings de origem chinesa) e anéis adquiridos no Brasil e na Espanha, utilizando Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (ED XRF), e os resultados obtidos foram superiores à 0,05% de Ni em 80% das peças.

Na Tabela 3 são apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura envolvendo a determinação de metais em bijuterias e suas respectivas técnicas analíticas.

**Tabela 3** - Estudos envolvendo a determinação de metais em bijuterias e técnicas analíticas utilizadas.

País	Metais analisados	Técnica de análise	Referências
Brasil	Cd e Pb	EAA-Ch/VPD	Ferreira, (2016)
	Ni e Pb	XRF	Da Col, (2013)
	Cd	EAA-Ch	Pais <i>et al.</i> , (2018)
	Cd e Pb	XRF/ICP OES	Schuh <i>et al.</i> , (2020)
EUA	Cd	EAA-Ch	Weidenhamer <i>et al.</i> , (2011)
	Pb	EAA-Ch	Maas <i>et al.</i> , (2005)
	Cd, Pb e As	EAA-Ch/ EAA-FG	Hyller <i>et al.</i> , (2014)
Canadá	As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Ni, Sb e Se	ICP OES	Guney e Zagury, (2013)
China	As, Cd, Cr, Ni, Sb e Pb	ICP-MS	Cui <i>et al.</i> , (2015)
Turquia	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se e Zn	ICP-MS	Mercan (2019)
Nigéria	Pb, Cd, Cr e Ni	EAA-Ch	Adie, Oyebade e Atanda, (2020)

Fonte: Própria autora.

Na Tabela 3 pode-se perceber que existe uma predominância para a análise dos metais Cd e Pb, devido a sua toxicidade e também ao uso majoritário de técnicas instrumentais envolvendo absorção e emissão de energia.

### 3.3.1 Técnicas de análise para a determinação de metais

A quantificação de metais em bijuterias pode ser realizada por diferentes tipos de técnicas, desde que apresente sensibilidade e a capacidade para a determinação, já que trata-se de peças constituídas por ligas metálicas (DA COL, 2014).

Entre as técnicas comumente empregadas destaca-se as técnicas espectrométricas de absorção, emissão ou fluorescência atômica, fluorescência de Raios-X, entre outras.

Estudos na literatura apontam como uma das técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de metais em bijuterias, a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (EAA-Ch), considerada de baixo custo, efetiva e de fácil operação, quando comparada com outras técnicas, como Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES), Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), e Fluorescência de Raios-X (FRX).

A Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) é uma técnica que utiliza o princípio de que átomos livres no estado gasoso (atomizados) são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte (BORGES *et al.*, 2005). É uma das mais utilizadas na determinação de elementos na faixa de concentração da ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  até  $\mu\text{g L}^{-1}$ , que estão presentes em uma variedade de amostras no estado líquido ou sólido ou em suspensão (WELZ; SPERLING, 1999). A EAA-Ch e EAA-FG permitem a determinação de cerca de 60 a 70 elementos químicos, no entanto a limitação está na natureza monoelementar, ou seja, apenas um analito é quantificado por análise, pois necessita de uma lâmpada diferente para cada elemento (SKOOG *et al.*, 2014). A EAA-Ch apresenta desvantagens como a baixa sensibilidade ( $\text{mg L}^{-1}$ ), limite de detecção elevado e requer um maior volume de amostra (SAINT'PIERRE, 2004). Quando comparado com a EAA-Ch, a EAA-FG possui alta sensibilidade, baixo custo operacional, utiliza menor quantidade de amostra, e a presença de interferências mais severas (BAKIRDERE *et al.*, 2013).

A técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, no entanto apresenta limites de detecção um pouco elevados para amostras sólidas (FILHO, 1999).

As técnicas utilizando plasma acoplado indutivamente (ICP) vem sendo muito utilizadas para a determinação de metais, como a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado

Indutivamente (ICP-MS) e a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES).

O ICP-MS é amplamente difundido na determinação de elementos traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{mg L}^{-1}$ ), apresentando como principal vantagem a possibilidade de análise multielementar sequencial rápida, ampla faixa linear de trabalho e alta sensibilidade, onde as etapas da análise incluem resumidamente: a introdução da amostra na fonte de íons, geração de íons a partir dos compostos da amostra, separação destes íons de acordo com a sua razão massa carga ( $m/z$ ) através de um analisador de massa e a posterior detecção destes íons em um espectrômetro de massas (GHISI, 2011); (BECKER, 2007) com determinações de metais em concentrações ainda mais baixas que a EAA-FG e ICP OES (SPELLMEIER, 2012). Além das técnicas espectroscópicas para a análise de metais, outras técnicas tem sido exploradas na literatura como as voltamétricas e a de FRX. Ferreira (2016) comparou o uso da técnica de voltametria de pulso diferencial com a técnica de EAA-Ch na determinação de metais em bijuterias; (Da Col, 2013) analisou o teor de Ni em joias, bijuterias e piercings utilizando a técnica de FRX visando a caracterização elementar das amostras.

A escolha do melhor método depende de vários fatores, dentre eles do tipo de amostra, da concentração do analito, do número de elementos a serem analisados, do tipo de preparo da amostra e do tempo envolvido durante a determinação., ou seja, cada técnica apresenta vantagens e limitações que podem definir a escolha da técnica a ser utilizada (BARIN, 2007).

A técnica utilizada neste estudo para a quantificação dos metais nas amostras é o ICP OES, que será melhor caracterizada a seguir.

### 3.3.1.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)

A ICP OES é uma técnica multielementar utilizada para a análise de diversos tipos de amostras, como ambientais, biológicas, geológicas, metalúrgicas, entre outras, devido a sua ampla faixa linear, além da determinação simultânea de diferentes elementos químicos (MENEGÁRIO; GINÉ, 1998; NOLTE, 2003; HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

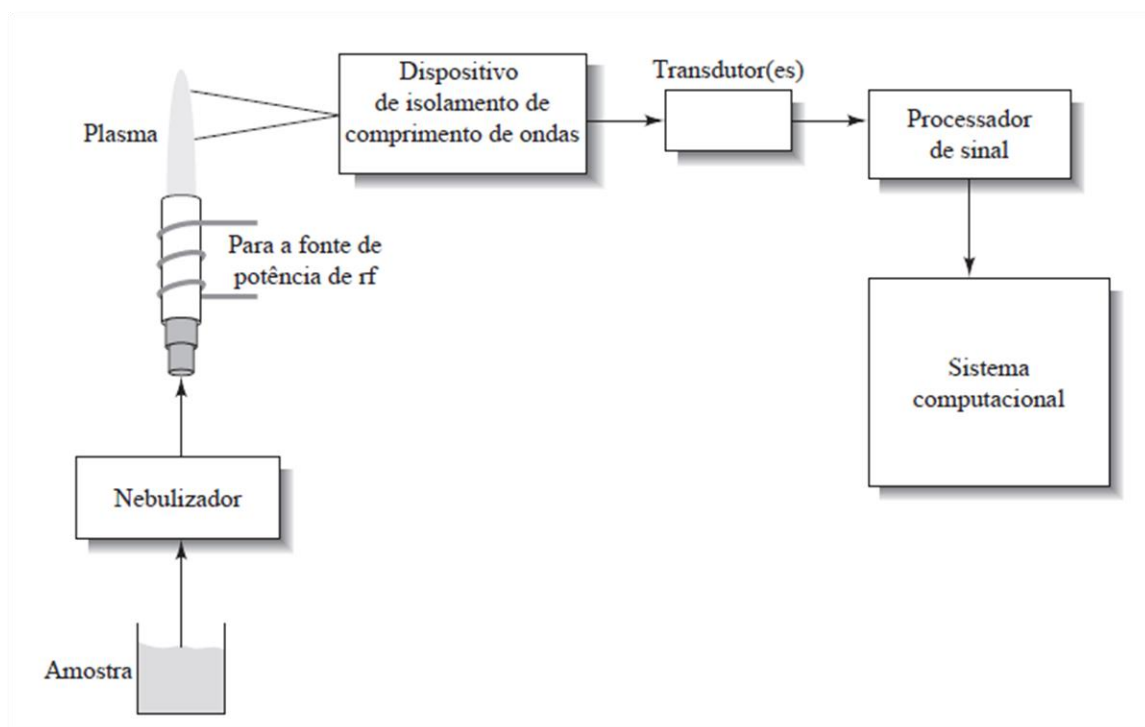
É considerada uma ferramenta poderosa para a determinação de muitos elementos em uma variedade de matrizes em amostras diferentes. As amostras líquidas são injetadas em um plasma de argônio induzido por radiofrequência (RF), com o auxílio de um nebulizador. A névoa da amostra que atinge o plasma é rapidamente seca, vaporizada e energizada através de excitação a alta temperatura, e a emissão atômica que emana do plasma pode ser vista em configuração axial ou radial, direcionada com uma lente ou espelho em uma fenda de entrada

com a seleção de comprimento de onda característica do elemento a ser analisado (HOU *et al.*, 2016).

O equipamento é composto basicamente por: gerador de radiofrequência; sistema para introdução de amostra; tocha; sistema de gás argônio; sistema óptico para o processamento do sinal analítico; computador para o controle e aquisição dos dados (BOSS; FREDEEN, 1997; BOUMANS, 1987).

Na Figura 1 é apresentado um esquema com os componentes básicos do ICP OES.

**Figura 1** - Diagrama de blocos com os componentes do ICP OES.



Fonte: Skoog *et al.* (2014).

O gerador de radiofrequência (RF) é um dispositivo elétrico empregado como fonte de potência, que tem a função de formar e estabilizar o plasma. A amostra é convertida em um fino aerossol na câmara de nebulização, sendo que as partículas maiores são descartadas e as menores seguem até o plasma com o auxílio do gás argônio (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). O plasma, formado por íons argônio positivamente carregados, é mantido pelo gerador de radiofrequência e possui energia suficiente para atomizar, ionizar e excitar a maioria dos elementos (NOLTE, 2003).

O plasma é uma mistura gasosa eletricamente condutora que contém significativa concentração de cátions e elétrons, onde os íons argônio e elétrons são as principais espécies condutoras, embora cátions da amostra também estejam presentes em pequena quantidade. Os íons argônio, uma vez formados no plasma, podem absorver energia suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura em um nível onde uma ionização adicional mantém o plasma estabilizado, podendo alcançar temperaturas de 8.000 à 10.000 K (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A tocha é um dispositivo de quartzo onde se forma o plasma, ela é formada por três tubos concêntricos no qual passa um fluxo de gás argônio, sendo este um gás parcialmente ionizado constituído por elétrons, íons e partículas neutras.

A parte superior da tocha é circundada por uma bobina de indução resfriada com água, governada por um gerador de radiofrequência de frequência de 27 ou 40 MHz. A ionização do argônio que flui na tocha é iniciada por uma centelha de bobina Tesla, onde campos elétrico e magnético são formados e interagem entre si, fazendo com que os íons de argônio e os elétrons, se colidam até atingirem um equilíbrio dinâmico para a estabilização do plasma (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Com gás argônio fluindo através da tocha, uma faísca de uma bobina de Tesla é usada para produzir elétrons e íons no gás argônio dentro da região da bobina de carga. Esses íons e elétrons são então acelerados pelo campo magnético e colidem com outros átomos de argônio, causando ionização adicional uma maneira de reação em cadeia. Esse processo continua até um branco muito intenso, brilhante, em forma de lágrima, de alta temperatura onde o plasma é formado (HOU *et al.*, 2016).

Ao atingir o campo magnético, os elétrons e íons no gás condutivo são forçados a seguir percursos anulares e aleatórios dentro da tocha, havendo um grande número de choques e aquecimento por colisões entre as espécies existentes. Os átomos de argônio neutros que são continuamente introduzidos no plasma sofrem colisões com as partículas carregadas que se movem no plasma, aumentando suas temperaturas. Ocorre também transferência de energia entre as espécies presentes, ionizando o Ar (gás argônio) e assegurando assim a continuidade do plasma. O aquecimento gerado nessas colisões pode elevar a temperatura do plasma a 10.000 K, o que garante a completa atomização e/ou ionização da maioria dos elementos presentes (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Inicialmente, a solução da amostra é bombeada para o nebulizador, onde a mesma é convertida em um fino aerossol (gotículas dispersas em gás) cujas partículas são separadas por uma câmara de nebulização. No transporte, o aerossol participará de uma série de eventos físicos como dessolvatação a fim de remover o solvente da amostra, sendo a vaporização das

partículas sólidas a próxima etapa envolvida no processo. Ocorre também a dissociação dos compostos em átomos livres em uma região do plasma onde o elemento M, no estado fundamental está apto para absorver radiação de determinado comprimento de onda. Após o aerossol da amostra ser dessolvado, vaporizado e ocorrer atomização dos elementos, estes podem sofrer excitação ou ionização. No estágio final há a emissão de radiação, a qual é detectada pelo detector do instrumento (PETRY, 2005).

O fluxo do argônio principal é responsável pela manutenção do plasma e proteção das paredes da tocha contra a fusão; o fluxo nebulizador introduz a amostra no plasma e o fluxo auxiliar tem a função de direcionar o aerossol da amostra para dentro do plasma (BOSS; FREDEEN, 1997; BOUMANS, 1987). A técnica de análise ICP OES destaca-se cada vez mais em diversas aplicações nas áreas de análise química de cosméticos, águas, polímeros, metais, medicamentos, ambientais, entre outras, proporcionando resultados de qualidade, com menor consumo de reagentes e diminuição no tempo das análises (análises simultâneas).

### **3.4 Caracterização da superfície das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)**

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao Sistema de Energia Dispersivo (MEV/EDS) consiste na desaceleração total dos elétrons que atingem a amostra, sendo que os sinais que serão úteis para realizar as análises são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados e estes serão captados pelo detector. O equipamento opera com um filamento metálico de tungstênio utilizando uma energia de tensão de aceleração de 15 kV, com ampliações de até 30.000 vezes.

O princípio da técnica consiste na interação entre o feixe de elétrons que incide a superfície da amostra ponto a ponto, por varreduras em linhas sucessivas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007) promovendo a emissão de elétrons retroespalhados e secundários, formando imagens microscópicas em tons de cinza que representam o mapeamento e a contagem desses elétrons emitidos pelo material em análise (DUARTE *et al.*, 2003).

Os elétrons secundários são de baixa energia e fornecem imagens com alta resolução, já as imagens geradas pela emissão dos elétrons retroespalhados, possuem uma resolução menor visto que as regiões abrangem uma área maior na superfície analisada (DUARTE *et al.*, 2003).

A técnica permite a visualização de imagens em tons mais claros (elementos com maior massa atômica) e tons mais escuros (elementos mais leves), e cabe salientar que a interação



entre o feixe de elétrons com a amostra pode resultar em vários efeitos, os quais podem ser utilizados para obter informações referentes a composição da amostra, através da emissão de raios-X de comprimento de onda específicos dos átomos que os emitem, o que ocorre na técnica de EDS (GRIMSTONE, 1980).

O acoplamento do EDS ao MEV possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, identificando assim os elementos químicos presentes, além do mapeamento da sua distribuição gerando mapas composicionais de elementos (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

### **3.5 Validação da metodologia analítica**

O desenvolvimento de um método analítico envolve um processo de avaliação que estime sua eficiência na rotina do laboratório, e este costuma ser denominado de validação (BRITO *et al.*, 2003). Com o objetivo de se verificar a confiabilidade dos resultados obtidos, é realizada a validação do método desenvolvido através de parâmetros como sensibilidade, linearidade, calibração do equipamento, limites de detecção e quantificação entre outros.

#### **3.5.1 Calibração, curvas analíticas e linhas de emissão**

Uma etapa muito importante em todos os procedimentos analíticos é o processo de calibração e padronização, visto que a calibração determina a relação entre a resposta analítica e a concentração do analito, na qual os padrões são preparados para serem utilizados a fim de se estabelecer a função de calibração do instrumento de análise, a qual pode ser obtida através de um gráfico para produzir a curva de calibração ou curva analítica (SKOOG *et al.*, 2014).

A sensibilidade da curva analítica é interpretada como a variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito, isto é, mede a habilidade de um método discriminar entre pequenas diferenças na concentração do analito. Esta é indicada pela inclinação da curva analítica, o coeficiente angular da reta (GINÉ-ROSIAS, 1998).

A determinação de metais por ICP OES requer a calibração e otimização do equipamento e do método antes da análise, sendo necessária a calibração do instrumento, a partir de parâmetros e com a utilização de curvas analíticas, que são criadas para medir a intensidade do sinal de emissão das soluções padrão e do branco em função das concentrações dos analitos, sendo o branco uma solução com ausência dos analitos a serem analisados (SKOOG *et al.*, 2014).

A técnica de análise de ICP OES tem sido amplamente utilizada em análises químicas devido a uma série de vantagens oferecidas, pois além de proporcionar a análise multielementar, alta sensibilidade e precisão, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear, ainda permite escolher linhas de emissão distintas para o mesmo elemento, sendo possível medir em uma amostra, analitos com concentrações bastante diferentes. Vale ressaltar também a alta precisão em determinar uma ampla faixa de concentração, seu caráter multielementar e seu baixo efeito de matriz (GINÉ-ROSIAS, 1998; HILL, 2007).

A radiação emitida em cada comprimento de onda permite identificar o elemento emissor, sendo que a medida da intensidade da radiação está relacionada com a determinação da concentração do(s) elemento(s) presente(s) nas amostras. O conjunto das radiações emitidas por uma espécie ou elemento constitui o seu espectro de emissão, o qual contém os sinais de todas as radiações provocadas pelas transições de energia e apresenta um conjunto de comprimentos de onda denominado linhas de emissão. A intensidade de uma linha de emissão aumenta com o aumento do número de átomos ou íons excitados do elemento (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A maioria das linhas de emissão usadas analiticamente em ICP OES encontram-se na região entre 190 e 450 nm do espectro eletromagnético, entretanto, linhas entre 160 e 190 nm e acima de 450 nm são consideradas importantes. Porém, na região entre 160 e 190 nm, as radiações eletromagnéticas são facilmente absorvidas por componentes do ar, sendo necessário purgar a parte óptica do espectrômetro com gás ( $N_2$  ou Ar), ou remover o ar com um sistema que produz vácuo (BOSS; FREDEEN, 1997).

No entanto, a presença de muitas linhas iônicas e atômicas no espectro de emissão, torna a coincidência de linhas de emissão um sério problema analítico, em que a interferência espectral é uma das principais causas de erros nas medições por ICP OES, que ocorre quando outras espécies presentes apresentam linhas espectrais próximas ou coincidentes com a do elemento a ser determinado. Linhas coincidentes como a do Co (II), em 228,616 nm, e do Ti (II) em 228,618 nm, são exemplos de interferência espectral (PETRY, 2005).

A maioria dos instrumentos modernos oferecem sugestões para comprimentos de onda para cada elemento, e são capazes de monitorar várias linhas simultaneamente para um único elemento a fim de reduzir o potencial de interferência. Existem vários critérios que podem ser utilizados para selecionar as linhas específicas para análise como por exemplo, os comprimentos de onda devem estar acessíveis pelo sistema dispersivo e detector, devem exibir níveis de sinais apropriados para as concentrações dos respectivos elementos na amostra. E

ainda, os comprimentos de onda selecionados devem estar livres de interferências espectrais e quando isso não for possível, as linhas de emissão cujas intensidades podem ser corrigidas em relação às interferências devem ser escolhidas (HOU *et al.*, 2016).

### 3.5.2 Linearidade, Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

O bom desempenho de qualquer técnica analítica depende de dois parâmetros: a qualidade das medidas instrumentais e a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no tratamento dos dados. Uma forma de assegurar a aplicabilidade e o alcance de um método durante as operações de rotina de um laboratório é estabelecendo os limites destes parâmetros por meio da estimativa das figuras de mérito (RIBEIRO; FERREIRA, 2007).

A linearidade se refere à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito. Esse parâmetro pode ser demonstrado pelo coeficiente de determinação da curva analítica (BRITO *et al.*, 2003), e é importante para a determinação da relação entre a resposta instrumental e a concentração do analito (INMETRO, 2010).

O limite de detecção (LD) é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (BRITO *et al.*, 2003). Pode ser determinado mediante o sinal/ruído, o desvio-padrão da resposta e do coeficiente angular e por processos estatísticos. O sinal/ruído pode ser aplicado somente para processos analíticos que exibem linha de base. A determinação da razão sinal/ruído é realizada por meio da comparação dos sinais medidos da amostra com baixas concentrações conhecidas do analito com as do branco, estabelecendo-se a concentração mínima na qual o analito pode ser detectado (BRITO *et al.*, 2003).

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (SILVA *et al.*, 2002).

Para a técnica de ICP OES, os valores de limite de detecção são determinados pela sensibilidade da medição e do nível de ruído (ou estabilidade) do instrumento, visto que os sinais de emissão atômica do ICP são maiores do que as de outras fontes e isso ocorre devido à alta temperatura e o ambiente inerte de argônio que acarreta a uma maior atomização com ionização e excitação eficientes. Existem muitos outros fatores que podem influenciar o LD, como o tipo de nebulizador, o modo de visualização da tocha e a matriz de amostra (THOMPSON; BARNES, 1992; JOHNSON *et al.*, 1997). Geralmente, são encontrados melhores valores de LDs usando um plasma com visualização axial, do que pela visão radial

(BOSS; FREDEEN, 1997). E através da técnica de ICP OES é possível determinar rotineiramente de 35 a 40 elementos, com LDs na ordem de 0,2 a 25  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (PETRY, 2005).

### **3.6 Legislação Brasileira**

O Brasil regulamentou o teor máximo permitido para cádmio e chumbo em bijuterias e joias, por meio da Portaria n.º 43, de 22 de janeiro de 2016 do INMETRO, que proíbe a comercialização de bijuterias contendo concentrações iguais ou superiores a 0,01% de Cd e 0,03% de Pb (BRASIL, 2016).

E como mostrado na revisão bibliográfica, outros metais podem estar presentes neste tipo de material, sendo importante uma fiscalização mais rigorosa no Brasil.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Amostras de bijuterias

As amostras de brincos foram adquiridas em uma única loja de bijuterias no município de Barra do Piraí – RJ, onde as mesmas foram compradas a um preço baixo no comércio local, sem informação da procedência das mesmas. Foram selecionadas amostras nas cores prateada (9 amostras) e dourada (9 amostras), sem redução de tamanho da amostra.

As amostras de bijuterias utilizadas no trabalho (antes de entrar em contato com as soluções) estão apresentadas na Figura 2.

**Figura 2** - Amostras de brincos utilizadas no estudo.



Fonte: Própria autora (2021).

Todas as amostras foram identificadas com um código e pesadas em balança analítica antes da realização do ensaio de lixiviação. O ensaio foi realizado em triplicata, selecionando amostras iguais, considerando o aspecto visual das mesmas.

As amostras de cor prateada foram identificadas em função do pH da solução extratora como: B11, B21 e B31 para pH 3,5; C11, C21 e C31 para pH 5,5; D11, D21 e D31 para pH 7,5. Já as amostras de cor dourada foram identificadas como: B12, B22 e B32 para pH 3,5; C12, C22 e C32 para pH 5,5; D12, D22 e D32 para pH 7,5.

Cabe salientar que foram realizados os respectivos brancos das soluções, para garantir que as soluções extratoras estavam isentas de contaminação por metais.

#### 4.1.1 Caracterização das amostras por MEV/EDS

Para o estudo da morfologia da superfície e verificação da composição química elementar (% em massa) das amostras utilizadas neste trabalho, utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com um detector de Energia Dispersiva (EDS). Através desta técnica, foram realizadas imagens microscópicas dos brincos sem contato com as soluções extratoras e também ao final do ensaio de lixiviação.

As análises das amostras foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), com a utilização de um MEV de bancada da marca HITACHI modelo TM3000 acoplado ao Detector de Energia Dispersiva (EDS) modelo SwiftED3000, com um tempo de aquisição de 60s.

Na Figura 3 é mostrado o microscópio eletrônico de varredura acoplado ao EDS para a realização das análises de superfície das amostras utilizado neste trabalho.

**Figura 3** - Equipamento MEV utilizado no presente estudo.



Fonte: Própria autora (2021).

Neste trabalho, em uma mesma amostra foram analisadas diferentes regiões escolhidas aleatoriamente e em cada região foram realizadas quatro ampliações: 30, 600, 2.000 e 10.000 vezes e escalas de 1 e 2 mm e de 10, 30 e 100  $\mu\text{m}$ . A verificação da composição química % foi realizada por EDS, em diferentes regiões com as ampliações de 600 vezes em 5 pontos ou mais em cada amostra, para verificar a homogeneidade das mesmas.

## 4.2 Materiais e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada e os reagentes utilizados foram de grau analítico. Na Tabela 4 encontram-se os reagentes com suas principais características.

**Tabela 4** - Reagentes e características.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Marca	Características
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	63,01	Vetec	C: 70% e d: 1,51 g mL <sup>-1</sup>
Ácido clorídrico	HCl	36,46	Vetec	C: 37% e d: 1,18 g mL <sup>-1</sup>
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	60,05	Vetec	C: 80% e d: 1,05 g mL <sup>-1</sup>
Hidróxido de sódio	NaOH	39,99	Vetec	C: 97% e d: 2,13 g mL <sup>-1</sup>
Álcool etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	Dinâmica Quím.	C: 96% e d: 0,79 g mL <sup>-1</sup>

Legenda: C: Concentração/pureza; d: densidade

Fonte: Própria autora (2021).

As vidrarias e frascos utilizadas foram descontaminadas previamente em banho ácido contendo HNO<sub>3</sub> 10% v/v em álcool etílico, por no mínimo 48 horas e lavadas com água destilada antes do uso, etapa necessária para evitar a contaminação cruzada por metais.

Para o ajuste de pH das soluções extratoras em 3,5; 5,5 e 7,5 (simulando os valores de pH encontrado em alguns estudos na literatura), foram preparadas soluções diluídas de NaOH e CH<sub>3</sub>COOH (1 mol L<sup>-1</sup>) a partir dos reagentes puros e concentrados, ajustando os valores de pH com soluções de HCl (1 mol L<sup>-1</sup>) em um pHmetro da marca Spencer Scientific, modelo SP 3611.

As vidrarias utilizadas para o preparo das soluções e padrões foram béqueres de 1000 mL, bastão de vidro, espátula, pipetas graduadas (5 e 10 mL), proveta de 10, 50 e 100 mL, balões volumétricos (10, 250, 50, 250 e 1000 mL), micropipetas fixas e de volume variável.

