

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCAR
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DQ

POTENCIALIDADES DA TÉCNICA LIBS E DA ANÁLISE MULTIVARIADA NA TRIAGEM
DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM BIJUTERIAS: UMA REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

THAILA LORENA DE ARAUJO

SÃO CARLOS – SP

2026

POTENCIALIDADES DA TÉCNICA LIBS E DA ANÁLISE MULTIVARIADA NA TRIAGEM
DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM BIJUTERIAS: UMA REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

THAILA LORENA DE ARAUJO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de
São Carlos, para obtenção do título de
Bacharel em Química.
Orientador: Prof. Dr. Edenir R. Pereira
Filho

SÃO CARLOS – SP
2026



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA (DQ)**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 3/2026/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação

FOLHA DE APROVAÇÃO

THAILA LORENA DE ARAUJO

**POTENCIALIDADES DA TÉCNICA LIBS E DA ANÁLISE MULTIVARIADA NA TRIAGEM DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM BIJUTERIAS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 18 de junho de 2026

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
Membro da Banca 1	Profa. Dra. Ana Beatriz Santos da Silva
Membro da Banca 2	Dr. Dennis da Silva Ferreira



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 22/06/2026, às 08:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2325073** e o código CRC **6A8AE1DC**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2325073

RESUMO

A crescente comercialização de bijuterias e adornos de baixo custo tem despertado preocupações de saúde pública devido à presença de metais potencialmente tóxicos, como chumbo (Pb) e cádmio (Cd), em concentrações que frequentemente excedem os limites regulatórios. Diante das limitações das técnicas analíticas convencionais, como a lentidão da *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP OES) e a baixa sensibilidade estratigráfica da *X ray fluorescence* (XRF), a *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) surge como uma alternativa promissora. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre o emprego da LIBS na identificação de contaminantes em bijuterias, fundamentando-se em estudos que demonstram a eficácia da técnica em matrizes metálicas complexas, como resíduos eletroeletrônicos (*e-waste*). Discute-se o papel essencial da quimiometria para mitigar o efeito de matriz e permitir o reconhecimento de padrões composicionais. A revisão aponta que a capacidade de realizar o perfil de profundidade (*depth profiling*) permite distinguir entre revestimentos superficiais e a composição real do núcleo das peças, preservando a integridade estética do adorno. Conclui-se que a integração entre a física do plasma e algoritmos de análise multivariada estabelece a LIBS como uma ferramenta estratégica de Química Analítica Verde, com alto potencial para aplicação em sistemas de vigilância sanitária e triagem rápida de mercado.

Palavras-chave: LIBS. Bijuterias. Metais Tóxicos. Quimiometria. Revisão Bibliográfica.

ABSTRACT

The growing commercialization of low-cost jewelry and ornaments has raised public health concerns due to the presence of potentially toxic metals, such as lead (Pb) and cadmium (Cd), in concentrations that frequently exceed regulatory limits. Given the limitations of conventional analytical techniques, such as the slow turnaround of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) and the low stratigraphic sensitivity of X ray fluorescence (XRF), Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) emerges as a promising alternative. This work presents a bibliographic review on the use of LIBS for identifying contaminants in jewelry, based on studies that demonstrate the technique's effectiveness in complex metallic matrices, such as waste electrical and electronic equipment (e-waste). The essential role of chemometrics is discussed to mitigate the matrix effect and enable the recognition of compositional patterns. The review indicates that the ability to perform depth profiling allows for the distinction between surface coatings and the actual composition of the pieces' core, preserving the aesthetic integrity of the ornament. It is concluded that the integration between plasma physics and multivariate analysis algorithms establishes LIBS as a strategic Green Analytical Chemistry tool, with high potential for application in health surveillance systems and rapid market screening.