As amostras foram armazenadas em tubos cônicos de 50 mL (previamente descontaminados) e as alíquotas recolhidas após os tempos específicos em tubos cônicos (previamente descontaminados) de 15 mL, para posterior análise.

Para a pesagem das amostras de brinco e do hidróxido de sódio foi utilizada uma balança analítica com 4 casas decimais da marca BEL ENGINEERING, modelo MARK M214A.

#### 4.2.1 Preparo das soluções

*Soluções extratoras:* Para verificar a migração dos metais, foram preparadas três soluções extratoras com valores distintos de pH, 3,5; 5,5 e 7,5 utilizando ácido acético glacial e hidróxido de sódio, e para ajuste dos valores de pH soluções de HCl e NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>).

*Soluções de padrão multielementares:* As soluções de calibração do equipamento foram preparadas a partir da diluição de soluções padrões individuais de cada metal selecionado no estudo (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> da marca Specsol. Foram preparadas soluções padrão multielementares intermediárias de 10 e 100 mg L<sup>-1</sup> para a construção das curvas analíticas.

A Tabela 5 mostra a concentração dos padrões utilizados.

**Tabela 5** - Soluções padrões utilizadas em (mg L<sup>-1</sup>) para o método ICP OES.

<b>Padrão</b>	<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup> ± s)</b>
Cádmio	1005 ± 4
Cobalto	1002 ± 4
Cromo	996 ± 4
Cobre	999 ± 4
Níquel	1000 ± 4
Chumbo	1003 ± 4
Zinco	1002 ± 4

Legenda s: desvio padrão informado pelo fabricante.

Fonte: Própria autora (2021).

#### 4.3 Ensaio de lixiviação de metais

As amostras de brinco (prata e dourado) foram pesadas individualmente e transferidas para tubos cônicos (identificados) contendo 50 mL de cada uma das três soluções extratoras com os respectivos pH, à temperatura ambiente (25 °C), em triplicata, e homogêneas periodicamente.

As amostras ficaram em contato com as soluções durante o período total de 365 dias (1 ano), sendo as alíquotas recolhidas após 15, 30, 60 e 365 dias de contato com as amostras. Após a coleta das alíquotas no tempo total do ensaio, as amostras de brincos foram retiradas das soluções e secas em uma estufa durante duas horas, a temperatura de 120 °C, ao final do



tempo foram retiradas e colocadas no dessecador (contendo sílica) por 24 horas, para resfriarem e serem posteriormente pesadas novamente em balança analítica. Cabe salientar que o planejamento para a retirada das amostras inicialmente seria na aos 60 dias, mas em função da Pandemia da Covid-19 não foi possível, sendo estabelecido o novo período de mais 10 meses de contato.

As soluções extratoras foram então analisadas por ICP OES para quantificar o teor dos elementos Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, selecionados neste estudo.

A Figura 4 mostra as amostras em contato com as soluções durante o ensaio.

**Figura 4** - Amostras de brincos em contato com solução em diferentes pH durante o ensaio de lixiviação.



Fonte: Própria autora (2021).

#### 4.3.1 Avaliação de perda e/ou ganho de massa

Cada amostra de brinco foi pesada previamente em balança analítica antes e após o ensaio de lixiviação de metais, sendo assim foi realizado um ensaio de perda e ganho de massa nas amostras de coloração dourada e prateada em contato com as soluções extratoras com a finalidade de verificar se houve perda ou ganho de massa nas amostras analisadas.

#### 4.3.2 Análise química das soluções extratoras ao longo do tempo - Instrumentação

Neste tópico serão apresentadas as características do ICP OES para a quantificação das soluções extratoras nos tempos de 15, 30, 60 e 365 dias, incluindo o branco das soluções extratoras.

As análises foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica (ICP OES) modelo ICPE 9000 da marca Shimadzu, localizado no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense no campus localizado no bairro Atterrado em Volta Redonda/RJ.

Este equipamento realiza quantificações sequenciais e o plasma possui visão axial. É composto por um espectrômetro Echelle, e após a dispersão, as radiações são direcionadas para o detector do tipo dispositivo de carga acoplada (CCD). O nebulizador utilizado foi do tipo 10UES acoplado a uma câmara de nebulização do tipo ciclone. A Figura 5 mostra o equipamento utilizado neste estudo.

**Figura 5** - Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente.



Fonte: Própria autora (2021).

Para a quantificação de analitos é necessário a definição de alguns parâmetros e neste estudo foram utilizadas as condições do ICP OES conforme pode ser observado na Tabela 6.

**Tabela 6** - Parâmetros instrumentais e características do ICP OES.

<b>Parâmetros instrumentais</b>	<b>Características</b>
Potência de radiofrequência	1,2 kW
Vazão do gás principal	10 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	0,60 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização	0,70 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador	Coaxial
Detector	Dispositivo Acoplado de Carga (CCD)
Vista de observação	Axial

Fonte: Própria autora (2021).

Para a geração do plasma, nebulização do gás e como gás auxiliar foi utilizado o argônio comercial com pureza de 99,9% (White Martins).

Nos tópicos a seguir, serão detalhados a calibração do instrumento, a escolha das linhas de emissão dos metais e ensaios de validação do método.

#### 4.3.2.1 Calibração, curvas analíticas e linhas de emissão

Neste trabalho, os comprimentos de onda (nm) para os elementos foram escolhidos de acordo com a intensidade do sinal e estudos na literatura.

As curvas analíticas para os metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram construídas a partir dos padrões multielementares, com a seleção de sete pontos para a curva incluindo o branco: 0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; e 25,0 mg L<sup>-1</sup>, sendo o branco constituído por uma solução aquosa ácida (HNO<sub>3</sub> 5%).

#### 4.3.2.2 Linearidade, Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Com a finalidade de garantir a confiabilidade dos dados em relação a determinação de metais nas soluções foram calculados os limites de detecção (LD) pela Equação 1:

$$LD = (3 \times s)/a \quad \text{(Equação 1)}$$

e limite de quantificação (LQ) pela equação 2:

$$LQ = (10 \times s)/a \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde, nas equações o “s” é o desvio padrão de dez medidas do branco da curva analítica, e “a” é o coeficiente angular da reta  $y = ax + b$ .

Para cada curva analítica construída, obteve-se uma equação da reta com seus respectivos coeficientes de determinação de Pearson ( $R^2$ ) e coeficientes angulares e lineares da reta.

#### 4.3.2.3 Ensaio de recuperação

O ensaio de recuperação constitui o método mais utilizado para a validação de processos analíticos e está relacionado com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra (BRITO *et al.*, 2003). Esse ensaio deve ser realizado com o objetivo de avaliar os efeitos de matriz que podem afetar as medidas de ICP OES, onde a adição de soluções com a fortificação de concentração conhecida do analito de interesse é seguida pela quantificação do analito adicionado, e pode ser calculado utilizando a Equação 3.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_{\text{amostra fortificada}} - C_{\text{amostra não fortificada}}}{C_{\text{adicionada}}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Segundo Welz e Sperling (1999) o resultado ideal para os processos de recuperação das soluções fortificadas, ao final da metodologia aplicada, deve ser de 100% de recuperação, no entanto são aceitas flutuações de 10% para bons resultados e dentro da faixa de 20% podem ser consideradas variações aceitáveis. Valores elevados de recuperação indicam que um número mínimo de perdas ocorre durante o desenvolvimento da metodologia, caracterizando uma excelente exatidão.

Neste estudo as amostras de soluções extratoras foram fortificadas com uma solução multielementar de 10,00 mg L<sup>-1</sup> de cada analito investigado no estudo e em duplicatas, sendo identificadas como R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> (pH 3,5); R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> (pH 5,5); e R<sub>5</sub> e R<sub>6</sub> (pH 7,5).

#### 4.3.2.4 Quantificação dos metais nos extratos lixiviantes

Nesta etapa foram realizadas as análises das alíquotas retiradas em diferentes pH e tempos. O teor dos metais em estudo foi determinado nas soluções retirando-se alíquotas das amostras após 15, 30, 60 e 365 dias de armazenamento. Para cada analito foi construída uma curva analítica a partir da diluição de padrões de 1000 mg L<sup>-1</sup> dos elementos selecionados no estudo, resultando em padrões multielementares.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

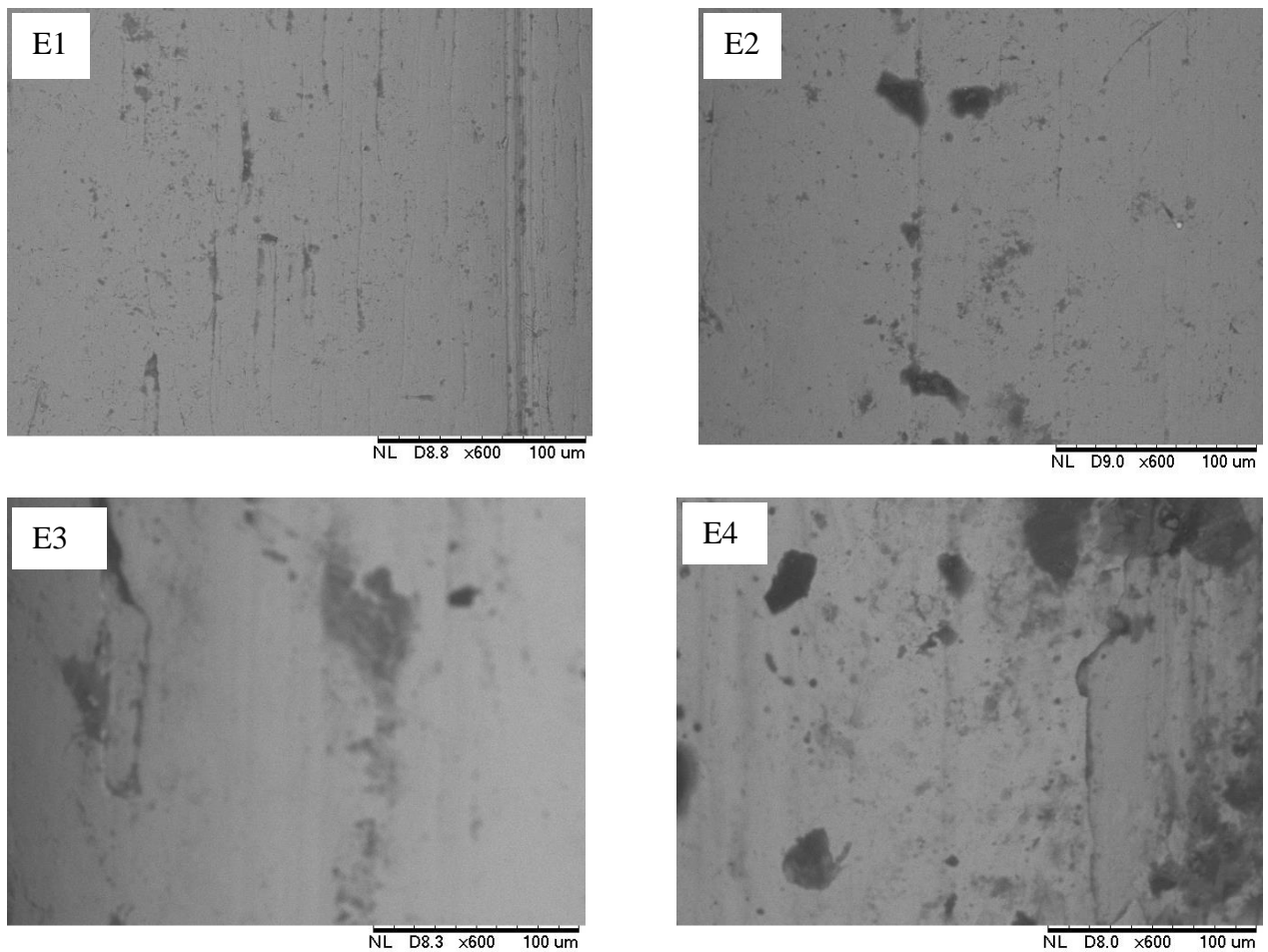
Nos tópicos a seguir são apresentados os resultados obtidos com as diferentes técnicas utilizadas no presente estudo.

### 5.1 Caracterização da superfície das amostras de brincos originais com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS)

Neste tópico serão apresentadas as imagens obtidas no MEV das amostras de brincos que não entraram em contato com as soluções extratoras no ensaio de lixiviação dos metais realizado no presente estudo.

A Figura 6 apresenta as imagens da superfície das amostras de brinco prateada (E1 e E2) e dourada (E3 e E4) em duplicata.

**Figura 6** - Caracterização das amostras no MEV com ampliação de 600 x e 100  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Própria autora (2021).

Na Figura 6 pode-se perceber que as amostras de brincos apresentam imperfeições e defeitos no revestimento da superfície, sendo que nestes locais pode ocorrer a penetração da solução extratora com maior facilidade, favorecendo a lixiviação dos metais do material, conforme observado nos estudos de Costa e colaboradores (1998) e Romaine e colaboradores (2020), evidenciando a não uniformidade das amostras.

Jin e colaboradores (2019) investigaram a corrosão em liga de Cu-Ni durante 2 meses e verificaram que o processo de corrosão da liga prosseguiu devido à redução da resistência do filme passivo produzido decorrente das estruturas da liga serem bastante porosas e heterogêneas, o que levou à uma corrosão localizada na mesma.

No estudo de Gil e colaboradores (1999) foi descoberto que uma maior quantidade de íons foram liberados de ligas contendo Ni-Cr do que em ligas de ouro-prata e paládio devido às microestruturas das ligas de Ni-Cr não serem monofásicas e, portanto, não apresentarem homogeneidade química em toda a sua estrutura, o que torna suas propriedades de corrosão maiores do que as de outras ligas.

Como trata-se de materiais de baixo custo, estes defeitos podem ser ocasionados durante o processo de fabricação do material, na etapa de revestimento ou banho e em função da presença de impurezas na formação da liga (RICK, 2006), podendo ser evidenciado na análise da composição química presente nas amostras pelo EDS, conforme será abordado nos tópicos a seguir.

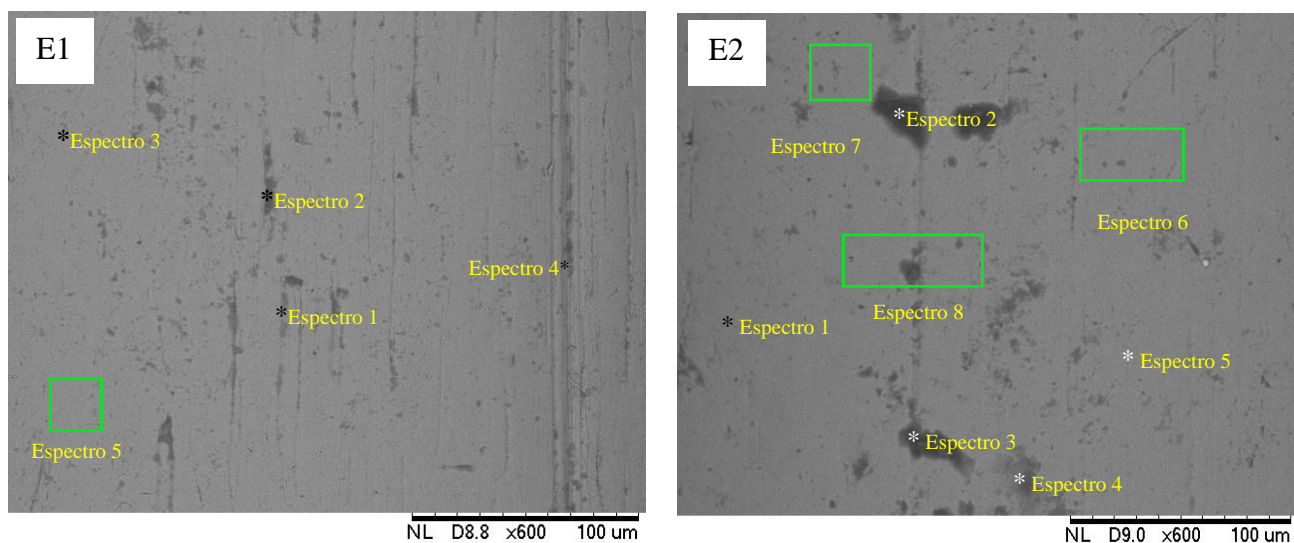
## **5.2 Determinação semi-quantitativa dos elementos**

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na análise no EDS referente à composição química dos elementos presentes nas amostras sem contato com as soluções extratoras e nas amostras que entraram em contato com as soluções em seus respectivos pH após o ensaio de lixiviação de metais.

### **5.2.1 Determinação semi-quantitativa dos elementos nas amostras originais de brincos**

A composição química (% massa) foi determinada nas amostras que não foram colocadas em contato com as soluções extratoras. As amostras foram caracterizadas em duplicata, com a realização de 5 espectros na amostra E1 e 8 espectros na amostra E2, em diferentes pontos e regiões, para verificar além da composição química a homogeneidade das amostras, conforme pode ser observado na Figura 7.

**Figura 7** – Caracterização química MEV/EDS para as amostras prateadas.



Fonte: Adaptado pela autora (2021).

Pode-se perceber na Figura 7 que os espectros foram produzidos em diferentes regiões do brinco para calcular a média da composição química das amostras, sendo selecionadas regiões mais uniformes, com aparentes falhas e com tonalidades diferentes. Os resultados da composição química média para as amostras prateadas são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Composição química média (%) das amostras prateadas sem contato com as soluções extratoras.

Metal	% em massa		
	Amostra E1	Amostra E2	Média ± s
Alumínio	0,39	0,25	0,32±0,16
Carbono	22,83	26,14	24,49±2,34
Cobre	1,84	1,92	1,87±0,08
Cromo	8,68	8,53	8,60±0,11
Ferro	48,18	42,37	45,28±4,12
Manganês	9,98	7,30	8,64±1,90
Níquel	1,08	0,62	0,85±0,32
Oxigênio	10,49	10,74	10,62±0,18

Legenda: s: desvio padrão

Fonte: Própria autora (2021).



Apesar das amostras serem de baixo custo e apresentarem falhas e defeitos na superfície, pode-se perceber na Tabela 7 que a composição química entre as amostras é muito semelhante, de acordo com o desvio padrão apresentado para os diferentes elementos, exceto para o alumínio que foi encontrado em apenas 1 ponto de medida gerando certa incerteza quanto o seu teor na liga.

Na Tabela 7 também se observa que as amostras caracterizadas apresentaram diferentes elementos químicos na sua composição, onde o oxigênio é sugerido pela presença do elemento químico na coluna do MEV por ocasião da aplicação do baixo vácuo (15 kV) (PAISANI *et al.*, 2014) uma vez que as amostras não estavam expostas à oxidação.

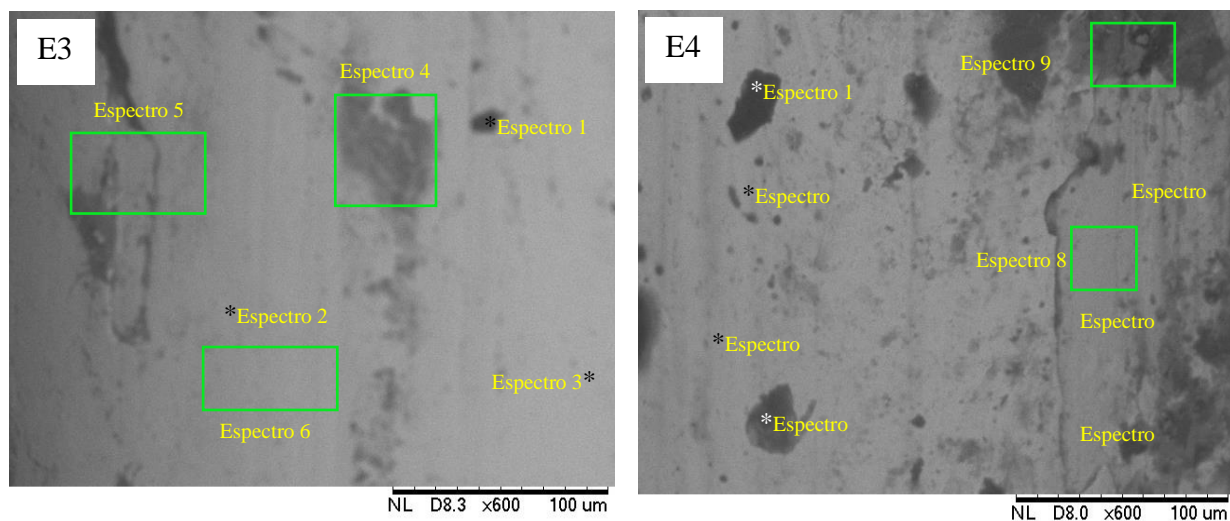
O elevado teor de carbono na amostra pode estar relacionado com a presença do elemento na composição da amostra, assim como pela detecção da fita condutora, utilizada no recobrimento, uma vez que a aceleração de 15 keV produz informações de superfície da amostra (PAISANI *et al.*, 2014), impossibilitando afirmar o teor de C que constitui somente a amostra.

Para a classificação da liga utilizada no material, os estudos de Spíndola (2006) citam como principais ligas para bijuterias o latão composto por cobre e zinco (em diferentes proporções), o zamac composto por zinco, alumínio, magnésio e cobre, e até mesmo ligas específicas, diferente do que foi apresentado na Tabela 7.

Diante disso, buscou-se uma classificação condizente com a composição química apresentada, e chegou-se a uma conclusão parcial que o material poderia ser classificado como um aço inoxidável ferrítico, devido ao elevado teor de ferro e com cerca de 9% a 11% de cromo (CALLISTER; RETHWISCH, 2012) e outros elementos de liga. Embora haja pouca ou nenhuma adição de níquel em aços inoxidáveis ferríticos (CASTRO, 2005), o elemento foi detectado, uma vez que as amostras são de baixo custo e geralmente não apresentam controle de qualidade na produção. Sendo assim, o ideal seria a realização da digestão total das mesmas para a quantificação de todos os elementos presentes, para assim poder afirmar com exatidão a classificação correta do material, o que não foi possível neste estudo, gerando dúvidas quanto à sua classificação.

Assim como para as amostras prateadas, as amostras douradas foram caracterizadas em duplicata, com a realização de 6 espectros para a amostra E3 e 9 espectros para a amostra E4, com a seleção de diferentes pontos e regiões, conforme pode ser observado na Figura 8.

**Figura 8** – Caracterização química MEV/EDS para as amostras douradas.



Fonte: Adaptado pelo autor (2021).

Na Figura 8 pode-se perceber que as amostras apresentam diferenças significativas na superfície, sendo necessária a realização de vários espectros para o cálculo da composição química média (%) das amostras. As médias dos resultados para as amostras douradas são apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8** – Composição química média (%) das amostras douradas sem contato com as soluções extratoras.

Metal	% em massa		
	Amostra E3	Amostra E4	Média ± s
Alumínio	0,19	0,17	0,18±0,01
Carbono	19,29	27,78	23,54±6,00
Cobre	57,37	43,10	50,24±10,09
Cromo	0,35	0,42	0,39±0,05
Estanho	3,43	1,39	2,41±1,44
Ferro	1,39	3,67	2,53±1,61
Magnésio	n.d.	0,98	0,98
Manganês	n.d.	0,95	0,95
Níquel	5,08	13,99	9,34±6,30
Oxigênio	6,56	7,20	6,88±0,45
Zinco	5,73	4,38	5,06±0,95

Legenda: s: desvio padrão

Fonte: Própria autora (2021).

Com a Tabela 8 pode-se perceber que as amostras selecionadas para a caracterização apresentaram diferenças significativas no teor de alguns elementos como cobre, estanho, ferro e níquel conforme pode ser observado pelo desvio padrão entre as amostras, mostrando que apesar da aparência visual entre as amostras ser igual, as mesmas apresentam composição química diferente, evidenciando a não uniformidade das ligas em função do ponto de amostragem. Fato este esperado em função da falta de controle de qualidade na produção de ligas de baixo custo (ADIE; OYEBADE; ATANDA, 2020).

Assim como nas amostras prateadas, o teor de C foi elevado provavelmente em função da fita condutora (PAISANI, *et al.*, 2014) dificultando assim a afirmação do teor de C nas amostras, e ainda cabe salientar que a digestão total das amostras seria a forma mais eficaz para determinar a composição química de forma quantitativa.

A classificação do material tende a indicar o uso do latão, devido a presença de zinco e cobre com a adição de outros elementos de liga, uma vez que a concentração de zinco no latão pode variar de 5 a 50%, segundo Salem (2000) e também por ser uma liga muito utilizada em bijuterias (TESTA, 2012).

A presença do níquel e estanho possivelmente deve-se ao banho dourado das bijuterias (LOCALI, 2011), já o teor de cromo reduzido, quando comparado às amostras prateadas, pode explicar o aumento na taxa de migração dos metais presentes durante os ensaios de lixiviação, visto que este metal tem a finalidade de aumentar a resistência à corrosão de ligas metálicas (SOUZA, 2012). Apesar destes indícios, em função da falta de dados mais abrangentes da composição total das amostras, visto que se trata de uma análise semi-quantitativa, não se pode afirmar com certeza a classificação da liga dos brincos dourados.

Como o foco deste estudo é a lixiviação dos metais em função da toxicidade que ocasionam, os resultados serão discutidos de forma genérica enfatizando os aspectos químicos.

### **5.3 Variação da massa após os ensaios de lixiviação**

A variação de massa é um parâmetro muito importante em ensaios de lixiviação, uma vez que pode indicar a corrosão ou oxidação do material metálico com a perda de massa (GENTIL, 2011; BRETT; BRETT, 1993). Outra situação que pode ocorrer é o ganho de massa, com a conversão de espécies em um composto insolúvel nas camadas superficiais do metal em contato com um líquido (BRETT; BRETT, 1993) ou ainda, segundo Costa e colaboradores (1998) na formação de substâncias aderentes na superfície metálica. Sendo que as amostras

podem sofrer corrosão e formar substâncias na superfície simultaneamente, prevalecendo o ganho ou perda de massa em função das características do material metálico.

Para que ocorra a corrosão do metal, uma reação de oxidação (geralmente uma dissolução do metal ou formação de óxido) e uma reação de redução, dita catódica (redução do hidrogênio ou do oxigênio principalmente) devem ocorrer simultaneamente. Assim, para tornar possível a corrosão eletroquímica de um determinado metal é necessária a presença de um meio oxidante, que possa ser reduzido, no qual os elétrons produzidos pela reação anódica devem ser consumidos na mesma proporção pela reação catódica. Quando uma espécie metálica é imersa em um meio corrosivo, ambos os processos, redução e oxidação, ocorrem em sua superfície, onde o metal que se oxida, sofre corrosão e a outra espécie é reduzida (FERREIRA, 2005).

Segundo Gentil (2011), alguns metais e ligas (alumínio, chumbo, aço inoxidável, titânio, ferro e cromo) tendem a formar uma película fina e aderente de óxido ou outro composto insolúvel nas suas superfícies. Esse fenômeno é chamado de passivação e ela faz com que os materiais funcionem como áreas catódicas e isso confere a eles uma maior resistência à corrosão na liga.

Existem diferentes tipos de reações catódicas que normalmente estão presentes na corrosão metálica, e entre elas encontra-se a redução do hidrogênio, a qual se apresenta como a reação catódica mais frequente em meios ácidos, conforme pode ser visto na Equação 4 (CRUZ, 2010).



Gentil (2011) ainda cita que, em soluções ácidas, o oxigênio participa de reações catódicas com os íons  $\text{H}^+$ , formando água (Equação 5).



Já em soluções neutras e alcalinas, o oxigênio participa de reações catódicas com formação de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) (Equação 6).



O oxigênio pode também se comportar como um fator de controle nos processos corrosivos, podendo intensificar a corrosão (pois reage com o hidrogênio do catodo, anulando

o efeito polarizador da sua formação na superfície do metal) ou minimizá-la, uma vez que alguns metais, depois de oxidados, acabam sendo protegidos pela camada passiva de óxido formado, como, por exemplo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (MEDEIROS, 2019).

Vale ressaltar que a proteção da camada passiva de óxido será dependente da temperatura, presença de íons halogenetos, visto que esses íons possuem a capacidade de destruir ou impedir a formação dessa camada, penetrando através de poros ou falhas na rede cristalina da película passivadora, aumentando sua permeabilidade e condutividade iônica, ocasionando um ataque anódico, onde o íon é adsorvido na interface óxido-solução, resultando em fraturas na película (WANG *et al.*, 2015).

Segundo Heakal, Fouda e Radwan (2011), o íon cloreto possui natureza corrosiva muito agressiva devido ao seu pequeno raio iônico, que permite uma maior difusão entre as camadas formadas na superfície metálica.

Neste estudo o pH das soluções extratoras foi ajustado com a adição de HCl diluído, então possivelmente houve a presença de íons  $\text{Cl}^-$  no meio, o que pode ter favorecido o processo de corrosão nas amostras e a consequente liberação dos metais para as soluções.

Como as amostras foram expostas a diferentes soluções variando o pH e o tempo de contato, ao final do ensaio foi possível verificar se houve ganho ou perda de massa das amostras, através da pesagem e a partir das confirmações com as análises realizadas no MEV.

A variação foi verificada com a pesagem das amostras antes e ao final do ensaio de lixiviação, em balança analítica de alta precisão e exatidão, até a estabilização da massa, ou seja, pela repetição da mesma massa nas diferentes pesagens sucessivas de cada amostra.

Na Tabela 9 encontram-se os valores obtidos das pesagens das amostras de cor prateada, bem como, a variação de massa encontrada.

**Tabela 9** - Ensaio de perda ou ganho de massa antes e após o ensaio de migração de 365 dias – amostras prateadas.

Amostra	pH	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Diferença (mg)
B11	3,5	43,0	44,9	+ 1,9
B21		50,2	51,4	+ 1,2
B31		50,7	52,1	+ 1,4
C11	5,5	51,2	52,3	+ 1,1
C21		50,7	52,3	+ 1,6
C31		52,1	53,1	+ 1,0
D11	7,5	51,5	51,9	+0,4
D21		51,3	52,1	+ 0,8
D31		50,7	51,3	+ 0,6

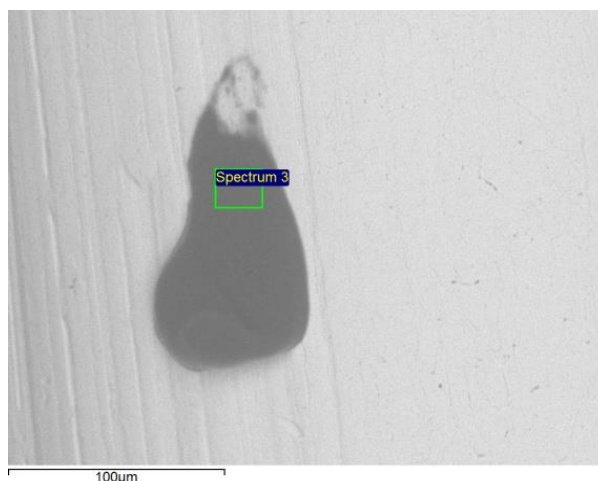
Fonte: Própria autora (2021).

De acordo com a Tabela 9, pode-se observar que houve ganho de massa para todas as amostras após o ensaio de lixiviação, variando de 0,4 a 1,9 mg, levando em consideração o erro da balança.

Estes resultados podem ser justificados em função do elevado teor de ferro nas amostras, uma vez que o ferro pode se oxidar a  $Fe^{3+}$  envolvendo uma variedade de espécies intermediárias parcialmente oxidadas, que são difíceis de caracterizar ou prever (MORGAN; LAHA, 2007) e ainda segundo Guimarães (2005) dependendo do pH do meio, podem ser formadas diferentes espécies na superfície metálica como:  $Fe(OH)^+$ ,  $[Fe(OH)_3]^-$ ,  $[Fe(OH)_4]^{2+}$ ,  $[Fe(OH)_2]^+$ ,  $[Fe(OH)_4]^-$ ,  $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$  e  $[Fe_3(OH)_4]^{5+}$ . Outro fator importante é o tempo de contato, pois segundo Silva e colaboradores (2015) as espécies de ferro ( $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) lixiviadas podem formar a ferrugem ( $Fe(OH)_2$  ou  $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$ ) em períodos prolongados de imersão, fato que ocorreu neste estudo já que as amostras ficaram imersas nas soluções durante 1 ano, sendo observada portanto, a presença de ferrugem no momento da pesagem das amostras.

Na Figura 9 é exemplificada com a amostra C21 (pH 5,5) caracterizada no MEV/EDS, a formação de uma substância aderente na superfície do brinco (destacado em verde) apresentando 69% de C; 19% de O; 9% de Fe; 3,2% de Cr e Mn evidenciando o ganho de massa e a possível formação da ferrugem em função do contato com o meio aquoso. Como o Fe não foi investigado neste estudo, o mesmo não foi quantificado por ICP OES nas soluções dificultando conclusões mais precisas sobre a lixiviação deste elemento.

**Figura 9** - Amostra em contato com solução extratora caracterizada pelo MEV – ampliação de 600 x após o ensaio de migração.



Fonte: Própria autora (2021).

Ainda segundo Merçon, Guimarães, Mainer (2004) quando os metais são colocados em contato com soluções aquosas pode ocorrer a corrosão química, formando produtos de corrosão sobre a superfície do material, ocasionado o aumento da massa do material, corroborando com os estudos de Costa e colaboradores (1998), onde pode-se perceber a formação de aderentes na superfície do metal ocasionando o aumento de massa. Estes resultados estão de acordo com os obtidos na análise por ICP OES, visto que para as amostras prateadas houve a migração de pequenas quantidades de cobre ao longo do tempo de ensaio, ocorrendo uma corrosão pouco significativa do material.

Em relação às amostras douradas observa-se dois comportamentos diferentes com a perda e ganho de massa em função do pH, conforme apresentado na Tabela 10.

**Tabela 10** - Ensaio de perda ou ganho de massa antes e após o ensaio de migração de 365 dias – amostras douradas.

Amostra	pH	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Diferença (mg)
B12		157,4	126,0	- 31,4
B22	3,5	159,8	128,5	- 31,3
B32		155,3	119,0	- 36,3
C12		156,1	154,7	- 1,4
C22	5,5	158,3	147,7	- 10,6
C32		155,3	147,6	- 7,7
D12		156,3	157,6	+ 1,3
D22	7,5	158,6	161,4	+ 2,8
D32		156,1	159,2	+ 3,1

Fonte: Própria autora (2021).

De acordo com a Tabela 10, pode-se perceber que as amostras em contato com as soluções de pH 3,5 e 5,5 apresentaram perda de massa nas amostras em contato com a solução. Como nas amostras douradas o teor de ferro encontrado é baixo, cerca de 2,53%, não se espera a formação de compostos intermediários de ferro na superfície das amostras em grande quantidade, o que poderia contribuir com o ganho de massa, visto que esse aumento é devido à ferrugem que se forma, principalmente na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (MAIA *et al.*, 2015).

Segundo Maia e colaboradores (2015) dependendo do tipo de liga metálica utilizada, em pH mais ácidos pode ocorrer a corrosão do material metálico, liberando os metais para as soluções extratoras e, ainda, segundo Gentil (2011) a corrosão em superfícies metálicas é causada pelo ataque químico ou eletroquímico do meio associados ou não a esforços mecânicos resultando em perda de material. Nos estudos de Jiglestsova e colaboradores (2000) é afirmado que a taxa de corrosão no início do processo está relacionada com a dissolução predominante em regiões de defeitos na superfície do metal, o que é observado nas Figura 6 (amostras E3 e E4), que apresentaram grande quantidade de defeitos e falhas das amostras quando caracterizadas no MEV, sendo que a presença de inclusões pode ocasionar a corrosão do material de forma efetiva (SHABALOVSKAYA; ANDEREGG; VAN HUMBEECK, 2008).

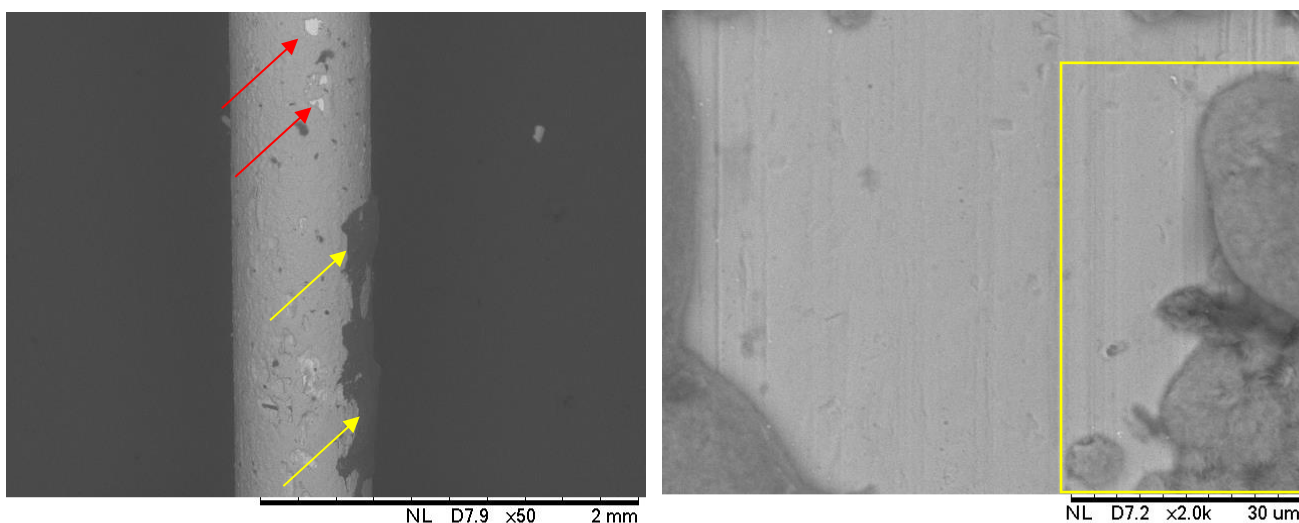
Com base em alguns estudos é possível afirmar que a estrutura do filme passivo formado no aço inoxidável apresenta heterogeneidades e estrutura defeituosa, facilitando o ataque de corrosão localizada nessas condições (MARCUS; MAURICE; STREHLOW, 2008; RYAN *et al.*, 2003; WIJESINGHE; BLACKWOOD, 2007).



De acordo com Virtanen e colaboradores (2008), o comportamento de corrosão é influenciado por uma ampla variedade de fatores, incluindo o próprio material (composição química, microestrutura, condições de superfície), e aspectos físico-químicos como (pH do meio aquoso, temperatura, teor de O<sub>2</sub> dissolvido e tempo de exposição ao meio) e algumas mudanças nessas variáveis podem ter uma influência sobre o modo e a taxa de liberação de íons dos metais.

Já nas amostras (D12, D22 e D32) que entraram em contato com a solução de pH 7,5 apresentaram um ganho de massa, que pode ter ocorrido devido a formação de substâncias aderentes na superfície do brinco como óxidos e hidróxidos, corroborando com os estudos de Costa e colaboradores (1998) e Merçon, Guimarães, Mainer (2004), conforme pode ser observado na amostra D12 em pH 7,5, através na Figura 10, que apesar de evidente pontos de corrosão no material (destaque em vermelho) sendo quantificado por ICP OES, existe a formação de um sólido na superfície (destaque em amarelo).

**Figura 10** - Formação de substâncias aderentes na superfície da amostra e corrosão do brinco.



Fonte: Adaptado pela própria autora (2021)

Pode-se perceber na Figura 10 que as amostras possivelmente formaram óxidos metálicos na superfície nos pontos destacados, confirmado pela presença de alto teor de oxigênio (cerca de 22%) observado na caracterização por MEV/EDS e em contrapartida ocorreu a corrosão do material, evidenciado pela alteração da composição química quando comparado com a amostra original. Estes resultados corroboram com os obtidos por ICP OES, uma vez

que a quantidade de metais lixiviados das amostras foi relativamente menor no pH 7,5, quando comparado com a lixiviação no pH 3,5 e 5,5.

Neste pH (7,5) pode ocorrer também a formação de filmes metálicos finos passivados, que quando presentes minimizam a corrosão do material, impedindo que o metal seja lixiviado para a solução, isto pode ser corroborado no estudo de Kovacevic e colaboradores (2012), visto que os autores verificaram a liberação de metais em implantes metálicos contendo aço inoxidável em sua composição e os resultados mostraram que a corrosão e a dissolução diminui à medida que o pH aumenta, indicando a formação de uma camada passiva mais protetora em um pH mais alto. Ainda neste estudo, para todos os metais analisados, as concentrações de íons liberados são maiores em pH mais baixo, confirmando que o grau de dissolução para a solução é maior em um ambiente mais ácido, e que a concentração de metais aumenta conforme prolonga-se tempo de contato com as amostras em solução.

De acordo com Hanawa (2004), o filme de óxido de superfície nos materiais repete um processo de dissolução parcial e reprecipitação em solução aquosa e se a taxa de dissolução é maior do que a taxa de reprecipitação, os íons metálicos são gradualmente liberados. E ainda, quando o filme de óxido da superfície é rompido, a liberação do íon metálico continua e a corrosão prossegue, a menos que o filme seja regenerado. Portanto, de acordo com o autor, a quantidade de íon metálico liberada depende do tempo de regeneração do filme, visto que esta regeneração depende da quantidade de oxigênio dissolvido no meio.

A alta resistência aos processos de transferência de carga foi observada pelos filmes formados na exposição a um eletrólito com o aumento do nível de pH no estudo de Lhodi, Deen e Haider (2018). Neste estudo, os autores verificaram que com o aumento do pH, foi formado um filme passivo espesso e resistivo na liga Fe – Cr, contendo uma camada externa de óxido de ferro que é mais estável em soluções alcalinas. Por outro lado, segundo algumas pesquisas na literatura, a estabilidade do filme de óxido de cromo é muito maior do que a do óxido de ferro em meios ácidos (CARMEZIM *et al.*, 2005).

Ao compararmos os dois tipos de amostras, prateadas e douradas, elas apresentaram um comportamento diferente em função da composição química. Destacando a presença de alto teor de Fe nas amostras prateadas com a formação de compostos intermediários de ferro, as amostras prateadas possuíam um maior teor de Cr, utilizado como elemento de liga que aumenta a resistência à corrosão e oxidação (SOUZA, 2012), evidenciado pela baixa lixiviação do cobre. Isto pode ser confirmado, visto que para aços inoxidáveis, geralmente a camada externa do filme passivo é composta de óxido de ferro e a camada interna é composta de óxido de cromo

e isso ocorre devido à sua menor mobilidade, resultante da difusão reduzida do cromo em relação ao ferro (LORANG, *et al.*, 1994; FREIRE *et al.*, 2010).

A natureza e o crescimento do filme passivo formado no aço inoxidável são controlados pela composição química da liga e sua estabilidade depende do pH do meio aquoso (CARMEZIM, *et al.*, 2002; FATTAH-ALHOSSEINI *et al.*, 2010). Portanto, é esperado que um filme de óxido enriquecido com Cr se forme na superfície do metal quando esta é exposta a este tipo de meio (MAURICE; YANG; MARCUS, 1996; KELLER, STREHBLow, 2004).

Outro fator relevante foi que as amostras douradas apresentam em sua composição o zinco (cerca de 5%), que segundo Wilcox e Gabe (1993) este metal é considerado metal de sacrifício, uma vez que oxida primeiro, podendo formar óxidos na superfície do material, minimizando a corrosão, sendo provavelmente evidenciado na caracterização das amostras pelo MEV/EDS.

Nos tópicos a seguir será abordada a quantificação dos metais presentes nas soluções extratoras do estudo analisadas pelo ICP OES.

#### **5.4 Análise química das soluções extratoras ao longo do tempo**

As alíquotas das soluções extratoras (retiradas periodicamente), foram analisadas no espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente – ICP OES, e como mencionado anteriormente, o equipamento foi calibrado e as curvas analíticas foram construídas com a utilização de parâmetros para a validação do método.

##### **5.4.1 Curvas analíticas, linearidade, Limites de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e linhas de emissão**

A fim de verificar a linearidade do método e comparar os sinais analíticos, foram construídas as curvas analíticas (APÊNDICE A) para cada elemento analisado por ICP OES. A partir das curvas obtidas da concentração x intensidade (contagens por segundo - cps), pode-se observar que a calibração revelou uma linearidade em toda faixa de concentração visto que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) ficaram na faixa de 0,9986 a 0,9998.

Brito e colaboradores (2003) definem os padrões de linearidade em função do coeficiente de correlação linear – R, como: se o  $R = 1$  tem-se uma correlação perfeita; de  $0,91 < R < 0,99$  correlação fortíssima; de  $0,61 < R < 0,91$  correlação forte, entre outras classificações.

Na Tabela 11 são apresentados os parâmetros obtidos a partir das curvas analíticas.

**Tabela 11** - Parâmetros analíticos para a técnica de ICP OES.

Elemento	Equação da reta	R <sup>2</sup>	R	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
Cd	$y = 1.734,4847x + 450,8242$	0,9993	0,9996	0,00371	0,01236
Co	$y = 619,3307x + 128,4630$	0,9998	0,9999	0,00375	0,01251
Cr	$y = 1.499,9212x + 333,9053$	0,9996	0,9998	0,01189	0,03963
Cu	$y = 603,5232x + 175,5956$	0,9998	0,9999	0,00570	0,00190
Ni	$y = 692,2219x + 169,5932$	0,9995	0,9997	0,00279	0,00928
Pb	$y = 117,4699x + 42,5740$	0,9998	0,9999	0,01268	0,04227
Zn	$y = 780,1942x + 298,4696$	0,9986	0,9993	0,00383	0,01277

Fonte: Própria autora (2021).

Na Tabela 11 pode-se perceber que com os coeficientes de correlação lineares do método, para todos os metais, foram classificados como uma correlação fortíssima (BRITO *et al.*, 2003), indicando confiabilidade na determinação dos metais nas amostras do estudo.

Com os dados do LD e LQ do método pode-se perceber que os valores são baixos detectando quantidades consideradas traço, permitindo a detecção de pequenas quantidades dos metais nas amostras das soluções extratoras.

Em função da intensidade do sinal analítico e possíveis interferências espectrais em uma determinação multielementar, os comprimentos de onda (nm) escolhidos para os elementos do estudo foram: Cd (228,802 nm); Co (228,616 nm); Cu (324,754 nm); Cr (267,716 nm); Ni (231,604 nm); Pb (220,353 nm) e Zn (213,856 nm), corroborando com estudos desenvolvidos na literatura (MARQUES, 2015; FAUSTINO, 2015; REIS, 2018; TREVELIN, 2014).

#### 5.4.2 Ensaio de recuperação

O estudo de recuperação dos analitos para verificar a eficiência da metodologia, foi realizado como descrito no item 4.3.2.3, com a adição de solução padrão multielementar de

10,0 mg L<sup>-1</sup>, contendo os metais de interesse do estudo. Na Tabela 12 estão os resultados obtidos para o ensaio de recuperação.

**Tabela 12** - Ensaio de recuperação para as soluções extratoras de lixiviação analisados no ICP OES.

<b>Analito</b>	<b>R1 e R2 pH 3,5 (mg L<sup>-1</sup>±DPR)</b>	<b>R3 e R4 pH 5,5 (mg L<sup>-1</sup>±DPR)</b>	<b>R5 e R6 pH 7,5 (mg L<sup>-1</sup>±DPR)</b>
Cd	10,35±0,05	10,10±0,31	10,45±0,05
Co	10,20±0,1	10,12±0,1	10,15±0,05
Cr	10,30±0,2	10,45±0,4	10,28±0,03
Cu	10,60±0,4	11,05±0,3	11,21±0,01
Ni	10,35±0,05	10,25±0,4	10,15±0,3
Pb	10,15±0,05	9,83±0,3	10,04±0,06
Zn	10,45±0,05	10,05±0,2	10,29±0,3

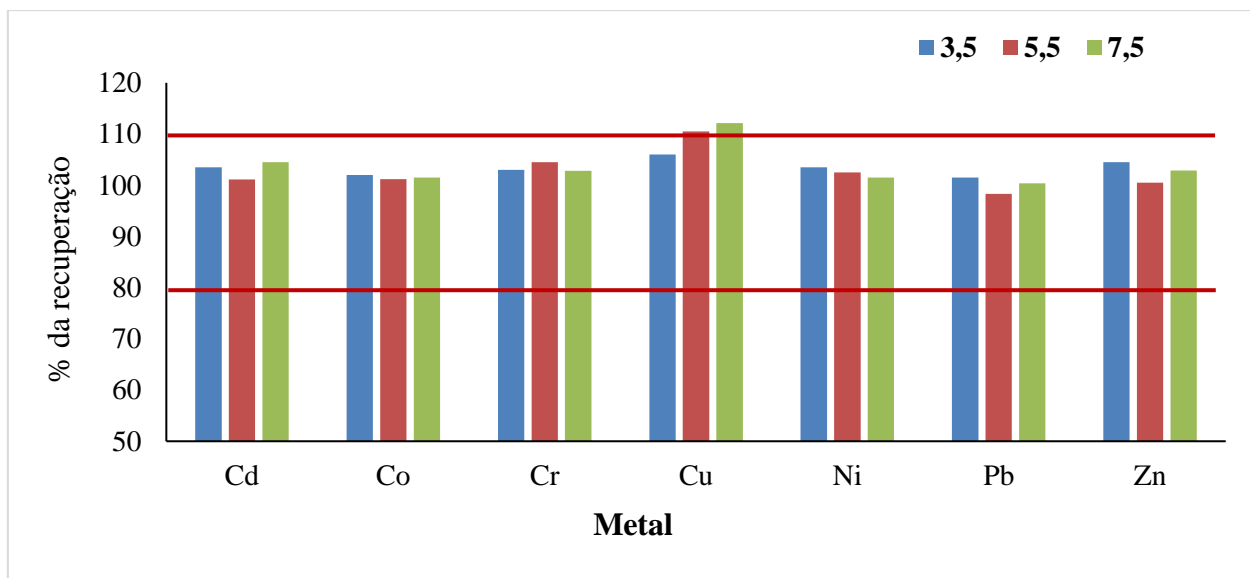
Legenda: DPR: Desvio padrão relativo.

Fonte: Própria autora (2021).

Para calcular a % de recuperação foi utilizada a Equação 3, onde a **Concentração adicionada ou fortificada** foi de 10 mg L<sup>-1</sup> contendo todos os analitos de interesse; a **Concentração da amostra não fortificada** (solução extratora nos diferentes pH) que não apresentou nenhum metal quando quantificada; e a **Concentração da amostra medida** que se encontra na Tabela 14.

Na Figura 11 encontram-se os valores calculados para cada metal no ensaio de recuperação.

**Figura 11** - Variação no ensaio de recuperação.



Fonte: Própria autora (2021).

Com os resultados obtidos no ensaio de recuperação (Figura 11), pode-se perceber que para todos os metais os valores são aceitáveis (WELZ, SPERLING, 1999), ficando todos próximos à 100% de recuperação, mostrando eficiência na metodologia empregada. O cobre destaca-se como o metal que apresentou uma variação um pouco acima do esperado, no entanto dentro dos limites máximos recomendados (80-120%).

#### 5.4.3 Quantificação dos metais nos ensaios de lixiviação

A quantificação dos metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos extratos lixiviantes foi realizada por ICP OES. Os resultados inicialmente são expressos em  $\text{mg L}^{-1}$  e foram convertidos em  $\text{mg g}^{-1}$  em função da massa das amostras.

A organização dos resultados obtidos será realizada em função da coloração das amostras (prateadas e douradas), pH e tempo de contato, com comparação com os resultados obtidos no MEV/EDS, mas cabe salientar que devido a não homogeneidade das ligas de baixo custo, considerou-se a média das composições químicas observadas na caracterização do material para realizar a discussão dos resultados.

#### 5.4.3.1 Quantificação das soluções extratoras em contato com as amostras prateadas

Após a construção das curvas analíticas, realizou-se a análise das amostras originais utilizadas como soluções extratoras (pH 3,5, 5,5 e 7,5) e não foram detectados os metais investigados no estudo, mostrando que os reagentes utilizados estavam isentos de contaminações.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da composição química média (%) obtidas no MEV/EDS para relacionar com os metais quantificados por ICP OES nas soluções extratoras.

As amostras foram caracterizadas com a seleção dos pontos mais importantes na superfície, selecionando o metal sem nenhuma alteração, nas falhas, pontos escuros e manchas, e na superfície onde substâncias ficaram aderidas nas amostras, justificando assim a composição química encontrada em cada ponto, visto que como são materiais de baixo custo não apresentam elevado controle na produção, podendo apresentar diferentes comportamentos quando imersos em solução.

**Tabela 13** - Composição química média (%) das amostras prateadas em contato com as soluções extratoras após o ensaio de lixiviação.

Metais	Amostras Prateadas								
	% em massa								
	pH 3,5			pH 5,5			pH 7,5		
	B11	B21	B31	C11	C21	C31	D11	D21	D31
Alumínio	0,45±0,1	--	--	0,43±0,09	--	--	0,76±0,19	0,55±0,29	0,50±0,06
Carbono	18,56±3,05	14,03±0,41	15,79±2,06	24,55±7,58	45,51±24,72	15,29±1,98	19,31±0,75	19,21±10,80	36,94±18,93
Cobre	2,89±0,04	--	--	--	--	2,35±0,48	--	--	0,32±0,05
Cromo	11,29±0,46	10,52±0,08	10,83±0,25	9,11±1,24	5,93±4,05	11,68±0,23	9,93±0,54	9,36±2,21	7,08±3,49
Ferro	55,64±1,70	61,82±0,51	60,81±1,83	48,48±9,49	33,13±22,96	58,73±2,30	54,86±2,51	53,86±13,17	37,99±18,44
Manganês	9,31±0,42	12,02±0,1	11,77±0,32	10,49±2,03	6,32±4,33	9,96±0,35	11,01±0,77	10,51±2,52	6,70±3,15
Níquel	0,82*	0,93±0,09	--	1,00±0,14	0,99*	0,96*	0,96±0,08	1,19±0,08	0,90±0,02
Oxigênio	3,42*	1,61*	--	6,86±3,40	14,68±2,80	2,62±0,66	4,39±1,63	5,99±5,97	9,02±5,53
Zinco	--	--	--	--	--	--	--	--	2,73±0,31

\*: encontrado somente em um ponto da amostra; --: não foi detectado.

Fonte: Própria autora (2021).



Na Tabela 14 são apresentados os resultados da análise de todas as amostras do ensaio nos diferentes valores de pH, para o único metal lixiviado cobre.

**Tabela 14** – Migração do cobre das amostras de brincos em contato com as soluções extratoras ao longo do tempo.

Amostra	pH	60 dias	365 dias
Cu mg g <sup>-1</sup> (± DPR)			
B11		0,288±0,03	0,408±0,01
B21	3,5	0,697±0,05	0,730±0,04
B31		0,449±0,02	0,719±0,03
C11		0,617±0,05	0,721±0,13
C21	5,5	--	--
C31		n.d.	n.d.
D11		n.d.	0,512±0,03
D21	7,5	--	--
D31		n.d.	0,578±0,04

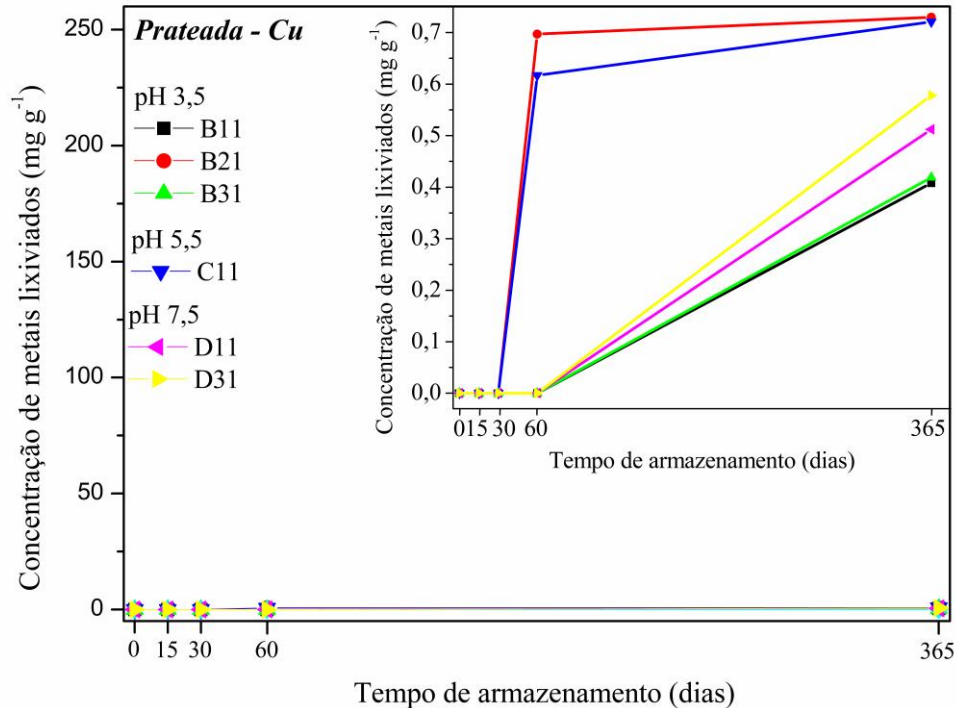
Legenda: DPR: Desvio padrão relativo; n.d.: não detectado; --: resultado discrepante (instabilidade na medida).  
Fonte: Própria autora (2021).

Com os resultados obtidos, de forma geral, pode-se perceber que as amostras prateadas apresentaram baixa ou nenhuma migração dos metais para as soluções extratoras. Nas alíquotas coletadas nos tempos de 15 e 30 dias, não houve a detecção dos metais nas soluções, ou seja, a concentração foi inferior aos valores encontrados para os limites de detecção da técnica utilizada (ICP OES), tornando a medida imprecisa, desconsiderando os resultados (BRITO, 2003).

Apesar das amostras serem semelhantes fisicamente, com os resultados da Tabela 14 pode-se observar que apresentaram comportamento diferente dentro de um mesmo grupo de amostras, como no caso das amostras B21 e C11, evidenciado também pela caracterização do MEV/EDS.

A Figura 12 apresenta o gráfico com a variação da migração do metal Cu em função do tempo e pH.

**Figura 12** - Migração de Cu em função do tempo e pH.



Fonte: Própria autora (2021).

Conforme pode ser observado na figura 12, a lixiviação do cobre ocorre nos diferentes pH, destacando-se o meio ácido (3,5) onde há liberação do cobre para todas as amostras partir de 60 dias em contato com a solução extratora, diferente do que acontece com as demais amostras que apresentam uma liberação do metal com um tempo maior de contato (365 dias), exceto a amostra C11, que destaca-se com a maior lixiviação no pH 5,5.

Apesar do cobre ser um exemplo de metal nobre e ser adicionado nas ligas para aumentar a resistência à corrosão (MANFRON *et al.*, 2016), pode ser corroído em presença de soluções ácidas ou básicas que contenham oxidantes (CRUZ, 2010) e como o tempo de contato com a solução extratora foi elevado, ou seja, foi utilizada uma condição severa (1 ano em contato), pode ter ocasionado a migração do metal conforme observado nos resultados.

Com a caracterização por MEV/EDS (Tabela 13), pode-se perceber que não houve a detecção de cobre nas amostras B21, B31; C11, D11 e D31, indicando que provavelmente o metal foi totalmente lixiviado para a solução extratora, uma vez que o cobre é constituinte das amostras de brincos prateados, corroborando com as análises por ICP OES. Já a amostra B11

apresentou uma lixiviação menor de cobre para a solução extratora, sendo confirmada a presença do mesmo nos espectros de MEV/EDS, conforme pode ser observado na Tabela 15.

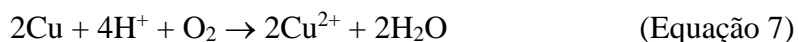
Outro aspecto bastante pronunciado foi a formação de ferrugem na superfície das amostras, conforme evidenciado na variação de massa para estas amostras, assim como a presença de grande quantidade de ferro evidenciando que este é o metal de base das amostras de brincos.

A lixiviação do cobre ocorreu nos diferentes pH, destacando-se o meio ácido (3,5) onde há liberação do cobre para todas as amostras partir de 60 dias em contato com a solução extratora, diferente do que acontece com as demais amostras que apresentam uma liberação do metal com um tempo maior de contato (365 dias), exceto a amostra C11, que destaca-se com a única amostra em contato com o pH 5,5 (levemente ácido) em que houve a lixiviação do cobre, mostrando a não uniformidade das amostras, visto que são amostras de baixo custo e geralmente não apresentam elevado controle de qualidade.

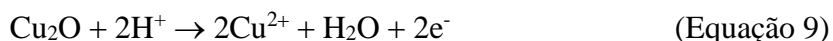
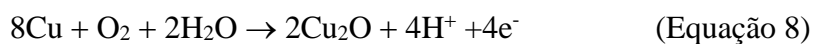
O pH da superfície de um metal pode variar de acordo com as reações que ocorrem em sua superfície. A reação de redução de oxigênio produzirá íons  $\text{OH}^-$ , elevando assim o pH, enquanto os produtos de corrosão sob depósitos reduzirão o valor do pH devido à um efeito de hidrólise (GENTIL, 2003). Quando o pH do meio é moderadamente ácido, (pH 5,0), pode ocorrer corrosão, que poderá se intensificar à medida que o pH diminui e em pH mais baixo, o filme dos produtos de corrosão se dissolverá, ocorrendo maiores taxas na liberação de íons metálicos para o meio. Em pH ácido, o processo corrosivo é sempre mais rápido, pois o oxigênio dissolvido é reduzido na própria superfície do metal. Porém, quando ocorre um aumento no valor do pH, óxidos e hidróxidos são precipitados em solução (ZORTÉA, 2020).

Como tem sido mostrado por alguns estudos, a taxa de corrosão do cobre para valores de pH inferiores a 6,5 é superior, quando comparada com valores para pH em torno de 8. Em soluções neutras ou alcalinas, os resultados obtidos são muito inferiores devido à formação de uma película de óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) na superfície do metal, o qual retarda a corrosão. Como resultado, a taxa de corrosão na fase inicial é elevada, vindo a decrescer com o decorrer do tempo como resultado da formação do filme de óxido cuproso. Um dos mecanismos que provocam esse decréscimo é a separação do metal do meio através deste filme. Normalmente, estes filmes de óxidos apresentam uma baixa condutividade o que dificulta a transferência de elétrons inerentes ao processo de corrosão (CRUZ, 2010).

Na presença de oxigênio, os íons de hidrogênio em baixo pH, tendem a promover a corrosão do cobre através da Equação 7:



Os produtos de corrosão que formam a película de óxidos, resultam das Equações 8 e 9:

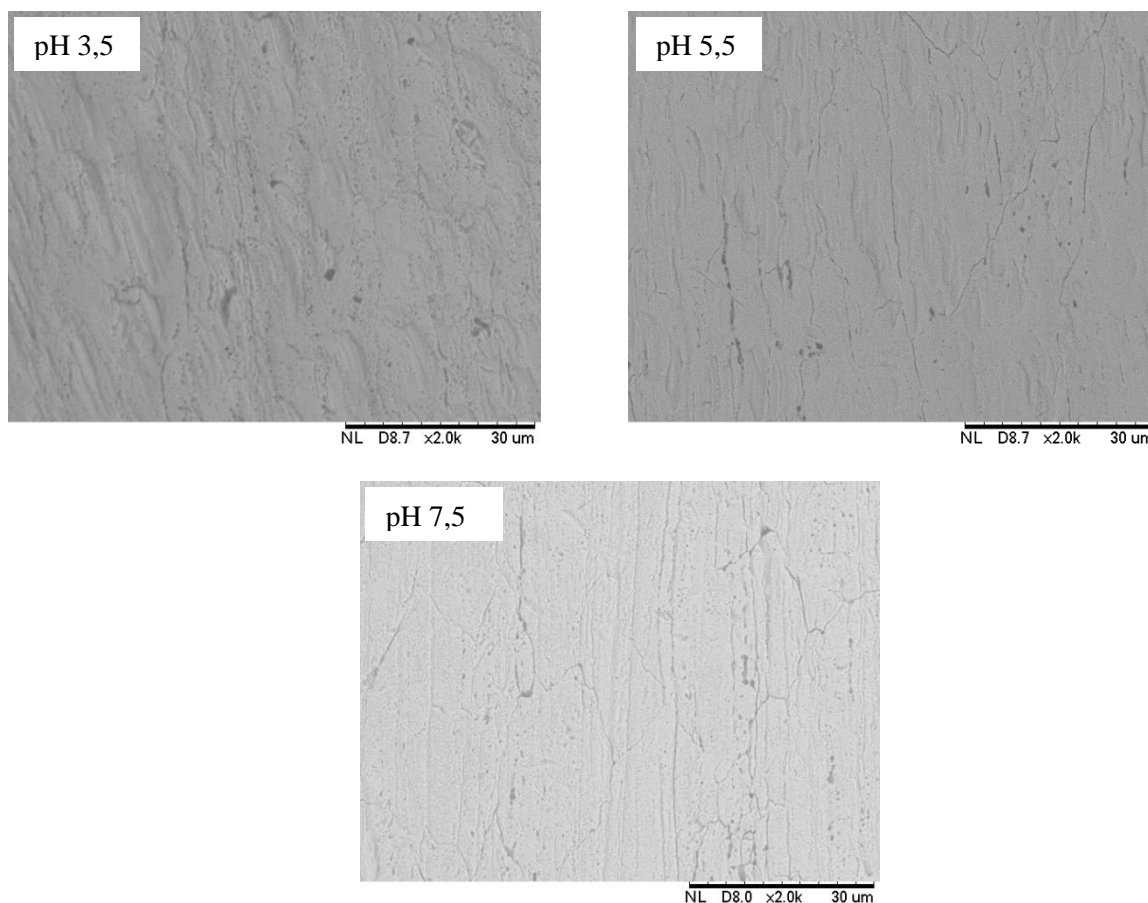


As Equações mostram que pode ser possível a formação do filme de óxidos e a dissolução dos íons de cobre na solução. Portanto, ocorre o aumento da quantidade de espécies solúveis com a diminuição do pH e ao mesmo tempo, para valores maiores de pH, pode haver uma maior tendência para a formação do filme passivador, impedindo que maiores concentrações de íons sejam liberadas (CRUZ, 2010). Alguns estudos apontam que cerca de um terço da quantidade total de cobre corroído é solúvel em pH igual a 7 (ZHANG; XU; YANG, 1996).

O fato de que a taxa de liberação de íons Cu permaneceu mais ou menos constante durante o maior tempo em pH 3,5 e 5,5 provavelmente está relacionado à boa estabilidade do filme passivo contendo óxidos formados na superfície do metal.

Na Figura 13 são apresentadas algumas imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura na caracterização das amostras prateadas ao final do ensaio de lixiviação.

**Figura 13** - Caracterização da superfície das amostras em diferentes pH (ampliação 2.000 x) utilizando a Microscopia Eletrônica de Varredura.



Fonte: Própria autora (2021).

Na Figura 13 fica evidente o surgimento de pontos de corrosão na superfície do material, de forma mais pronunciada no pH 3,5, no entanto com pouca alteração na superfície metálica, corroborando com a baixa lixiviação do cobre das amostras.

#### 5.4.3.2 Quantificação das soluções extratoras em contato com as amostras douradas

Na análise realizada para a quantificação dos metais nas soluções extratoras ao longo do tempo, os elementos cádmio, cobalto, chumbo e cromo não foram detectados. As soluções extratoras foram analisadas e não foi detectado nenhum metal selecionado no estudo, garantindo que as mesmas não estavam contaminadas.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados da composição química média (%) obtidas no MEV/EDS para relacionar com os metais quantificados por ICP OES nas soluções extratoras.

As amostras foram caracterizadas com a seleção dos pontos mais importantes na superfície, selecionando o metal sem nenhuma alteração, nas falhas, pontos escuros e manchas, e na superfície onde substâncias ficaram aderidas nas amostras, justificando assim a composição química encontrada em cada ponto, visto que como são materiais de baixo custo não apresentam elevado controle na produção, podendo apresentar diferentes comportamentos quando imersos em solução.

**Tabela 15** - Composição química média (%) das amostras douradas em contato com as soluções extratoras após o ensaio de lixiviação.

Metais	Amostras Douradas								
	% em massa								
	pH 3,5			pH 5,5			pH 7,5		
	B12	B22	B32	C12	C22	C32	D12	D22	D32
Alumínio	--	0,21*	--	0,55±0,19	1,18*	--	--	--	--
Carbono	30,51±10,39	29,14±10,14	26,35±7,80	28,30±11,86	28,64±9,87	22,41±2,82	27,56±9,77	26,08±7,33	46,67±6,25
Cobre	44,68±12,94	30,59±15,22	58,02±8,47	16,42±3,2	24,97±16,93	4,85*	--	--	--
Cromo	--	5,59±3,10	1,08±0,29	8,00±1,86	3,45±3,54	13,19±0,84	6,05±0,60	--	1,07*
Estanho	--	--	--	2,68*	--	--	0,85*	--	--
Ferro	--	23,79±13,67	3,50±1,46	29,60±8,86	13,44±13,60	51,21±3,53	15,62±13,89	0,54±0,04	4,23±3,18
Manganês	--	0,91±0,06	--	0,77±0,15	0,68±0,08	1,12±0,19	--	--	--
Níquel	4,77*	3,73±2,35	--	4,69±0,88	1,89±2,14	7,58±0,51	7,93±3,23	1,84±1,84	5,72±1,31
Oxigênio	13,51±4,31	6,27±2,70	11,61±0,74	12,55±3,95	25,01±10,20	3,93±0,77	21,66±8,06	33,32±2,97	26,82±2,48
Zinco	--	--	--	--	--	--	27,39±8,28	35,47±7,28	19,29±3,96

Legenda: -- não detectado.

Fonte: Própria autora (2021).

Para as amostras douradas, percebe-se que houveram maiores concentrações de metais lixiviados para as soluções de modo geral em comparação com as amostras de cor prateada. Isso pode ser justificado devido ao teor reduzido de Cr nestas amostras, cerca de 0,39% (observado nas análises no MEV/EDS), uma vez que a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis deve-se ao seu elevado de teor em Cr (SMITH; HASHEMI, 2010).

Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos para a migração do cobre das amostras de brincos em contato com as soluções extratoras em função do pH e do tempo de contato.

**Tabela 16** - Migração do Cu das amostras de brincos em contato com as soluções extratoras ao longo do tempo.

Amostra	pH	Cu - mg g <sup>-1</sup> ± DPR			
		Tempo de contato			
		15 dias	30 dias	60 dias	365 dias
B12		12,68±0,01	33,99±0,6	63,22±0,8	215,12±0,16
B22	3,5	10,67±0,20	30,73±0,3	64,77±0,5	217,72±0,58
B32		19,58±0,1	45,07±0,1	84,35±0,6	226,70±0,34
C12		n.d.	2,52±0,04	26,50±0,6	207,40±0,33
C22	5,5	n.d.	1,85±0,04	35,06±0,2	216,36±0,3
C32		n.d.	3,00±0,1	20,09±0,2	244,37±0,1
D12		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D22	7,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
D32		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Legenda: DPR: Desvio padrão relativo; n.d.: não detectado.

Fonte: Própria autora (2021).

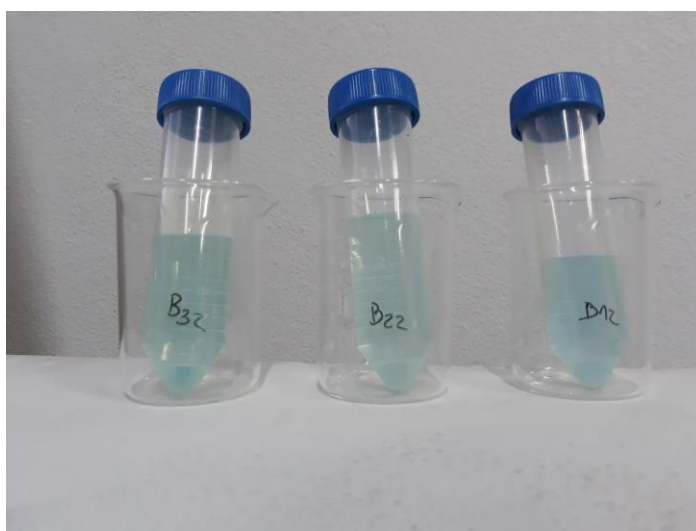
Com a Tabela 16 pode-se perceber que houve um aumento da liberação do Cu com o passar do tempo de contato com a solução extratora nos pH 3,5 e 5,5. Um valor de pH baixo é associado a concentração elevada de íons H<sup>+</sup> acessível para participar das reações catódicas dos processos corrosivos, influenciando na dissolução anódica do metal. Sob certas condições, a composição da solução na fase aquosa tampona o valor do pH, o que pode causar a precipitação da camada de corrosão e reduzir a taxa de corrosão. Como exemplo, foi observado para o metal Fe, que ao aumentar o pH do meio de 4 para 5, a solubilidade de íons Fe<sup>2+</sup> foi reduzida em 5



vezes e ao aumentar o pH de 5 para 6, a solubilidade de  $\text{Fe}^{2+}$  diminuiu cerca de 100 vezes. A baixa solubilidade possivelmente corresponde à uma maior supersaturação, acelerando assim o processo de precipitação do filme protetor (ZORTÉA, 2020).

A migração deste elemento ficou evidente pela coloração azul esverdeada pronunciada, exemplificada para os tubos com solução em pH 3,5, ao final no ensaio de lixiviação, conforme Figura 14.

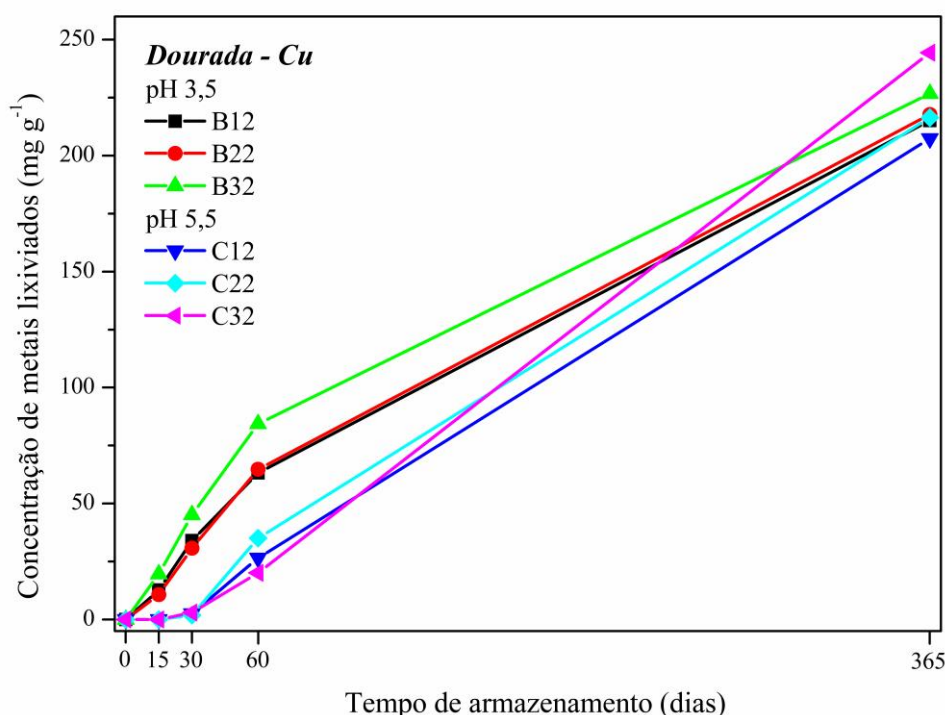
**Figura 14** - Grupo de soluções extratoras ao final do estudo em pH 3,5 e 5,5.



Fonte: Própria autora (2021).

A Figura 15 apresenta o gráfico com a variação da migração do metal Cu em função do tempo e pH.

**Figura 15** - Migração do cobre em função do tempo e pH.



Fonte: Própria autora (2021).

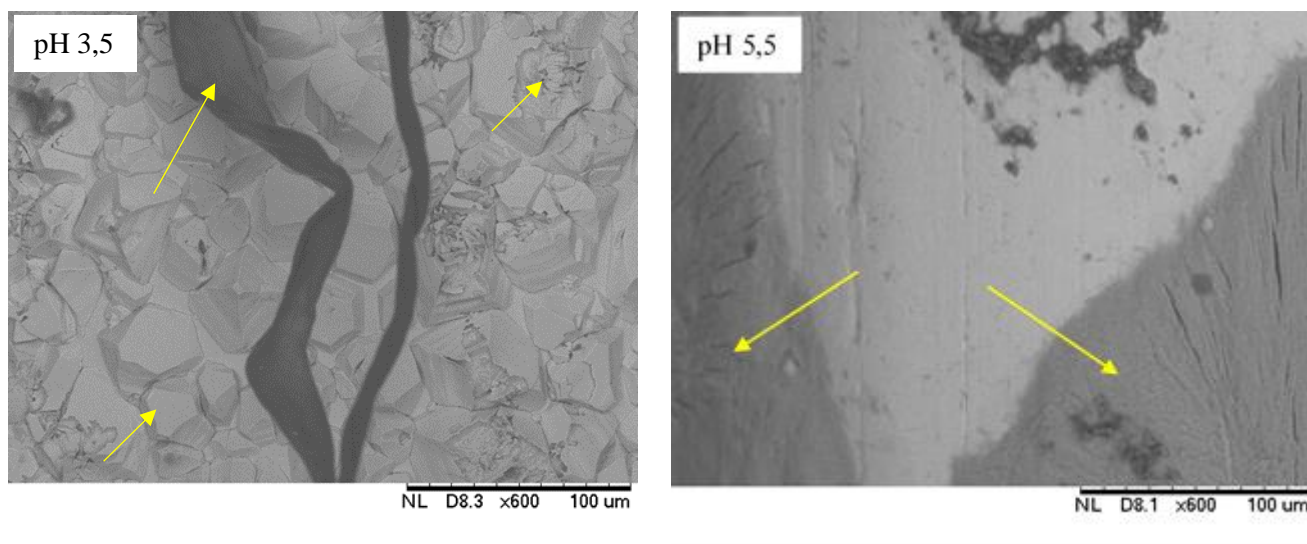
Na Figura 15 fica evidente o aumento da lixiviação de cobre em função do tempo, no pH 3,5 a migração de cobre ocorreu em 15 dias e em quantidade superior à primeira migração de cobre (30 dias) no pH 5,5, isto é esperado, uma vez que segundo Gentil (2011), um ambiente mais ácido tende a ocasionar a corrosão/migração mais efetiva das superfícies metálicas. A quebra do filme passivo do material provavelmente pode ser explicada em função da presença de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) no meio através de um mecanismo competitivo de adsorção no qual os mesmos se movem para deslocar espécies de oxigênio adsorvidas. A presença destes íons provavelmente se deve a utilização de HCl diluído para ajuste do pH das soluções.

Um aspecto relevante neste tipo de ensaio, é que possivelmente, o processo de corrosão do cobre segue o mecanismo de dissolução-precipitação, ou seja, tem-se a dissolução ativa do cobre em meio aquoso/ácido, com a sua posterior precipitação na forma de hidróxidos/óxidos insolúveis sobre a superfície, ocorrendo simultaneamente à reação de dissolução (VIEIRA *et al.*, 2008; GENTIL, 2011), corroborando com os resultados obtidos neste estudo.

Ao analisarmos a última alíquota, percebeu-se que a concentração de cobre lixiviado ficou próxima para os pH 3,5 e 5,5, provavelmente em função de terem atingido o limite de

oxidação do material, com a formação de óxido de cobre na superfície metálica, o que foi comprovado com as imagens do MEV (Figura 16).

**Figura 16** - Formação de óxidos na superfície metálica em amostras expostas ao pH 3,5 e 5,5.



Fonte: Própria autora (2021).

Na Figura 16 perceber-se a formação de uma substância aderida na superfície do metal, o que possivelmente pode ser óxido de cobre (VIEIRA *et al.*, 2008; GENTIL, 2011), sólido azul esverdeado, que foi observado na superfície das amostras no momento da retirada, ao final do ensaio, em função do elevado tempo de contato, o que foi observado na composição apresentada pelo MEV/EDS.

Geralmente, no estágio inicial de corrosão, a superfície da matriz de Cu é relativamente lisa, enquanto íons halogenetos, oxigênio dissolvido e produtos de corrosão são livres para serem utilizados na superfície do matriz, e dessa forma, a corrosão da superfície da matriz é controlada por ativação, sendo que Cu é oxidado a CuO na zona de passivação, enquanto Cu<sub>2</sub>O é oxidado na zona de ativação. O Cu<sub>2</sub>O por possuir instabilidade termodinâmica, é fácil de ser oxidado em íons de cobre. Com o aumento do tempo de imersão, o filme com os produtos de corrosão forma-se gradualmente na matriz da superfície metálica e o filme de Cu<sub>2</sub>O torna-se mais espesso, de modo que a combinação do filme de óxido protetor e dos produtos de corrosão acabam impedindo a difusão de íons halogenetos e oxigênio dissolvido presentes no meio (JIN *et al.*, 2019).

Em relação às amostras D12, D22 e D32 os resultados foram muito discrepantes às demais amostras, uma vez que não apresentaram a lixiviação de cobre nas análises por ICP

OES, assim como não foram identificadas nas imagens do MEV, indicando que as amostras apresentam uma composição química diferentes das demais, e que apesar da aparência visual ser igual, as análises mostram o contrário.

Outro elemento que foi detectado nas alíquotas das soluções extratoras foi o níquel, conforme resultados apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17** - Migração do Ni das amostras de brinco em contato com as soluções extratoras ao longo do tempo.

Amostra	pH	Ni - mg g <sup>-1</sup> ± DPR			
		Tempo de contato			
		15 dias	30 dias	60 dias	365 dias
B12	3,5	5,50±0,03	5,88±0,9	7,81±0,4	10,13±0,5
B22		7,32±0,2	7,88±0,1	8,95±0,01	10,39±0,30
B32		5,83±0,8	6,73±0,4	7,18±0,3	9,24±0,3
C12	5,5	1,74±0,03	2,32±0,5	6,18±0,5	6,28±0,3
C22		5,43±0,5	5,59±0,4	5,62±0,1	5,84±0,1
C32		3,83±0,03	6,99±0,2	7,15±0,1	7,70±0,5
D12	7,5	0,464±0,01	0,736±0,1	0,800±0,6	0,968±0,04
D22		1,05±0,4	1,12±0,08	1,27±0,10	1,29±0,04
D32		1,07±0,1	1,11±0,39	1,52±0,31	1,84±0,19

Legenda: DPR: Desvio padrão relativo  
Fonte: Própria autora (2021).

Na Tabela 17 nota-se que no pH 3,5 houve um aumento na lixiviação do níquel, apesar deste ser utilizado por possuir resistência à corrosão, no entanto isto era esperado em função do meio mais ácido promover a corrosão do material metálico (GENTIL, 2011) liberando os íons para a solução, em função do elevado tempo de contato com as soluções extratoras. De acordo com Callister e Rethwisch (2012), níquel e suas ligas são altamente resistentes à corrosão em alguns ambientes em especial os de natureza básica (soluções alcalinas). Portanto, os resultados apresentados para este estudo estão condizentes, visto que as menores taxas de liberação do metal em solução foram para o pH 7,5 (levemente alcalino), comprovando sua alta resistência à corrosão neste meio.

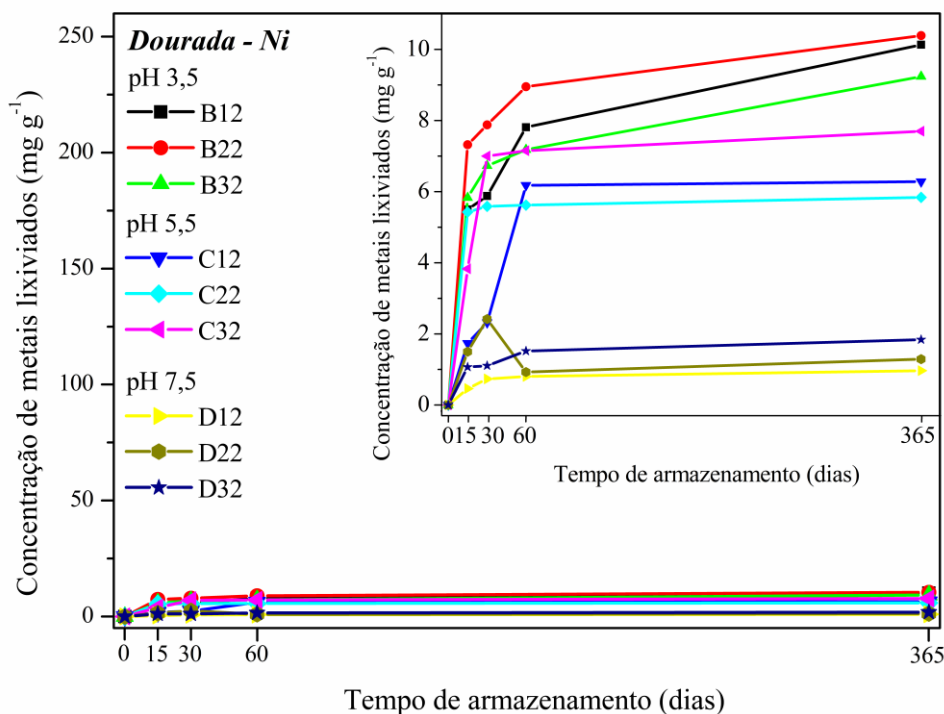
Já para os pH 5,5 e 7,5 houve uma estabilização do processo de lixiviação de metais das amostras para o metal no tempo de contato de 60 dias, mantendo-se praticamente constante

para todas as amostras até o fim do ensaio de lixiviação. Mostrando que em pH mais ácidos (3,5) tendem a extrair mais o metal das ligas, onde extrai cerca de 10 vezes mais que o pH 7,5, como pode ser observado na Figura 17.

À medida que o valor do pH aumenta, as propriedades dos produtos de corrosão mudam de fracos para mais resistentes, principalmente em valores de pH acima de 8,0 (PANOSSIAN; ALMEIDA; OHBA, 1993). Esses efeitos foram identificados em alguns estudos relacionados à influência do pH do meio na corrosão de materiais metálicos (ZAID *et al.*, 2008; HU *et al.*, 2011; MEDEIROS, 2019). Além disso, um pH alto resultará em uma limitação no número de íons  $H^+$  disponíveis e na diminuição da taxa de redução de hidrogênio (PRINCE, 1994), reduzindo a probabilidade de corrosão (CRUZ, 2010).

É importante mencionar que sob certas condições, os constituintes do meio corrosivo ou solução aquosa podem tamponar o pH, o que pode levar à diminuição nas taxas de corrosão e liberação de metais ao longo do tempo (GRAY *et al.*, 1990).

**Figura 17** - Migração de Ni em função do tempo e pH.



Fonte: Própria autora (2021).

A lixiviação do elemento Ni era esperada uma vez que está presente em bijuterias douradas na camada intermediária, entre o metal de base e o metal nobre (pouco usual em bijuterias) (SALLES, 2017), é utilizado em uma fina camada para proteger da corrosão (SMITH, 1998) serve para nivelar as imperfeições da superfície da peça (RUPPENTHAL, 2013), assim como é considerado um alérgeno por estar muito presente em bijuterias de baixo custo (CHEONG *et al.*, 2014).

Neste estudo a liberação de Ni nas soluções diminuiu conforme o aumento do pH, isto pode ser corroborado acordo com os resultados encontrados no estudo de Okazaki e Gotoh (2004), em que a quantidade do metal liberada de aço inoxidável diminuiu gradualmente com o aumento do pH. Segundo Kovacevic e colaboradores (2012), o níquel apresenta um comportamento complexo, podendo formar vários óxidos. Para este metal, a taxa de liberação é reduzida com o aumento do pH, devido à formação de camadas mais estáveis de óxido em soluções neutras e ligeiramente alcalinas.

De acordo com estudos na literatura, o conteúdo relativo de níquel nos filmes passivos é muito baixo (VITO; MARCUS, 1992). No entanto, a presença de níquel pode afetar o processo de difusão do cromo. Segundo Abreu e colaboradores (2006), a presença de níquel influencia a distribuição de cromo ao longo do filme passivo, determinando o crescimento do filme e assim, sua resistência à corrosão. Os resultados apresentados no estudo de Freire e colaboradores (2010) mostraram que a maior porcentagem de Ni (5,83%) se encontra em filme passivo formado em pH 13 comparativamente aos filmes formados em pH mais baixo. E ainda, produtos de corrosão à base de níquel que causam pontos de defeito na camada protetora, e também podem aumentar o risco para a saúde humana, devido às doenças alérgicas causadas pelo Ni (CALDERON *et al.*, 2016).

Apesar de presente em baixas quantidades, a lixiviação deste elemento é preocupante, pois é considerado um dos maiores alérgenos presente em bijuterias, causando dermatite de contato (DA COL, 2013).

Outro metal detectado nas soluções extratoras foi o zinco. Na Tabela 18 tem-se os resultados da quantificação de zinco nas alíquotas retiradas nos tempos de contato.

**Tabela 18** - Migração do Zn das amostras de brinco em contato com as soluções extratoras ao longo do tempo.

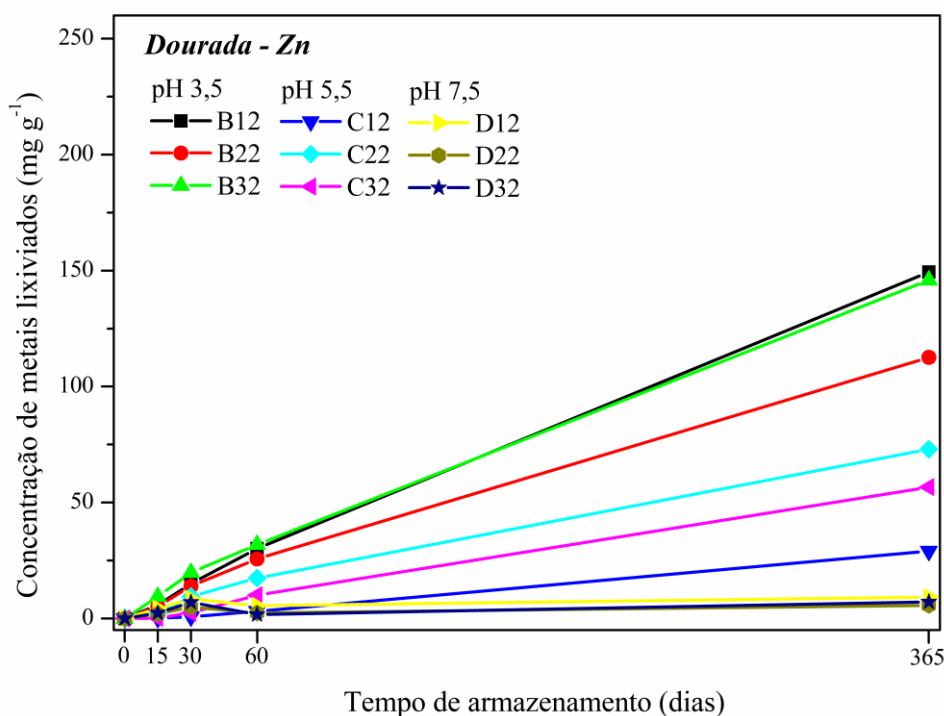
Amostra	pH	Zn - mg g <sup>-1</sup> ± DPR			
		Tempo de contato			
		15 dias	30 dias	60 dias	365 dias
B12		5,78±0,05	14,99±0,8	30,15±0,2	149,40±0,4
B22	3,5	5,19±0,1	14,05±0,1	25,69±0,1	112,64±0,1
B32		9,47±0,7	19,80±0,2	31,87±0,05	145,85±0,56
C12		0,168±0,02	0,727±0,03	3,11±0,8	28,99±0,1
C22	5,5	2,20±0,05	9,48±0,03	17,40±0,1	72,96±0,30
C32		0,178±0,01	2,45±0,09	10,01±0,1	56,67±1,14
D12		4,28±0,1	5,51±0,3	5,53±0,4	9,25±0,4
D22	7,5	1,97±0,01	4,89±0,8	5,34±0,27	5,62±0,1
D32		2,34±0,12	6,95±0,7	7,10±0,6	7,16±0,4

Legenda: DPR: Desvio padrão relativo

Fonte: Própria autora.

Na Tabela 18 percebe-se que houve liberação do Zn para todas as amostras, sendo que em pH 3,5 destaca-se a maior lixiviação, superior ao pH 5,5 (levemente ácido). Isto é esperado uma vez que nas ligas metálicas o zinco se comporta como metal de sacrifício (WILCOX; GABE, 1993), sendo lixiviado inicialmente e posteriormente formando uma fina camada de proteção com a passivação do metal, e esta camada vai corroer preferencialmente (SORIANO; ALFANTAZI, 2016).

**Figura 18** - Migração de Zn em função do tempo e pH.



Fonte: Própria autora (2021).

Na Figura 18 percebe-se o aumento da lixiviação com tempo de contato nos diferentes pH., corroborando com os resultados obtidos no estudo de Meng e colaboradores (2019). Os autores verificaram o comportamento do processo de corrosão em amostras de Zn em contato durante 2 semanas e os resultados mostraram que houve um aumento na dissolução do metal conforme o tempo de imersão em solução, e que este aumento na liberação pode ser atribuído à precipitação de produtos de corrosão que foram formados na superfície das amostras durante o processo.

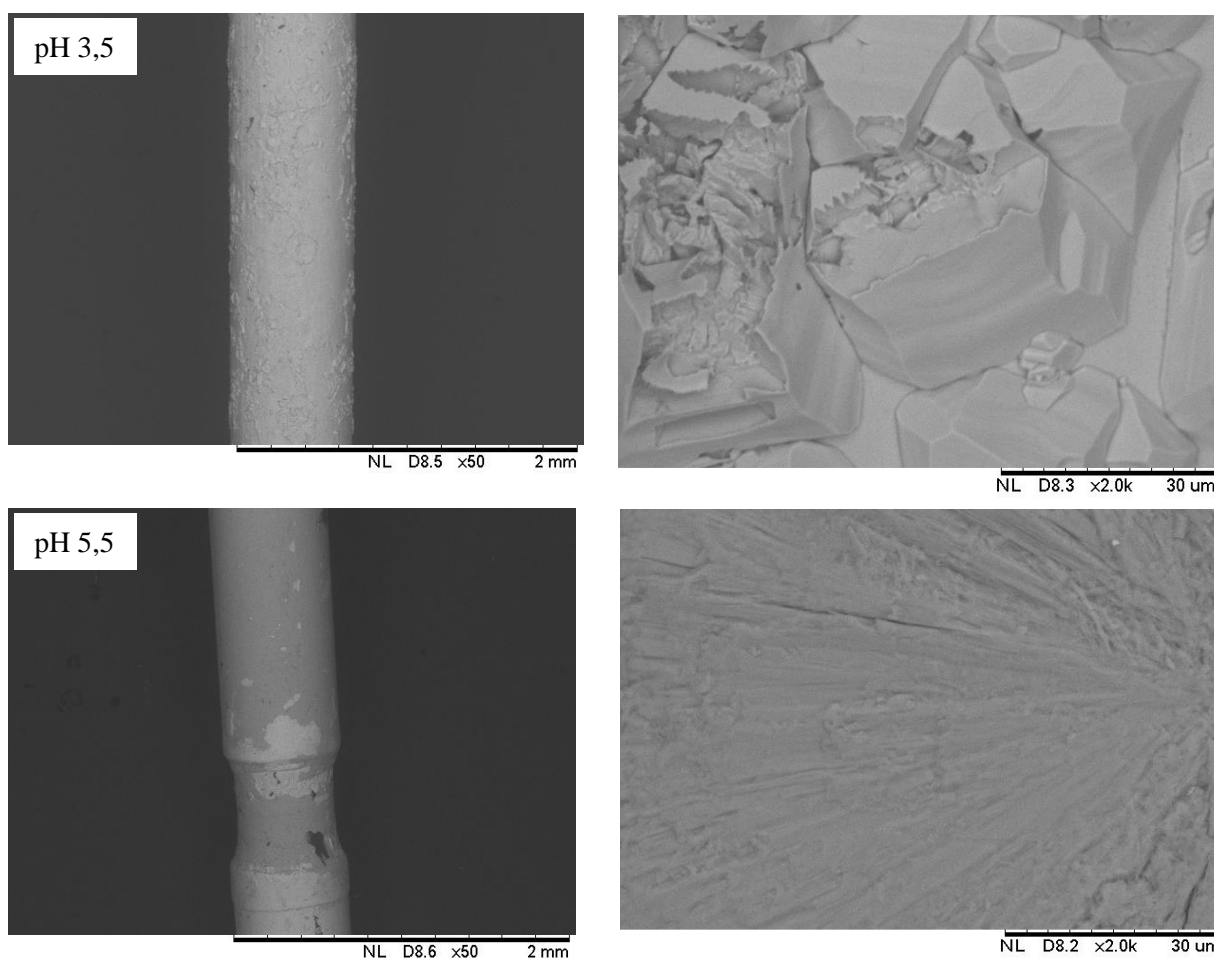
Com os resultados obtidos observa-se que as amostras apresentam comportamento semelhante dentro de um mesmo grupo de pH com o passar do tempo havendo um aumento considerável na lixiviação no tempo de 60 dias para 365 dias, semelhante ao cobre, já que para o níquel também houve um aumento, mas em menor proporção. Ainda que as ligas contendo zinco sejam desenvolvidas com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão dos metais, as mesmas funcionam como metal de sacrifício em uma taxa de dissolução mais lenta que o zinco puro. Além disso, o níquel geralmente é adicionado à liga para aumentar sua resistência à



corrosão e por ser considerado um metal mais nobre que o zinco (OLIVEIRA, 2008). Portanto essa diferença na migração dos metais para as soluções era esperada.

Após os ensaios de lixiviação, nos ensaios do MEV, para as amostras em contato com o pH 3,5 e 5,5 não foi identificado o Zn nas amostras, indicando uma lixiviação majoritária do metal para a solução extratora, surgindo regiões de corrosão, conforme pode ser observado nos exemplos das amostras em função do pH (Figura 19).

**Figura 19** - Imagens de amostras expostas ao pH 3,5 e 5,5 – ampliações de 50 e 2.000 x.



Fonte: Própria autora (2021).

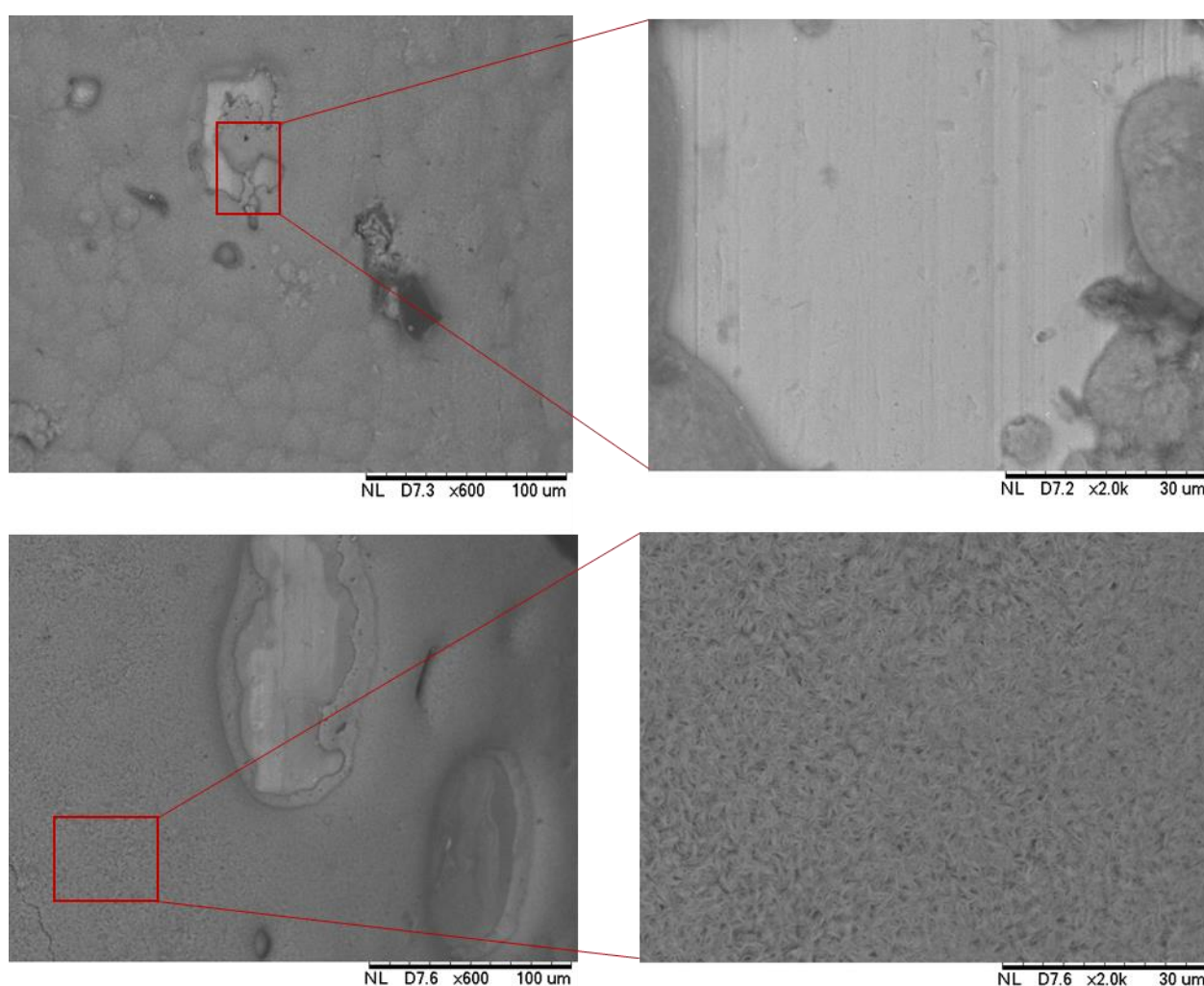
Na Figura 19 pode-se perceber que as amostras apresentam diversos pontos de corrosão e falhas ocasionados provavelmente pela acidez do meio.

Anwar e colaboradores (2020) verificaram a influência do pH no mecanismo de corrosão em liga de Zn-Ni em soluções contendo NaCl. Através da análise por EDS foi possível medir a composição dos produtos de corrosão, e os resultados mostraram que as camadas

passivas contêm zinco, níquel, carbono, oxigênio e cloro nas amostras revestidas com Zn-Ni, o que é consistente com a formação de óxido de zinco (ZnO) e hidróxido de zinco (Zn (OH)<sub>2</sub>) (MIAO *et al.*, 2007; MENG *et al.*, 2019). Além disso, foi observado que também houve um aumento na espessura da camada do produto de corrosão à medida que o tempo de contato aumentou. Os autores também verificaram que houve uma maior formação de pites na liga em pH mais ácido (3), o que levou ao aumento da corrosão assim como na dissolução de metais presentes na liga para a solução.

Já as amostras imersas no meio levemente alcalino (pH 7,5) tiveram um comportamento bem diferente, conforme pode ser observado na Figura 20.

**Figura 20** - Imagens de amostras expostas ao pH 7,5 – ampliações de 600 e 2.000 x.



Fonte: Própria autora (2021).

Cabe salientar que a produção do filme de óxido ou hidróxido de zinco na superfície das amostras, pode ter contribuído para a baixa lixiviação dos demais metais constituintes das amostras (Drelich *et al.*, 2016) no entanto não espera-se um comportamento homogêneo em virtude das ligas de baixo custo não apresentarem elevada uniformidade das amostras, conforme pode ser percebido nas imagens e na composição química das amostras de brincos antes da exposição às soluções extratoras.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- A partir da avaliação da perda e ganho de massa das amostras, pode-se perceber a presença de substâncias aderentes à superfície do brinco e processo de corrosão possibilitando a quantificação dos metais em solução;

- Nos ensaios de lixiviação realizados, as amostras douradas foram as que apresentaram maior desgaste pela ação do pH (3,5 e 5,5), com maior lixiviação de cobre e zinco;

- A presença de defeitos e imperfeições das amostras caracterizadas pelo MEV é um fator relevante para a lixiviação de metais frente às soluções de pH mais ácidos;

- Outro fator importante foi o tempo de contato que influenciou a lixiviação dos metais, aumentando a concentração nas soluções extratoras com o passar do tempo de forma gradual.

Com este trabalho, percebe-se a importância e a necessidade de maiores estudos relacionados à liberação de metais tóxicos simulando a absorção pela pele através do suor humano em vista das concentrações de Ni liberadas em solução durante os ensaios, sendo que este metal é considerado o mais alérgeno na composição de bijuterias de baixo custo.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para estudos complementares, faz-se necessária a realização de digestão total das amostras para posterior análise química quantitativa a fim de se obter com certeza os elementos presentes na composição química dos materiais (amostras douradas e prateadas) utilizados neste estudo como amostras de brincos e assim obter sua verdadeira classificação.

Podem ser realizadas análises da microestrutura do material, investigando se a corrosão gerada nos ensaios através do contato com as soluções chega a atingir a parte mais interna do material ou se mantém apenas na superfície amostras. Caracterizar o material observando as fases dos microconstituintes e relacionar as características dessas fases com a propriedade de resistência à corrosão.

## REFERÊNCIAS

ABREU, C. M. *et al.* The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 15, p. 2991-3000, abr. 2006.

ADACHI, A. *et al.* Eficácia potencial de dietas com baixo teor de metais e eliminação dentária de metais no tratamento da dermatite atópica: Um estudo clínico aberto. *The Journal of Dermatology*, v. 24, n.1, p. 12-19, jan. 1997.

ADELOJU, S. B.; HUGHES, H. C. The corrosion of copper pipes in high chloride-low carbonate mains water. *Corrosion Science*, v. 26, n. 10, p. 851-870, jan. 1986.

ADIE, G. U.; OYEBADE, E.O.; ATANDA, B.M. Preliminary study of heavy metals in low-cost jewelry items available in nigerian markets. *Journal of Health and Pollution*, v. 10, p. 201-202, dez. 2020.

AGREN, M. S. Percutaneous absorption of zinc from zinc oxide applied topically to intact skin in man. *Dermatology*, v. 180, n. 1, p. 36-39, jan. 1990.

AGREN, M.S.; KRUSELL, M., FRANZÉN, L. Release and absorption of zinc from zinc oxide and zinc sulfate in open wounds. *Acta Dermato Venereologica (Stockh)*, v. 71, n. 4, p. 330-333, jan. 1991.

AHLSTRÖM, M. G. *et al.* Nickel allergy and allergic contact dermatitis: A clinical review of immunology, epidemiology, exposure, and treatment. *Contact Dermatitis*, v. 81, n. 4, p. 227-241, out. 2019.

AKIMZANOVA, Z. *et al.* Contamination by eleven harmful elements in children's jewelry and toys from Central Asian market. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, n. 17, p. 21071-21083, jun. 2020.

ALINAGHI, F. *et al.* Causative exposures and temporal development of cobalt allergy in Denmark between 2002 and 2017. *Contact Dermatitis*, v. 81, n. 4, p. 242-248, out. 2019.

ALLOWAY, B. J. Zinc in soils and crop nutrition, 2. ed. International Zinc Association and International Fertilizer Industry Association. Brussels and Paris, 2008. 139p. Disponível em: <https://www.topsoils.co.nz/wp-content/uploads/2014/09/Zinc-in-Soils-and-Crop-Nutrition-Brian-J.-Alloway.pdf>. Acesso em 18 de mar. 2021.

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. 3.ed. Dordrecht, Netherlands; New York: Springer, 2013, 613p.

AL-IMAM, H. *et al.* Cobalt release and complications resulting from the use of dental prostheses. *Contact Dermatitis*, v. 75, n. 6, p. 377-383, dez. 2016.

ALVES, G. B. O.; ASSUNÇÃO, A. A.; LUZ, M. G. Abordagem ergonômica no estudo das posturas do trabalho: O Caso de uma Fábrica de Joias. *Revista de Terapia Ocupacional da Universidade de São Paulo*, São Paulo, v. 13, n. 3, p. 111-117, set/dez. 2002.

AMIN, M.A.; KHALED, A. Copper corrosion inhibition in O<sub>2</sub>-saturated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion Science*, v. 52, n. 4, p. 1194-1204, abr. 2010.

ANSARI, A. A.; B. D. THAKUR. Red listed dyes and chemicals used in textiles: Health hazards, international norms and possible remedies. *Colourage*, v.46, n.11, p. 21-32, jan. 1999.

ANWAR, S. *et al.* Influence of chloride and pH on the pitting-mechanism of Zn-Ni alloy coating in sodium chloride solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 99, n. 3, p. 680-694, nov. 2020.

ARIAS, J. A. *et al.* Effects of *glomus deserticola* inoculation on *Prosopis*: Enhancing chromium and lead uptake and translocation as confirmed by X-ray mapping, ICP-OES and TEM techniques. *Environmental and Experimental Botany*, v. 68, n. 2, p. 139-148, abr. 2010.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry): *Toxicological Profile for Zinc*. United States: Government; 2005.

Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.html>. Acesso em: 24 de janeiro de 2021.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry): *Case Estudios in Environmental Medicine (CSEM) Lead Toxicity*, 2017.

Disponível em: [https://www.atsdr.cdc.gov/csem/lead/docs/csem-lead\\_toxicity\\_508.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/csem/lead/docs/csem-lead_toxicity_508.pdf). Acesso em: 26 de janeiro de 2021.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry): *Toxicological Profile for Cadmium*. United States: Government; 2012.

Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>. Acesso em: 26 de janeiro de 2021.

ATSDR (Agency for Toxicological Substances and Disease Registry): *Toxicological Profile for Cobalt*. United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2004. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp33-p.pdf>. Acesso em: 18 de março de 2021.

AVNSTORP, C. Follow-up of workers from the prefabricated concrete industry after the addition of ferrous sulphate to Danish cement. *Contact Dermatitis*, v. 20, n. 5, p. 365-371, maio 1989.

AVUDAINAYAGAM, S. *et al.* *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, In: Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites. 1. ed. New York: Springer, p. 53-91, 2003. 168p.

BABULA P. *et al.* Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 6, n. 4, p. 189-213, jun. 2008.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844p.

- BAKIRDERE, S. *et al.* 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. 1-7, jan. 2013.
- BARBOSA, C. *Metais não ferrosos e suas ligas - Microestrutura, Propriedades e Aplicações*. 1. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2014. 532p.
- BARCELOUX, D. G. Cobalt. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, v. 37, n. 2, p. 201-216, ago. 1999.
- BARIN, J. S. Desenvolvimento de procedimentos alternativos de preparo e de determinação de metais pesados em fármacos tricíclicos. 2007. 115f. *Tese (Doutorado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - Rio Grande do Sul, 2007.
- BASKETTER, D. A. *et al.* The local lymph node assay: A viable alternative to currently accepted skin sensitization tests. *Food and Chemical Toxicology*, v. 24, n. 10, p. 985-997, out. 1996.
- BECKER, J. S. *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*. England: John Wiley & Sons, 2007. 496p.
- BELLONI, A. F. *et al.* Patch test results in children and adolescents across Europe. Analysis of the ESSCA Network 2002-2010. *Pediatric Allergy and Immunology*, v. 26, n.5, p. 446-455, ago. 2015.
- BOCCA, B. *et al.* A pilot study on the content and the release of Ni and other allergenic metals from cheap earrings available on the Italian market. *Science of The Total Environment*, v. 388, n. 1-3, p. 24-34, dez. 2007.
- BONAVENTURA, P. *et al.* Zinc and its role in immunity and inflammation. *Autoimmunity Reviews*, v. 14, n. 4, p. 277-285, abr. 2015.
- BOONCHAI, W. *et al.* Assessment of nickel and cobalt release from jewelry from a non-nickel Directive Country. *Dermatitis*, v. 26, n. 1, p. 44-48, fev. 2015.
- BOONCHAI, W.; IAMTHARACHAI, P.; SUNTHONPALIN, P. Prevalence of allergic contact dermatitis in Thailand. *Dermatitis: Contact, Atopic, Occupational, Drug*, v. 19, n.3, p. 142-145, maio 2008.
- BORGES, D. L. G. *et al.* Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de alta Resolução com Fonte Contínua. *Revista Analytica*, v. 18, p. 58-67, ago-set. 2005.
- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. 2. Ed. USA: Perkin Elmer Corporation, 1997. 120p.
- BOUMANS, P. W. J. M. (ED.). *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part 1: Methodology, Instrumentation and Performance*. New York: Wiley, 1987. 2p.



BRASIL. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Lixiviação de Resíduos* – NBR 10004: *Resíduos sólidos - Classificação*. Apêndice F. 2004. 71p.

BRASIL. Portaria nº 043/2016, 2016. *Proíbe comercialização de bijuterias e joias com teores elevados de cádmio e chumbo*. Diário Oficial da União. Brasília - Distrito Federal, 2016.

BREGNBAK, D. *et al.* Characteristics of chromium-allergic dermatitis patients prior to regulatory intervention for chromium in leather: a questionnaire study. *Contact Dermatitis*, v. 71, n. 6, p. 338-347, dez. 2014.

BREGNBAK, D. *et al.* Chromium (VI) release from leather and metals can be detected with a diphenylcarbazide spot test. *Contact Dermatitis*, v. 73, n. 5, p. 281-288, nov. 2015a.

BREGNBAK, D. *et al.* Chromium allergy and dermatitis: prevalence and main findings. *Contact Dermatitis*, v. 73, n. 5, p. 261-280, nov. 2015b.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. *Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações*. Oxford University press: Almedina, 1993. 472 p.

BRITO FILHO, D. *Toxicologia humana e geral*. 2. ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1988. 678p.

BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio ambiente*, v. 13, p.129-146, jan-dez. 2003.

BROADLEY, M. *et al.* Zinc in plants. *New Phytologist*, v. 173, n. 4, p. 677-702, fev. 2007.

BROWN, K.; WUEHLER, S.; PEERSON, J. M. The Importance of zinc in human nutrition and estimation of the global prevalence of zinc deficiency. *Food and Nutrition Bulletin*, v. 22, n. 2, p. 113-125, jan. 2001.

BURCKHARD, S.R.; SCHWAB, A. P.; BANKS, M. K. The effects of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings. *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, n. 2-3, p. 135-145, maio 1995.

CALDERON-PORCAYO, J. *et al.* Corrosion performance of Cu-based coins in artificial Sweat. *Journal of Chemistry*, v. 2016, n. 4, p. 1-11, nov. 2016.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 845 p.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 912 p.

CARMEZIM, M. J. *et al.* Electrochemical behaviour of thermally treated Cr-oxide films deposited on stainless steel. *Corrosion Science*, v. 44, n. 3, p. 451-465, abr. 2002.

CARMEZIM, M. J. *et al.* Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, v. 47, n. 3, p. 581-591, mar. 2005.

CASARETT AND DOULL'S TOXICOLOGY. *The Basic Science of Poisons*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1996. 111 p.

CASARETT AND DOULL'S TOXICOLOGY. *The Basic Science of Poisons*. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2001. 1236 p.

CASTRO, G. M. Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferrítico ABNT 430. 2005. 139f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – Minas Gerais, 2005.

CAUDURO, F. Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos. 2003. 83f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Santa Catarina, 2003.

CEMPEL, M.; NIKEL, G. A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 3, p. 375-382, jan. 2006.

CETESB, S. M. S.; YAMANAKA, H. T.; PACHECO, C. E.M. Bijuterias. São Paulo, 2005, 54 p.

CHANEY, R. L. *Zinc in Soils and Plants* In: Anais do Simpósio Internacional sobre 'Zinco em Solos e Plantas' realizado na Universidade da Austrália Ocidental, 27-28 de setembro de 1993 Dordrecht: Springer Netherlands., 1993. 208p.

CHEN, Q. Y. *et al.* Chapter 8: *Mechanisms of nickel carcinogenesis*. In: *Essential and Non-Essential metals. Molecular and Integrative Toxicology*. New York: Springer International Publishing, p. 181-197, 2017.17p.

CHENG, C. Q. *et al.* Leaching of heavy metal elements in solder alloys. *Corrosion Science*, v. 53, n. 5, p. 1738-1747, maio 2011.

CHEONG, H. S. *et al.* Nickel and cobalt release from jewellery and metal clothing items in Korea. *Contact Dermatitis*, v. 70, n. 1, p. 11-18, jan. 2014.

CHIAVERINI, V. *Tecnologia Mecânica*. v. 1, 2. ed. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1977. 478p.

CHOUDHURY, H. *et al.* *Toxicological Review of Zinc and Compounds*. Review. Report nº. EPA/635/R-05/002, 2005.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606p.

CONTADO, C.; PAGNONI, A. A new strategy for pressed powder eye shadow analysis: Allergenic metal ion content and particle size distribution. *Science of The Total Environment*, v. 432, p. 173-179, ago. 2012.

COSTA, I. *et al.* Comportamento de corrosão de brincos com revestimento de ouro utilizados para perfuração de orelhas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 13º, 1998, Curitiba- Paraná, *Resumo expandido*, Curitiba- Paraná, 1998.

COSTELLO, L. C.; FRANKLIN, R. B. New role of zinc in the regulation of prostate citrate metabolism and its implications in prostate cancer. *Prostate*, v. 35, n. 4, p. 285-296, jun. 1998.

COUSINS, R. J. A role of zinc in the regulation of gene expression. *Proceedings of the Nutrition Society*, v. 57, n. 2, p. 307-311, maio 1998.

CRISTAUDO, A. *et al.* Nickel dermatitis from earrings 15 years after EU directive implementation: a clinical-epidemiological study and a market survey in Rome, Italy. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, v. 33, n. 10, p. 1928-1934, set. 2019.

CRUZ, H. F. M. M. Estudo da resistência à corrosão de absorsores em sistemas solares térmicos. 2010. 172f. *Projeto de Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)*. Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Portugal, 2010.

CUI, X. Y. *et al.* Toxic metals in children's toys and jewelry: Coupling bioaccessibility with risk assessment. *Environmental Pollution*, v. 200, p. 77-84, maio 2015.

CUVACA, A. M. D. B. Estudo exploratório da lixiviação simulada de Cd e Pb presentes em bijuterias. 2017. 74f. *Dissertação (Mestrado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - Minas Gerais, 2017.

DA COL, J. A. Avaliação rápida, direta e sem geração de resíduos de amostras da vida cotidiana por fluorescência de raios X por dispersão em energia. 2013. 184f. *Tese (Doutorado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo, 2013.

DA COL, J. A. A brief overview of metal analysis in alloys and related matrices: Some classical methods and modern spectroscopic methods. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 4, p. 989-1009, maio 2014.

DA MATA, L. P.; FRANÇA, A. T.; ZIMMERMAN, J. R. Systemic nickel allergy syndrome. *World Allergy Organization Journal*, v. 8, p. A89, abr. 2015.

DAPUL, H.; LARAQUE, D. Lead poisoning in children. *Advances in Pediatrics*, v. 61, n. 1, p. 313-333, ago. 2014.

DAVIS, J. R. ASM Specialty Handbook: *Copper and Copper Alloys*, 2001, 652p.

DAYAN, A.D.; PAINE, A.J. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000, *Human Experimental Toxicology*, v.20, n. 9, p.439-451, set. 2001.

- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparações de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. 1<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: EDPUCRS, 2007. 60 p.
- DENG, Y. *et al.* The effect of hexavalent chromium on the incidence and mortality of human cancers: A meta-analysis based on published epidemiological cohort studies, *Frontiers in oncology*, v. 9, n. 24, p.1-15, fev. 2019.
- DIJKSTRA, J. J.; VAN DER SLOOT, H. A.; COMANS, R. N. J. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Applied Geochemistry*, v. 21, n. 2, p. 335-351, fev. 2006.
- DRELICH, A. J. *et al.* Importance of oxide film in endovascular biodegradable zinc stents. *Surface Innovations*, v. 4, n. 3, p. 133-140, set. 2016.
- DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na agricultura*, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.
- DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v. 30, n. 2, p. 3-15, set-dez., 2003.
- DUARTE, I. *et al.* Nickel, chromium and cobalt: the relevant allergens in allergic contact dermatitis. Comparative study between two periods: 1995-2002 and 2003-2015. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, v. 93, n. 1, p. 59-62, fev. 2008.
- DURAN, B.; BERKET, G.; DURAN, M. Electrochemical synthesis and characterization of poly(m-phenylenediamine) films on copper for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, v. 73, n. 2-3, p. 162-168, fev. 2012.
- EMSLEY, J. *Chromium. Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*. Oxford: Oxford University Press, 2001. 538p.
- EMSLEY, J. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford: Oxford University Press, 2003. 560p.
- ERDMAN JR. J. W; MACDONALD I. A.; STEVEN H. Z. *Present knowledge in nutrition*. 10.ed. Hong Kong: Wiley-Blackwell Publishing, 2012. 1328p.
- FAGE, S.; FAURSCHOU, A.; THYSSEN, J. P. Copper hypersensitivity. *Contact Dermatitis*, v. 71, n. 4, p. 191-201, out. 2014.
- FATTAH-ALHOSSEINI, A. *et al.* Effect of solution concentration on semiconducting properties of passive films formed on austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, v. 52, n. 1, p. 205-209, jan. 2010.
- FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A. R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 481-544, jan. 2020.

FAUSTINO, M. G. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de metais em amostras de água por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES). 2015. 149 f. *Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais)*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo – São Paulo, 2015.

FERNÁNDEZ-NIETO, M. *et al.* Occupational asthma due to chromium and nickel salts. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, v. 79, n. 6, p. 483-486, jun. 2006.

FERREIRA, J. T. L. Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos. 2005. 241 f. *Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)*. Programa de Pós-graduação em Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, 2005.

FERREIRA, M. A. L. Estudo de riscos à saúde do trabalhador e ao meio ambiente na produção de joias e bijuterias de Limeira -SP. 2005. 186f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Metodista de Piracicaba, Santa Bárbara D'Oeste - São Paulo, 2005.

FERREIRA, T. Análise de Cádmio e Chumbo em bijuterias por Espectrometria de Absorção Atômica por chama (FAAS) e Voltametria de Pulso Diferencial (VPD). 2016. 73f. *Dissertação (Mestrado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - Minas Gerais, 2016.

FILHO, V. F. N. Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF). *Departamento de Ciências Exatas/ESALQ Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA*, p. 1-49, 1999.

FILON, L. F. *et al.* In vitro absorption of metal powders through intact and damaged human skin. *Toxicology in Vitro*, v. 23, n. 4, p. 574-579, jun. 2009.

FLINT, G. N. A metallurgical approach to metal contact dermatitis. *Contact Dermatitis*, v. 39, n. 5, p. 213-221, nov. 1998.

FORTOUL, T. I. *et al.* Sex differences in bronchiolar epithelium response after the inhalation of lead acetate (Pb). *Toxicology*, v. 207, n. 2, p. 323-330, fev. 2005.

FOSMIRE, G. J. Zinc toxicity. *The American Journal of Clinical Nutrition*, v. 51, n. 1, p. 225-227, fev. 1990.

FOWLER, J. F. Jr. Cobalt. *Dermatitis*, v. 27, n. 1, p. 3-8, jan-fev. 2016.

FREIRE, L. *et al.* The passive behavior of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. *Eletrochimica Acta*, v. 55, n. 21, p. 6174-6181, ago. 2010.

GARG, S. *et al.* Nickel allergy following European Union regulation in Denmark, Germany, Italy and the U.K. *British Journal of Dermatology*, v. 169, n. 4, p. 854-858, out. 2013.

GARNER, L. A. Contact dermatitis to metals. *Dermatologic Therapy*, v. 17, n. 4, p. 321-327, set. 2004.

GENCHI, G. *et al.* Nickel: Human health and environmental toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 3, p.1-21, jan. 2020.

GENCHI, G. *et al.* The effects of cadmium toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 11, p. 1-24, maio 2020.

GENG, H. *et al.* Leaching behavior of metals from iron tailings under varying pH and low-molecular-weight organic acids. *Journal of Hazardous Materials*, v. 383, p. 121-136, fev. 2020.

GENTIL, V. *Corrosão*. 4ª ed. LTC: Rio de Janeiro, 2003. 346 p.

GENTIL, V. *Corrosão*. Cap. 27. 6ª ed. LTC: Rio de Janeiro, 2011. 376 p.

GHASEMI, S.; AZIZI, A. Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modeling. *Journal of Materials Research and Technology*, v.7, n. 2, p. 118-125, abr. 2018.

GHISI, M. Determinação de Cu e Fe em Biodiesel por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica e Estudo do Efeito Catalítico destes Metais sobre a Estabilidade Oxidativa do Biodiesel. 2011. 90f. *Dissertação (Mestrado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - Maranhão, 2011.

GIL F. J. *et al.* In vitro corrosion behavior and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *International Dental Journal*, v. 49, n. 6 p. 361–367, dez. 1999.

GINÉ-ROSIAS, M.F. *Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente: (ICP-AES)*. Piracicaba: CENA/USP, 1998. 143 p.

GLUTSCH, V.; HAMM, H.; GOEBELER, M. Zinc and skin: an update. *Journal der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft*, v. 17, n. 6, p. 589-596, jun. 2019.

GOLDSTEIN, J. *et al.* *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3ª ed. Springer US, 2003. 689 p.

GRAY, L. G. S. *et al.* Effect of pH and temperature on the mechanism of carbon steel corrosion by aqueous carbon dioxide. *Corrosion, NACE*, p. 1- 26, 1990.

GREENWAY, J.A.; GERSTENBERGER, S. An evaluation of lead contamination in plastic toys collected from day care centers in the Las Vegas Valley, Nevada, USA. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 85, n. 4, p. 363-366, out. 2010.

GRIMSTONE, A. V. *O Microscópio Eletrônico em Biologia*. Editora Pedagógica e Universidade Ltda; Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, 1980. 70 p.

GUIMARÃES, L. Estudo da especiação química do  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso a partir de cálculos DFT: Implicações para o mecanismo de oxidação da pirita. 2005. 106 f. (*Dissertação de Mestrado em Química*). Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – Minas Gerais, 2005.

GUNEY, M.; ZAGURY, G. J. Heavy metals in toys and low-cost jewelry: Critical review of U.S. and Canadian legislations and recommendations for testing. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 8, p. 4265-4274, abr. 2012.

GUNEY, M.; ZAGURY, G. J. Contamination by ten harmful elements in toys and children's jewelry bought on the North American market. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 11, p. 5921-5930, jun. 2013.

HABIB, K. In-situ monitoring of pitting corrosion of copper alloys by holographic interferometry. *Corrosion Science*, v. 40, n. 8, p. 1435-1440, ago. 1998.

HAMANN, C. R. *et al.* Assessment of nickel release from earrings randomly purchased in China and Thailand using the dimethylglyoxime test. *Contact Dermatitis*, v. 62, n. 4, p. 232–240, mar. 2010.

HAMANN, D. *et al.* Jewellery: alloy composition and release of nickel, cobalt and lead assessed with the EU synthetic sweat method: The composition of earrings. *Contact Dermatitis*, v. 73, n. 4, p. 231-238, out. 2015.

HAMANN, C. *et al.* Cobalt release from inexpensive earrings from Thailand and China. *Contact Dermatitis*, v. 64, n. 4, p. 238-240, abr. 2011.

HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering: C*, v. 24, n. 6-8, p. 745-752, dez. 2004.

HANSEN, B. M.; MENNE, T.; JOHANSEN, J. D. Cr (III) and Cr (VI) in leather and elicitation of eczema. *Contact Dermatitis*, v. 54, n. 5, p. 278-282, maio 2006.

HAYAT, M. T. *et al.* Chapter 7: *Environmental hazards of cadmium: past, present, and future*. In: *Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants*. 1. ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2018. 619 p.

HAYNES, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 97 ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. 2670 p.

HEAKAL, F. E.-T.; FOUDA, A. S.; RADWAN, M. S. Some new thiadiazole derivatives as corrosion inhibitors for 1018 carbon steel dissolution in sodium chloride solution. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, n. 8, p. 3140-3163, ago. 2011.

HEDBERG, Y. S. *Metal allergy: Chromium*. In: Chen JK, Thyssen JP, editors. *Metal allergy: from dermatitis to implant and device failure*. Cham: Springer International Publishing, 2018. 578 p.

HEDBERG, Y. S.; WEI, Z.; MATURA, M. High release of hexavalent chromium into artificial sweat in a case of leather shoe-induced contact dermatitis. *Contact Dermatitis*, v. 82, n. 3, p. 179-181, mar. 2020.

HEGEWALD, J. *et al.* A multifactorial analysis of concurrent patch-test reactions to nickel, cobalt, and chromate. *Allergy*, n. 3, v. 60, p. 372-378, mar. 2005.

HENDERSON, R.G. *et al.* Acute oral toxicity of nickel compounds. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 62, n. 3, p. 425-432, abr. 2012.

HILL, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. 2<sup>a</sup> ed. Blackwell Publishing, 2007. 448 p.

HILLYER, M. M. *et al.* Multi-technique quantitative analysis and socioeconomic considerations of lead, cadmium, and arsenic in children's toys and toy jewelry. *Chemosphere*, v. 108, p. 205-213, ago. 2014.

HINDSÉN, M.; PERSSON, L.; GRUVBERGER, B. Allergic contact dermatitis from cobalt in jewellery. *Contact Dermatitis*, v. 53, n. 6, p. 350-351, dez. 2005.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH S. R. *Princípios de análise instrumental*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p.

HOSHIKO, E.; OLESEN, A. Toxic cadmium common in China's cheap jewelry, 2010. Disponível em: [http://articles.sfgate.com/2010-01-13/news/17827817\\_1\\_cadmium-safety-of-chineseexports-china-s-government](http://articles.sfgate.com/2010-01-13/news/17827817_1_cadmium-safety-of-chineseexports-china-s-government). Acessado em 26 de janeiro de 2021.

HOSTYNEK, J. J.; MAIBACH, H. Copper hypersensitivity: Dermatologic aspects. *Reviews on Environmental Health*, v. 18, n. 3, p. 153-183, jan. 2003.

HOSTYNEK, J. J.; MAIBACH, H. Skin penetration by metal compounds with special reference to copper. *Toxicology Mechanisms and Methods*, v. 16, n. 5, p. 245-265, jan. 2006.

HOU, X. *et al.* Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 1-25, mar. 2016.

HU, Y. B. *et al.* Effects of solution pH and Cl<sup>-</sup> on electrochemical behavior of an Aermet 100 ultra-high strength steel in acidic environments. *Corrosion Science*, v.53, n. 12, p. 4159-4165, dez. 2011.

IARC - International Agency for Research on Cancer (IARC). *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans Beryllium, Cadmium, Mercury and exposures in the glass manufacturing industry*; IARC Scientific Publications: Lyon, France, v. 58, p. 119-238, 1993.453p.

IARC - International Agency for Research on Cancer (IARC). *Cobalt in hard metals and cobalt sulfate, gallium arsenide, indium phosphide and vanadium pentoxide*. In *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, v. 86, p. 65-74, 2006. 353p.



IARC - International Agency for Research on Cancer (IARC). “Cadmium and Cadmium compounds” in *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, Lyon, France, v. 100C, p.121-141, 2012. 527p.

IARC - International Agency for Research on Cancer (IARC). “Overall evaluations of carcinogenicity. An updating of IARC Monographs, vols. 1 to 42” in *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, suplemento n. 7, p.1-440, 1987. 440p.

IARC - International Agency for Research on Cancer (IARC). “Chromium, nickel and welding,” in *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, The International Agency for Research on Cancer, Scientific Publications, Lyon, France, v. 49, p.49-256, 1990. 877p.

IARC - International Agency for Research on Cancer (IARC). *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans-Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry. In Summary of Data Reported and Evaluation; International Agency for Cancer Research-World Health Organization: Geneva, Switzerland, v. 58, p., 1997. 444p.*

IARC - International Agency for Research on Cancer (IARC). *Nickel and nickel compounds. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk Human*, v. 100C, p.169–211, 2012. 527p.

IDO, T. *et al.* Oral lichen planus due to zinc in dental restorations. *Contact Dermatitis*, v. 47, n. 1, p. 51-51, jul. 2002.

ILYASOVA, D.; SCHWARTZ, G. Cadmium and renal cancer. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 207, n. 2, p. 179-186, set. 2005.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia; *DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos*. Brasil, 2010.

JACOBS, E. D. *et al.* The relationship of housing and population health: A 30-year retrospective analysis. *Environmental Health Perspectives*, v. 117, n. 4, p. 597-604, abr. 2009.

JAROŠÍKOVÁ, A. *et al.* The pH-dependent leaching behavior of slags from various stages of a copper smelting process: Environmental implications. *Journal of Environmental Management*, v. 187, p. 178-186, fev. 2017.

JARRARD, D. F. Does Zinc supplementation increase the risk of prostate cancer? *Archives of Ophthalmology*, v. 123, n. 1, p. 102-103, jan. 2005.

JEFFRIES, E. E-wasted. *World Watch J*, v. 19, n. 4, ago. 2006. Disponível em: <http://www.worldwatch.org/node/4108>. Acessado em 24 de janeiro de 2021.

JELLESEN, M. S. Chapter 2: *Metals and Corrosion In: Metal Allergy*, Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 17-22. 578p.

JIGLETSOVA, S. K. *et al.* Studies of initial stages of biocorrosion of steel. *Applied Biochemistry Microbiology*, v. 36, n. 6, p. 550-554, nov. 2000.

- JIN, T. *et al.* Surface characterization and corrosion behavior of 90/10 Copper-Nickel alloy in marine environment. *Materials*, v. 12, n. 11, jun. 2019.
- JOHNSON, T. C. *et al.* An examination of relative trends of atomic LODs in the Inductively Coupled Plasma. *Spectrochimica Acta Parte B: Atomic Spectroscopy*, v. 52, n. 1, p. 125–129, jan. 1997.
- JOSEPH, P. Mechanisms of cadmium carcinogenesis. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 238, n. 3, p. 272-279, ago. 2009.
- JULANDER, A. *et al.* Cobalt-containing alloys and their ability to release cobalt and cause dermatitis. *Contact Dermatitis*, v. 60, n. 3, p. 165-170, mar. 2009.
- JULANDER, A. Chapter 28: Cobalt; In: *Metal Allergy*. 1.ed. Springer: Cham, p. 365-372, 2018. 578p.
- KARLBERG, A. T.; BOMAN, A.; WAHLBERG, J. A. Copper – a rare sensitizer. *Contact Dermatitis*, v. 9, n.2, p. 134-139, abr. 1983.
- KELLER, P.; STREHBLOW, H. H. XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corrosion Science*, v. 46, n. 8, p. 1939–1952, ago. 2004.
- KIM, Y. Y. *et al.* Evaluating the Nickel content in metal alloys and the threshold for Nickel-Induced allergic contact dermatitis. *Journal of Korean Medical Science*, v. 23, n. 2, p. 315-319, abr. 2008.
- KIRKHAM, M. B. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma*, v. 137, n. 1-2, p. 19-32, dez. 2006.
- KOMONWEERAKET, K. *et al.* Effects of pH on the leaching mechanisms of elements from fly ash mixed soils. *Fuel*, v. 140, p. 788-802, jan. 2015.
- KOVAČEVIĆ N. *et al.* The Effect of pH value of a simulated physiological solution on the corrosion resistance of orthopaedic alloys. *Acta Chimica Slovenica*, v. 59, n.1, p. 144-155, mar. 2012.
- KUMAR, A.; PASTORE, P. Lead and cadmium in soft plastic toys. *Current Science*, v. 93, n. 6, p. 818-822, set. 2007.
- KUMAR, A. *et al.* Lead toxicity: Health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 17, n. 7, p. 1-33, mar. 2020.
- KURABI, A. *et al.* Innate Immunity: Orchestrating inflammation and resolution of otitis media. *Current Allergy and Asthma Reports*, v. 16, n. 1, p. 6, jan. 2016.

LAGRELIUS, M. *et al.* High prevalence of contact allergy in adolescence: results from the population-based BAMSE birth cohort: Contact allergy in adolescents. *Contact Dermatitis*, v. 74, n.1, p. 44-51, jan., 2016.

LANSDOWN A.B.; SAMPSON B. Dermal toxicity and percutaneous absorption of cadmium in rats and mice. *Laboratory Animal Science*, v. 46, n. 5, p. 549-554, out. 1996.

LAUWERYS, R.; LISON, D. Health risks associated with cobalt exposure - An overview. *Science of The Total Environment*, v. 150, n. 1-3, p. 1-6, jun. 1994.

LARESE, F. F. *et al.* In vitro percutaneous absorption of cobalt. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, v. 77, n. 2, p. 85-89, fev. 2004.

LARESE, F. F. *et al.* In vitro percutaneous absorption of metal compounds. *Toxicology Letters*, v. 170, n. 1, p. 49-56, abr. 2007.

LARESE, F. F. *et al.* In vitro percutaneous absorption of chromium powder and the effect of skin cleanser. *Toxicology in Vitro*, v. 22, n. 6, p. 1562-1567, set. 2008.

LEAL, P. P. *et al.* Copper pollution exacerbates the effects of ocean acidification and warming on kelp microscopic early life stages. *Scientific Reports*, v. 8, n. 1, p. 14763, dez. 2018.

LEDESMA, E. F. *et al.* The role of pH on leaching of heavy metals and chlorides from electric arc furnace dust in cement-based mortars. *Construction and Building Materials*, v. 183, p. 365-375, set. 2018.

LEE, J. Y. *et al.* Contact dermatitis in Korean dental technicians. *Contact Dermatitis*, v. 45, n. 1, p. 13-16, jul. 2001.

LEJDING, T. *et al.* A retrospective investigation of hexavalent chromium allergy in southern Sweden. *Contact Dermatitis*, v. 78, n. 6, p. 386-392, jun. 2018.

LEVIN, S. M.; GOLDBERG, M. Clinical evaluation and management of lead-exposed construction workers. *American Journal of Industrial Medicine*, v. 37, n. 1, p. 23-43, jan. 2000.

LEW, K. *Understanding the Elements of the Periodic Table: Zinc*. 1ed. New York: The Rosen Publishing Group, 2008. 48p.

LHODI, M. J. K.; DEEN, K. M.; HAIDER, W. Corrosion behavior of additively manufactured 316L stainless steel in acidic media. *Materialia*, v. 2, p. 111-121, out. 2018.

LIDÉN, C. *et al.* Cobalt allergy: suitable test concentration, and concomitant reactivity to nickel and chromium. *Contact Dermatitis*, v. 74, n. 6, p. 360-367, jun. 2016.

LISON D. Cobalt. In: Nordberg GF, Fowler BA, Nordberg M, *et al.*, editors. *Handbook on the toxicology of metals*. 3ed. Burlington: Academic Press, 2007, 1024p.

- LOCALI, T. T. Um estudo sobre trabalho e educação das crianças no setor de joias e bijuterias em Limeira. 2011. 95f. Dissertação (*Mestrado em Educação*). Programa de Pós-Graduação em Educação, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2011.
- LORANG, G. *et al.* Chemical composition of passive films on AISI 304 stainless steel. *Journal Electrochemical Society*, v. 141, n. 12, p. 3347–3356, dez. 1994.
- LUCCHETTI, M. C. *et al.* Cobalt-chromium alloys in dentistry: An evaluation of metal ion release. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 114, n. 4, p. 602-608, out. 2015.
- MAAS, R. P. *et al.* Lead content and exposure from children's and adult's jewelry products. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 74, n. 3, p. 437-444, mar. 2005.
- MAFRA, D.; COZZOLINO, S. M. F. Importância do zinco na nutrição humana. *Revista de Nutrição*, v. 17, n. 1, p. 79-87, mar. 2004.
- MAIA, D. J. *et al.* Experimento sobre a influência do pH na corrosão do ferro. *Química Nova na Escola*, v. 37, n. 1, p. 71-75, fev. 2015.
- MALIK, M.; MANSUR, A. Copper sulphate poisoning and exchange transfusion. *Saudi Journal of Kidney Diseases Transplantation*, v. 22, n. 6, p. 1240-1242, nov. 2011.
- MANFRON, M. *et al.* Análise química de ligas metálicas utilizadas em joias e bijuterias na região de Passo Fundo. In: Congresso Brasileiro de Química, 56<sup>o</sup>, 2016, Belém - Pará, *Resumo expandido*, Passo Fundo – Rio Grande do Sul, 2016.
- MANN, M. *et al.* Lead poisoning of a child associated with use of a Cambodian amulet – New York City. *Morbidity and Mortality Weekly Report*, v. 60, n. 3, p. 69-71, jan. 2011.
- MANTUANO, D. P. *et al.* Pilhas e baterias portáteis: legislação, processos de reciclagem e perspectivas. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n. 21, p. 1-13, set. 2011.
- MARCUS, P.; MAURICE, V.; STREHBLOW, H. H. Localized corrosion (pitting): a model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. *Corrosion Science*, v. 50, n. 9, p. 2698–2704, set. 2008.
- MARET, W. *Zinc biochemistry, physiology and homeostasis - recent perceptions and current trends*. 1.ed. Springer: Holanda, 2001. 232 p.
- MARQUES, J. R. Otimização e validação de metodologia analítica para determinação de metais e semimetais em efluentes líquidos por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES). 2015. 195 f. *Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais)*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo – São Paulo, 2015.
- MAURICE, V.; YANG, W. P.; MARCUS, P. XPS and STM study of passive films formed on Fe-22 Cr (110) single-crystal surfaces. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, n. 4, abr. 1996.

- MEDEIROS, J. G. Corrosão do aço API K55 causada por salmouras de cloreto de sódio utilizadas na indústria de petróleo. 2019. 94f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – Rio Grande do Norte, 2019.
- MEJIAS, C. E. I. *et al.* Copper removal using a heavy-metal resistant microbial consortium in a fixed-bed reactor. *Water Research*, v. 62, p. 156-166, out. 2014.
- MENEGÁRIO, A. A.; GINÉ, M. F. Determinações multi-elementares de metais, sulfato e cloreto em amostras de águas por Espectrometria de Massas com fonte de Plasma (ICP-MS). *Química Nova*, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 414-417, jul. 1998.
- MENG, Y. *et al.* Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution. *Bioactive Materials*, v. 4, p. 87-96, dez. 2019.
- MERCAN, S. A comprehensive artificial sweat study for quantitation of Nickel and other inorganic elements released from imitation earrings purchased in Istanbul market. *Biological Trace Element Research*, v. 194, n. 1, p. 303-312, mar. 2020.
- MERÇON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. *Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico*. *Química Nova na Escola*, v. 1, n. 19, p. 11-14, maio 2004.
- MIAO, W. *et al.* Pitting corrosion of Zn and Zn-Al coated steels in pH 2 to 12 NaCl solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 154, n. 1, p. C7-C15, jan. 2007.
- MIDANDER, K. *et al.* Cobalt skin dose resulting from short and repetitive contact with hard metals. *Contact Dermatitis*, v. 70, n. 6, p. 361-368, jun. 2014.
- MILOŠEV, I.; KOSEC, T. Metal ion release and surface composition of the Cu-18Ni-20Zn nickel-silver during 30 days immersion in artificial sweat. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 2, p. 644-652, nov. 2007.
- MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, n. 1-3, p. 1-19, ago. 2010.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low-cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 2, p. 762-811, set. 2006.
- MOHAN, D.; SINGH, K.P.; SINGH, V. K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 4, p. 1027-1042, fev. 2005.
- MORGAN, B.; LAHAV, O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe (II) oxidation by O<sub>2</sub> in aqueous solution-basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere*, v. 68, n. 11, p. 2080-2084, mar. 2007.

MORRONI, L. *et al.* First molecular evidence of the toxicogenetic effects of copper on sea urchin *paracentrotus lividus* embryo development. *Water Research*, v. 160, p. 415-423, set. 2019.

MORTZ, C. G.; ANDERSEN, K. E. Allergic contact dermatitis in children and adolescents. *Contact Dermatitis*, v. 41, n. 3, p. 121-130, set. 1999.

MUÑOZ, A.; COSTA, M. Elucidating the mechanisms of nickel compound uptake: A review of particulate and nano-nickel endocytosis and toxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 260, n. 1, p. 1-16, abr. 2012.

MURPHY, T. *et al.* Metal contamination in low-cost jewelry and toys in Cambodia. *Journal of Health and Pollution*, v. 6, n. 11, p. 47-57, set. 2016.

NEGEV, M. *et al.* Regulation of chemicals in children's products: How U.S. and EU regulation impacts small markets. *Science of The Total Environment*, v. 617, p. 462-471, mar. 2018.

NOLTE, J. *ICP Emission Spectrometry, A practical Guide*. New York: Willey-VCH, 2003. 267p.

OLIVEIRA, T. V. S. DE. Estudo de testes de lixiviação aplicados aos resíduos perigosos solidificados/estabilizados com cimento. 2002. 150f. *Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)*. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - Minas Gerais, 2002.

OLIVEIRA, E. M. Desenvolvimento de banhos ácidos na presença de poliálcoois para eletrodeposição de liga de Zn-Ni. Caracterização eletroanalítica do processo de deposição e caracterização química, física e morfológica dos filmes de Zn-Ni. 2008. 118f. *Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica)*. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – São Paulo, 2008.

PAIS, A. *et al.* Determinação de cádmio em bijuterias oriundas da china. *Química Nova*, São Paulo, v. 41, n.10, p. 1218-1225, ago. 2018.

PAISANI, J.C. *et al.* Uso da microscopia eletrônica de varredura com análise química para caracterização morfológica e elementar de materiais coluviais do planalto de Palmas/Água Doce (Sul do Brasil). *Revista Geonorte*, v.5, n. 17, p.111 -116, jan. 2014.

PAŃCIKIEWICZ, K.; TUZ, L.; ZIELIŃSKA-LIPIEC, A. Zinc contamination cracking in stainless steel after welding. *Engineering Failure Analysis*, v. 39, p. 149-154, abr. 2014.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; OHBA, M. *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. São Paulo: IPT, 1993. 2v.

PAUSTENBACH, D. J. *et al.* A review of the health hazards posed by cobalt. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 43, n. 4, p. 316-362, abr. 2013.

- PETRY, C. F. Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES. 2005. 73f. *Dissertação (Mestrado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - Rio Grande do Sul, 2005.
- PIROT, F. *et al.* In vitro study of percutaneous absorption, cutaneous bioavailability and bioequivalence of zinc and copper from five topical formulations. *Skin Pharmacology and Physiology*, v. 9, n. 4, p. 259-269, 1996a.
- PIROT, F. *et al.* Simultaneous absorption of copper and zinc through human skin in vitro: influence of counter-ion and vehicle. *Skin Pharmacology and Physiology*, v. 9, n. 1, p. 43-52, 1996b.
- PORCAYO-CALDERON, J. *et al.* Corrosion performance of Cu-based coins in artificial sweat. *Journal of Chemistry*, v. 2016, p. 1-11, nov. 2016.
- POUZAR, M. *et al.* Nickel release from piercing jewellery. *SRX. Chemistry*, v. 2010, p. 1-6, mar. 2010.
- POUZAR, M. *et al.* The health risk of Cd released from low-cost jewelry. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 14, n. 5, p. 1-8, maio 2017.
- PRINCE, A. A. Estudo para o controle de corrosão interna de tubulações de aço do sistema de abastecimento de água da Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH). In: *Seminário Internacional: O problema da corrosão na engenharia sanitária e ambiental*, Belo Horizonte: Sociedade Mineira de Engenharia, 1994.
- QUINA, M. J.; BORDADO, J. C. M.; QUINTA-FERREIRA, R. M. The influence of pH on the leaching behavior of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Management*, v. 29, n. 9, p. 2483-2493, set. 2009.
- RAJ, S. *et al.* Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, v. 4, n. 3, p. 186-193, jul. 2012.
- RAJ, D.; CHOUDHURY, A.; MAITI, S.K. Ecological risk assessment of mercury and other heavy metals in soils of coal mining area: A case study from the eastern part of a Jharia coal field, India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, v. 23, n. 4, p. 767-787, maio 2017.
- RAJ, D.; MAITI, S. Sources, bioaccumulation, health risks and remediation of potentially toxic metal(loid)s (As, Cd, Cr, Pb and Hg): an epitomised review sources, bioaccumulation, health risks and remediation of potentially toxic metal(loid)s (As, Cd, Cr, Pb and Hg): an epitomised review. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 192, n. 2, p. 1-20, jan. 2020.
- REIS, E. M. S. Implementação e validação de um método de ensaio em ICP- OES para a determinação de metais totais em amostras de água. 2018. 166f. *Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica)*. Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal, 2018.
- REQUENA, W. A. P. O papel do APL de joias e bijuterias no desenvolvimento urbano de Limeira – SP. 2006. 162f. *Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo)*. Programa de

Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo - São Paulo, 2006.

REZIĆ, I.; ĆURKOVIĆ, L.; UJEVIĆ, M. Metal ion release from electric guitar strings in artificial sweat. *Corrosion Science*, v. 51, n. 9, p. 1985-1989, set. 2009.

REZIĆ, I.; ZEINER, M.; STEFFAN, I. Determination of allergy-causing metals from coins. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, v. 140, n. 2, p. 147-151, fev. 2009.

RIBEIRO, F.A. L.; FERREIRA, M. M. C. Planilha de Validação: Uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 164-171, dez. 2007.

RICK, C. F. Estudo da liga à base de Zn-Al-Cu-Mg aplicada na fabricação de joias folhadas. 2006. 99f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - Rio Grande do Sul, 2006.

RIEDEL, G. F. *Copper in Encyclopedia of Ecology*, pp. 778-783, Elsevier, Oxford, UK, 2008.

ROGERO, S. O. *et al.* Cytotoxicity due to corrosion of ear-piercing studs. *Toxicology in Vitro*, v. 14, n. 6, p. 497-504, dez. 2000.

ROMAINE, A. *et al.* Importance of the surface and environmental conditions on the corrosion behavior of brass, steel and brass coated steel wires and brass coated steel cords. *Corrosion Science*, v. 177, dez. 2020.

ROSA, A. P. F. Joias em aço inoxidável: proposta para produção artesanal. 2006. 96f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Santa Catarina, 2006.

RUPPENTHAL, J. E. Toxicologia. Universidade Federal de Santa Maria: Rede e-Tec Brasil, 2013. Disponível em: <[http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos\\_seguranca/sexta\\_etapa/toxicologia.pdf](http://estudio01.proj.ufsm.br/cadernos_seguranca/sexta_etapa/toxicologia.pdf)>. Acesso em: 20 maio 2021.

RYAN, M. P. *et al.* Stainless-steel corrosion and MnS inclusions. *Nature*, v. 424, n. 6947, p. 389-390, jul. 2003.

SAITO, N. *et al.* Generalized exacerbation of systemic allergic dermatitis due to zinc patch test and dental treatments. *Contact Dermatitis*, v. 62, n. 6, p. 372-373, jun. 2010.

SAITO, M. *et al.* Molecular mechanisms of nickel allergy. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 17, n. 2, p. 1-8, fev. 2016.

SAIKI, M. *et al.* Characterization of ear-piercing studs and their corrosion products by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 248, n. 1, p. 133-136, abr. 2001.



SAIKIA, N. *et al.* pH dependent leaching of some trace metals and metalloid species from lead smelter slag and their fate in natural geochemical environment. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 7, p. 348-358, set. 2018.

SAINT-MEZARD, P. *et al.* Allergic contact dermatitis. *European Journal of Dermatology*, v. 14, n. 5, p. 295, set. 2004.

SAINT'PIERRE, T. D. Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de metais traço em álcool combustível e gasolina por espectrometrias de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado. 2004. 108f. *Tese (Doutorado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - Santa Catarina, 2004.

SAKAI, T.; HATANO, Y.; FUJIWARA, S. Systemic contact dermatitis due to zinc successfully treated with a zinc-restricted diet: a case report. *Allergology International*, v. 62, n. 2, p. 265-267, jun. 2013.

SALEM, C. *Jóias Os Segredos da Técnica*. São Paulo: Gráfica Newpress, 2000. 190p.

SALLES, F. J. Avaliação da presença de elementos potencialmente tóxicos decorrentes da produção informal e domiciliar de jóias e bijuterias na rede de esgoto sanitário de Limeira – SP. 2017. 101f. *Dissertação (Mestrado em Ciências)*. Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública. Universidade de São Paulo, São Paulo – São Paulo, 2017.

SANTOS, A. D. DOS. Estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da Região Metropolitana de São Paulo. 2003. 265f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - São Paulo, 2003.

SANTOS, G. C. G. DOS. Comportamento de B, Zn, Mn, e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. 2005. 150f. *Tese (Doutorado em Agronomia)*. Área de Concentração em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade de São Paulo, Piracicaba, - São Paulo, 2005.

SATARUG, S. Dietary cadmium intake and its effects on kidneys. *Toxics*, v. 6, n. 1, p. 1-23, mar. 2018.

SATARUG, S. *et al.* Cadmium levels in the lung, liver, kidney cortex, and urine samples from australians without occupational exposure to metals. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, v. 57, n. 1, p. 69-77, jan. 2002.

SATARUG, S.; MOORE, M. R. Adverse health effects of chronic exposure to low-level cadmium in foodstuffs and cigarette smoke. *Environmental Health Perspectives*, v. 112, n. 10, p. 1099-1103, jul. 2004.

SCHUH, A. J. Validação de um método analítico para a determinação de chumbo, cádmio e mercúrio em pilhas alcalinas. 2012. 113 f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de

Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2012.

SCHUH, A. J. *et al.* Conformity assessment of toxic metals in jewelry in South of Brazil. *European International Journal of Science and Technology*, v. 9, n. 3, p. 39-53, mar. 2020.

SCHWAB, A. P.; ZHU, D. S.; BANKS, M. K. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. *Chemosphere*, v. 72, n. 6, p. 986-994, jun. 2008.

SLOUP, V. *et al.* Zinc in the animal organism: A Review. *Scientia Agriculturae Bohemica*, v. 48, n. 1, p. 13-21, mar. 2017.

SEKERAK, S. *Cadmium and other metals in children's jewelry*. Washington: Washington State Department of Ecology, mar. 2016. 7p.

SHABALOVSKAYA, S.; ANDEREGG, J.; VAN HUMBEECK, J. Recent observation of particulates in nitinol. *Materials science and engineering: A*, vol. 481-482, p. 431-436, maio 2008.

SHARMA A. Acute copper sulphate poisoning: a case report. *Indian Journal of Forensic Medicine & Toxicology*, v. 4, p. 4-5, 2010.

SHERIF, M.; ERASMUS, R. M.; COMINS, J. D. Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 306, n. 1, p. 96-104, fev. 2007.

SHIMIZU, T.; KOBAYASHI, S.; TANAKA, M. Systemic contact dermatitis to zinc in dental fillings: Correspondence. *Clinical and Experimental Dermatology*, v. 28, n. 6, p. 675-676, nov. 2003.

SILVA, C. S. DA. Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvanicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas. 1997. 174f. *Tese (Doutorado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - São Paulo, 1997.

SILVA, J. B. B. DA; SOUZA, I. G. DE; GERVASIO, A. P. G. Eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo: uma alternativa rápida e eficiente para dissolução de ligas metálicas. *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 244-250, abr. 2000.

SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v.57, n. 12, p. 1905-1913, dez. 2002.

SIMON-HETTICH *et al.*, *Environmental Health Criteria*. Report 221. World Health Organization, Geneva, 2001. Disponível em: [https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/221\\_Zinc\\_Part\\_1.pdf?ua=1](https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/221_Zinc_Part_1.pdf?ua=1). Acessado em 18 de março de 2021.

SIMONSEN, A. B. *et al.* Allergic contact dermatitis in Danish children referred for patch testing - a nationwide multicentre study: A Nationwide Multicentre Study. *Contact Dermatitis*, v. 70, n. 2, p. 104-111, fev. 2014.

SINICROPI, M. S. *et al.* Chemical and biological properties of toxic metals and use of chelating agents for the pharmacological treatment of metal poisoning. *Archives of Toxicology*, v. 84, n. 7, p. 501-520, jul. 2010.

SKERFVING, S.; BERGDAHL, I. A. Chapter 31: Lead; *Handbook on the Toxicology of Metals*. 3ed. Elsevier, 2007. 1024p.

SKOOG, D. A. *et al.* *Fundamentos de Química Analítica*. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014. 950p.

SMITH, W. F. *Princípios de ciência e engenharia de materiais*. 3. ed. Portugal: McGraw Hill, 1998, 893 p.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. 5. ed. Portugal: McGraw Hill, 2012, 734 p.

SNYDER, C. A. *et al.* Reduced IL-6 levels among individuals in Hudson County, New Jersey, an area contaminated with chromium. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, v. 51, n. 1, p. 26-28, jan. 1996.

SOLENKOVA, N. V. *et al.* Metal pollutants and cardiovascular disease: Mechanisms and consequences of exposure. *American Heart Journal*, v. 168, n. 6, p. 812-822, dez. 2014.

SOLOMONS, F. *Impacts of copper on aquatic ecosystems and human health*, Environment & Communities, 2009, 4p.

SORIANO, C.; ALFANTAZI, A. Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics. *Construction and building materials*, v. 102, p. 904-912, nov. 2015.

SOUTO, R. M. *et al.* The kinetics of pitting corrosion of copper in alkaline solutions containing sodium perchlorate. *Electrochimica Acta*, v. 37, n. 8, p. 1437-1443, jun. 1992.

SOUZA, S. A. *Composição Química dos aços*. 4ª reimpressão, São Paulo: Edgard Blücher, 2012. 130 p.

SPELLMEIER, J. G. Desenvolvimento de métodos de preparo de amostras para posterior determinação de As, Cd e Pb em carne e produtos cárneos. 2012. 104f. *Dissertação (Mestrado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - Rio Grande do Sul, 2012.

SPÍNOLA, A. T. P. Desenvolvimento de metodologia para identificação de oportunidades de inovação tecnológica em tratamento de superfícies de joias folheadas. 2006. 142f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - São Paulo, 2006.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. *Química Ambiental*. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009. 334p.

STAUBER, J. L. *et al.* Percutaneous absorption of inorganic lead compounds. *Science of The Total Environment*, v. 145, n. 1-2, p. 55-70, maio 1994.

STEFANIAK, A. B.; HARVEY, C. J. Dissolution of materials in artificial skin surface film liquids. *Toxicology in Vitro*, v. 20, n. 8, p. 1265-1283, dez. 2006.

STRACHAN, S. Trace elements. *Current Anaesthesia & Critical Care*, v. 21, n. 1, p. 44-48, fev. 2010.

STREICHER-PORTE, M.; BUCKENMAYER, A.; PFENNINGER, S. What goes around comes around? High levels of cadmium in low cost jewelry. In: International Symposium on Electronics and the Environment (ISEE), 2008, San Francisco, CA, USA: IEEE, maio 2008. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/4562946/>>. Acesso em: 24 jan. 2021.

SUN, Z. *et al.* A cleaner process for selective recovery of valuable metals from electronic waste of complex mixtures of end-of-life electronic products, *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 13, p. 7981-7988, jun. 2015.

SUTER, T.; MOSER, E. M.; BOHNI, H. A caracterização do escurecimento das ligas Cu-15Ni-8Sn e Cu-5Al-5Sn. *Corrosion Science*, v. 34, n. 7, p. 1111-1122, jul, 1993.

TEIXEIRA, F. H. Estudo comparativo para metais em ambiente aquático (Bacia Hidrográfica do Rio Guandu – RJ). 1998. 120f. *Dissertação (Mestrado em Saúde Pública)*. Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro - Rio de Janeiro, 1998.

TESTA, D. G. Os processos produtivos no design de joias: coleção fundadores. 2012. 98f. *Monografia (Desenho Industrial)*. Curso de Desenho Industrial, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - Rio Grande do Sul, 2012.

THOMPSON, M.; BARNES, R. M. Analytical performance of Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry', in *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, 2ª ed. VHC, New York, 1992. 1040 p.

THOMPSON, J.; BANNIGAN, J. Cadmium: Toxic effects on the reproductive system and the embryo. *Reproductive Toxicology*, v. 25, n. 3, p. 304-315, abr. 2008.

THYSSEN, J. P.; MAIBACH, H. I. Nickel release from earrings purchased in the United States: The San Francisco earring study. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v. 58, n. 6, p. 1000-1005, jun. 2008.

THYSSEN, J. P. *et al.* Contact allergy to allergens of the TRUE-test (panels 1 and 2) has decreased modestly in the general population. *British Journal of Dermatology*, v. 161, n. 5, p. 1124-1129, nov. 2009a.

THYSSEN, J. P. *et al.* The prevalence of chromium allergy in Denmark is currently increasing as a result of leather exposure: The development of chromium allergy. *British Journal of Dermatology*, v. 161, n. 6, p. 1288-1293, dez. 2009b.

THYSSEN, J. P.; MENNÉ, T.; JOHANSEN, J. D. Nickel release from inexpensive jewelry and hair clasps purchased in an EU country - Are consumers sufficiently protected from nickel exposure? *Science of The Total Environment*, v. 407, n. 20, p. 5315-5318, out. 2009.

THYSSEN, J. P. *et al.* Cobalt release from inexpensive jewellery: has the use of cobalt replaced nickel following regulatory intervention? *Contact Dermatitis*, v. 63, p. 70-76, abr. 2010.

THYSSEN, J. P.; MENNÉT. Metal Allergy—A Review on exposures, penetration, genetics, prevalence, and clinical implications. *Chemical Research in Toxicology*, v. 23, n. 2, p. 309-318, fev. 2010.

TINKOV, A. A. *et al.* Cadmium and atherosclerosis: A review of toxicological mechanisms and a meta-analysis of epidemiologic studies. *Environmental Research*, v. 162, p. 240-260, abr. 2018.

TCHOUNWOU, P. B. *et al.* Heavy metals toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, v. 101, p. 133-164, ago. 2012.

TREVELIN, A. M. Desenvolvimento de metodologias para determinação de Ba, Ca, Mg e Na em amostras de petróleo por ICP OES após extração induzida por quebra de emulsão. 2014. 76f. *Dissertação (Mestrado em Química)*. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – Espírito Santo, 2014,

US CPSC - United States Consumer Product Safety Commission. Advanced notice of proposed rulemaking. *Federal Register*, v.72, n. 5, p. 920–922, jan. 2007. Disponível em: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2007-01-09/pdf/E7-109.pdf>. Acessado em 18 de março de 2021.

UTER, W. *et al.* Cobalt release from earrings and piercing jewellery - analytical results of a German survey. *Contact Dermatitis*, v.70, n. 6, p. 369-375, jun. 2014.

UTER, W.; WOLTER, J. Nickel and cobalt release from earrings and piercing jewellery - analytical results of a German survey in 2014. *Contact Dermatitis*, v. 78, n. 5, p. 321-328, maio 2018.

VAN DER SLOOT, H. A.; HEASMAN, L.; QUEVAUVILLER. *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*. Amsterdam: Elsevier, 1997. 281p.

VANN, K.; MUSSON, S.; TOWNSEND, T. Evaluation of a modified TCLP methodology for RCRA toxicity characterization of computer CPUs. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, n. 1-3, p. 101-109, 28, fev. 2006.

VIEIRA, G.L. *et al.* Corrosão de cobre em meio citrato em diferentes valores de pH. In: Congresso Brasileiro de Química, 48º, 2008, Rio de Janeiro - RJ, *Resumo expandido*, Rio de Janeiro - RJ, 2008.

VIRTANEN, S. *et al.* Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, v. 4, n. 3, p. 468-476, maio 2008.

VITO, E.; MARCUS, P. XPS study of passive films formed on molybdenum-implanted austenitic stainless steels. *Surface and Interface Analysis*, v. 19, n. 1-12, p. 403-408, jun. 1992.

WALKER, W. R.; GRIFFIN, B. J. Solubility of copper in human sweat. *Search*, v. 7, n. 3, p. 100-101, 1976.

WANG, Y. *et al.* Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions. *Applied Surface Science*, v. 349, n. 15, p. 746-756, set. 2015.

WANG, B. J. *et al.* Occupational hand dermatitis among cement workers in Taiwan. *Journal of the Formosan Medical Association*, v. 110, n. 12, p. 775-779, dez. 2011.

WANG, H. *et al.* Comparative leaching of six toxic metals from raw and chemically stabilized MSWI fly ash using citric acid. *Journal of Environmental Management*, v. 208, p. 15-23, fev. 2018.

WANI, A. L. *et al.* Zinc: An element of extensive medical importance. *Current Medicine Research and Practice*, v. 7, n. 3, p. 90-98, maio 2017.

WARSHAW, E. M. *et al.* North American contact dermatitis group patch test results: 2011–2012. *Dermatitis*, v. 26, n. 1, p. 49-59, jan-fev. 2015.

WEIDENHAMER, J. D.; CLEMENT, M. L. Leaded electronic waste is a possible source material for lead-contaminated jewelry. *Chemosphere*, v. 69, n. 7, p. 1111–1115, out. 2007.

WEIDENHAMER, J. D.; NEWMAN, B. E.; CLEVER, A. Assessment of leaching potential of highly leaded jewelry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1–3, p. 1150–1152, maio 2010.

WEIDENHAMER, J. D. *et al.* Bioavailability of cadmium in inexpensive jewelry. *Environmental Health Perspectives*, v. 119, n. 7, p. 1029–1033, jul. 2011.

WESTER, R. C. *et al.* In vitro percutaneous absorption of cadmium from water and soil into human skin. *Fundamental and Applied Toxicology*, v. 19, n. 1, p. 1-5, jul. 1992.

WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3ed. New York: Wiley-VCH, 1999. 941p.

WHO. World Health Organization. Environmental Health Criteria 134: Cadmium; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 1992.

WHO. World Health Organization. Action is needed on chemicals of major public health concern. *Public Health Environment* 2010, p. 1–4. Disponível em:

[https://www.who.int/ipcs/assessment/public\\_health/cadmium/en/](https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/cadmium/en/) Acesso em 17 de março de 2021.

WIJESINGHE, T. L. S. L.; BLACKWOOD, D. J. Real time pit initiation studies on stainless steels: the effect of sulphide inclusions, *Corrosion Science*, v. 49, n. 4, p. 1755–1764, abr. 2007.

WILCOX, G. D.; GABE, D. R. Electrodeposited zinc alloy coatings. *Corrosion Science*, v. 35, n. 5-8, p. 1251-1258, 1993.

WIŚNIEWSKA, E.; WŁODARCZYK-MAKUŁA, M. The effect of selected acidic or alkaline chemical agent's amendment on leachability of selected heavy metals from sewage sludge. *Science of The Total Environment*, v. 633, p. 463-469, ago. 2018.

WÖHRL, S. *et al.* Copper allergy revisited. *Journal of the American Academy Dermatology*, v. 45, n. 6, p. 863-870, dez. 2001.

WÖHRL, S. *et al.* Patch testing in children, adults, and the elderly: influence of age and sex on sensitization patterns. *Pediatric Dermatology*, v. 20, n. 2, p.119-123, mar. 2003.

XU, F. *et al.* A study of the effects of nickel release in alloy products. *Analytical Methods*, v. 5, n. 9, p. 2237-2240, mar. 2013.

YANAGI, T. *et al.* Fator inibidor da migração de macrófagos na dermatite de contato sistêmica alérgica ao zinco. *Cytokine*, v. 35, n. 5-6, p. 270-274, set. 2006.

YANG, L. *et al.* Comparison of dry ashing, wet ashing and microwave digestion for determination of trace elements in periostracum serpentis and periostracum cicadae by ICP-AES. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 58, n. 3, p. 1876-1879, set. 2013.

YOSHIHISA, Y.; SHIMIZU, T. Metal allergy and systemic contact dermatitis: An overview. *Dermatology Research and Practice*, v. 2012, p. 1-5, maio 2012.

YOST, J. L.; WEIDENHAMER, J. D. Accessible and total lead in low-cost jewelry items. *Integrated Environmental Assessment and Management*, v. 4, n. 3, p. 358, abr. 2008.

ZAICHICK, V.; SVIRIDOVA, T. V.; ZAICHICK, S.V. Zinc in the human prostate gland: Normal, hyperplastic and cancerous. *International Urology and Nephrology*, v. 29, n. 5, p. 565-574, set. 1997.

ZAID, B. *et al.* Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy. *Corrosion Science*, v. 50, n. 7, p. 1841-1847, jul. 2008.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant and Soil*, v. 249, n. 1, p. 139-156, fev. 2003.

ZENG, X.; LI, J.; SHEN, B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 295, p. 112-118, set. 2015.

ZHANG, C.; XU, N.; YANG, B. The corrosion behavior of copper in simulated uterine fluid. *Corrosion Science*, v. 38, n. 4, p. 635-641, abr. 1996.

ZHANG, H.; REYNOLDS, M. Cadmium exposure in living organisms: A short review. *Science of The Total Environment*, v. 678, p. 761-767, ago. 2019.

ZORTÉA, J. B. Estudo do meio corrosivo e da corrosão de diferentes aços carbono em água clarificada de uma planta de tratamento de água industrial. 2020. 149 f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia)*. Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, de Minas e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – Rio Grande do Sul, 2020.

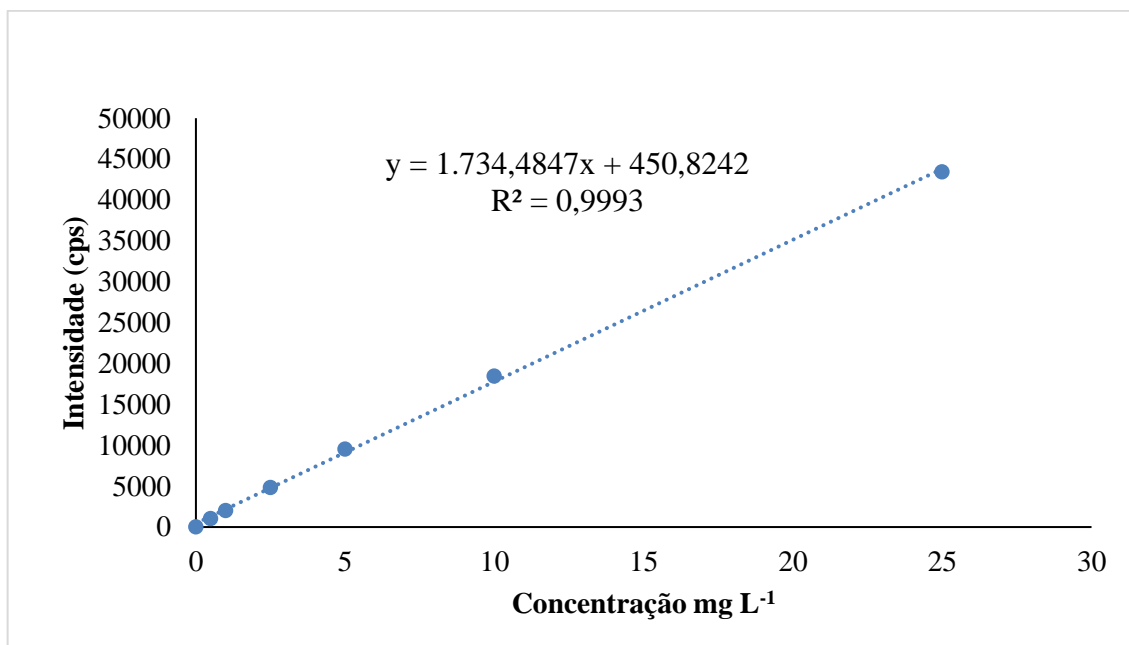
ZUG, A. K. *et al.* Patch testing in children from 2005 to 2012: Results from the North American contact dermatitis group. *Dermatitis*, v. 25, n.6, p. 345-355, nov-dez. 2014.



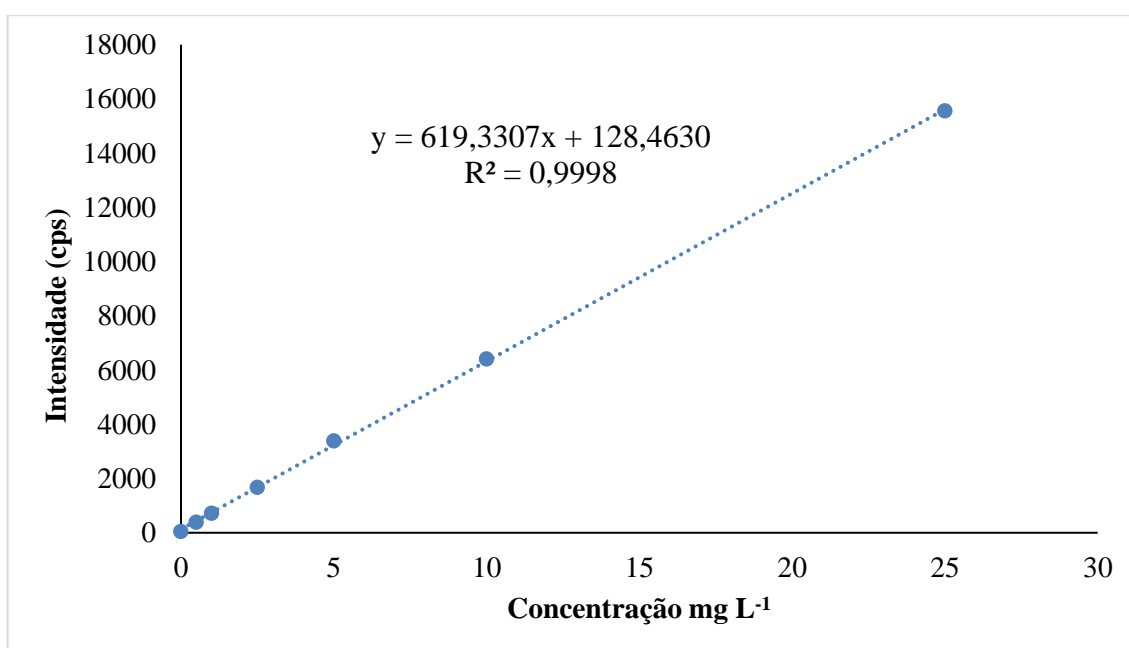
## APÊNDICE

## Apêndice A: Curvas analíticas obtidas no ICP OES

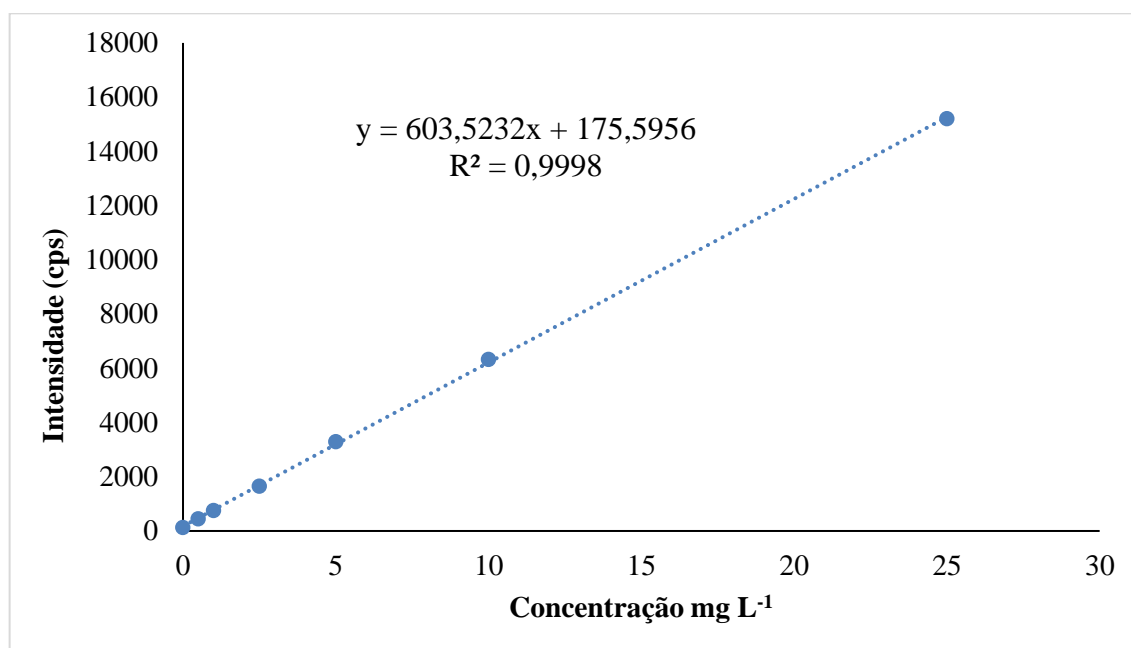
Curva analítica para o Cádmi



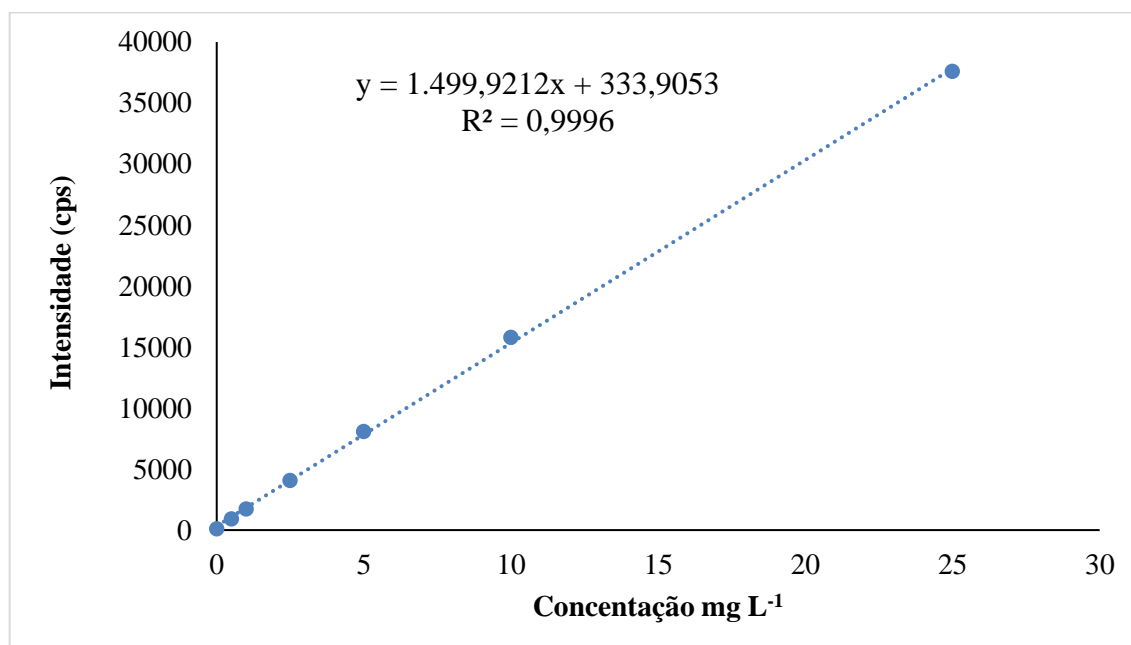
Curva analítica para o Cobalto



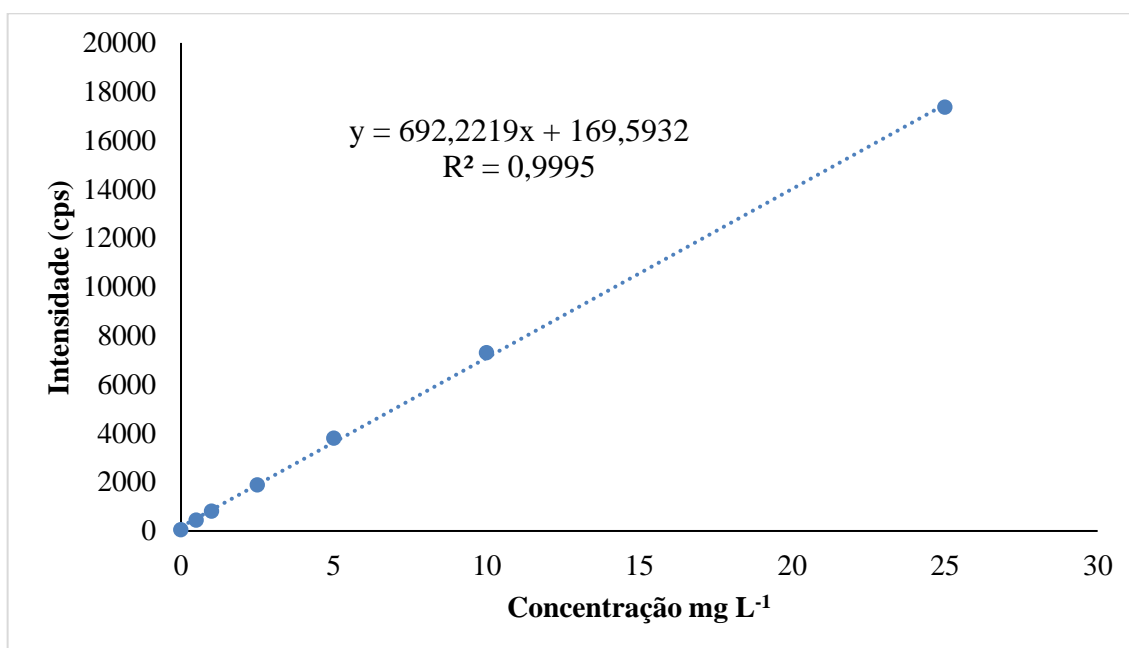
Curva analítica para o Cobre



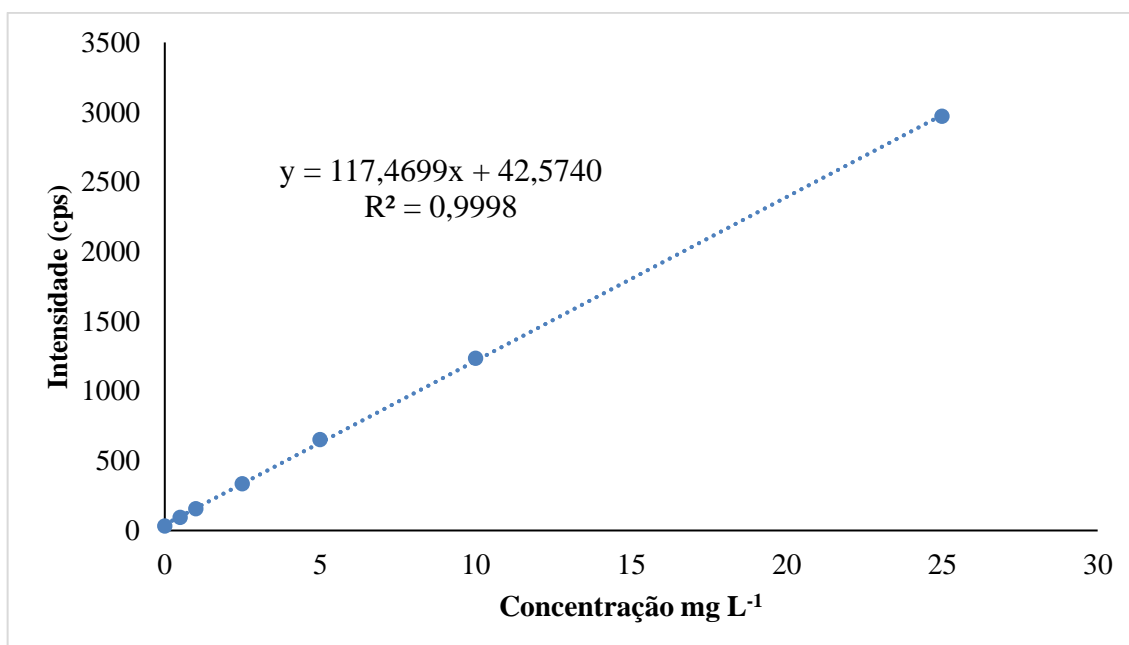
Curva analítica para o Cromo



Curva analítica para o Níquel



Curva analítica para o Chumbo



Curva analítica para o Zinco