Keywords: LIBS. Low-Cost-Jewelry. Toxic Metals. Chemometrics. Bibliographic Review.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estágios de vida do plasma: (a) ignição, (b) expansão e resfriamento, (c) ejeção da partícula e condensação.....	16
Figura 2 - Esquema típico de um equipamento LIBS.....	16
Figura 3 - Imagem hiperspectral LIBS.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparativo entre as técnicas LIBS, ED XRF e ICP OES no estudo com bijuterias.....	27
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APD – *Alavanche Photodiode*
CAGR - *Compound Annual Growth Rate*
CCD - *Charge-Coupled Device*
CF-LIBS - *Calibration-Free LIBS*
DoE - *Design of Experiments*
DP-LIBS - *Double-Pulse LIBS*
ECPR - *Error Covariance Penalized Regression*
ED XRF - *Energy Dispersive X ray fluorescence*
IA – *Inteligência Artificial*
ICCD - *Intensified Charge-Coupled Device*
ICP OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
IPDA – *Intensified Photodiode Array*
KNN - *K-Nearest Neighbors*
LA-ICP-MS - *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
LASER - *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*
LDA - *Linear Discriminant Analysis*
LIBS - *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*
MLPCR - *Maximum Likelihood Principal Component Regression*
PCA - *Principal Component Analysis*
PCB - *Printed Circuit Board*
PCR - *Principal Component Regression*
PDA – *Photodiode Array*
PLS - *Partial Least Squares*
PMT – *Photomultiplier Tube*
RF - *Radiofrequency*
RoHS - *Restriction of Hazardous Substances*
SECV - *Standard Error of Cross-Validation*
SEM EDS - *Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectroscopy*
SIMCA - *Soft Independent Modeling of Class Analogy*
SKNN - *Subspace K-Nearest Neighbor*
SSC - *Single-Sample Calibration*
SVM - *Support Vector Machine*

WD XRF - *Wavelength Dispersive X ray fluorescence*

XRF - *X ray fluorescence*

SUMÁRIO

1 Introdução.....	12
1.1 O Cenário das Bijuterias.....	12
1.2 Objetivo Geral	14
1.3 Objetivos Específicos	14
2 Fundamentação Teórica	15
2.1 LIBS.....	15
2.1.1 A Interação do Laser com a Matéria.....	15
2.1.2 Instrumentação	16
2.2 ICP OES	21
2.3 XRF	22
3 Revisão Bibliográfica	22
3.1 O Cenário dos Metais Potencialmente Tóxicos em Bijuterias	22
3.2 LIBS na Análise de Metais e Ligas Metálicas.....	23
3.2.1 Métodos analíticos quantitativos e qualitativos para WEEE	25
3.3 Aplicações recentes da LIBS na análise de bijuterias	27
4 Considerações Finais.....	28
5 Referências.....	29

1. INTRODUÇÃO

1.1 O Cenário das Bijuterias

O instinto humano para usar ornamentos para expressão pessoal e comunicação é amplamente reportado na história. Evidências arqueológicas consistentemente trazem de volta uma linha do tempo deste comportamento. Por exemplo, em 2021, arqueólogos da Universidade do Arizona descobriram o mais antigo ornamento de joalheria, que se trata de um cordão de 33 conchas de caracol marinho. O objeto foi encontrado em uma caverna no oeste de Marrocos, datado de 142.000 e 150.000 anos atrás [1]. De forma similar, garras de águia de 130.000 anos foram localizadas na Croácia com evidências de corte e polimento [2] e fragmentos de ostras e de escalopes com furos de suspensão de 50.000 anos encontrados na Espanha [3].

Atualmente, o mercado de joalheria e acessórios de moda movimenta bilhões de dólares anualmente, sendo que para 2026 é prevista uma receita mundial de US\$ 408,64 bilhões. Este setor apresenta uma trajetória de expansão sólida, com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR, *Compound Annual Growth Rate*) estimada em 5,10% para o período de 2026 a 2031. Nesse cenário global, a China consolida-se como o principal polo produtor e consumidor, com uma receita estimada em US\$ 126 bilhões apenas para o ano de 2026, refletindo o papel central das economias asiáticas na cadeia de suprimentos dos adornos. Um dado alarmante para a vigilância sanitária e o controle de qualidade é que aproximadamente 75% das vendas totais deste mercado até 2026 serão atribuídas a joias não luxuosas (bijuterias) [4]. A crescente comercialização desses produtos acessíveis indica uma produção em larga escala que, frequentemente, recorre ao uso de ligas metálicas de baixo custo para garantir a competitividade de preços. Contudo, essa popularização do consumo mascara um problema crítico de saúde pública: o uso indiscriminado de metais potencialmente tóxicos, como o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd), para conferir propriedades físicas desejáveis a custos reduzidos que impacta, majoritariamente, países em desenvolvimento e classes sociais mais baixas [5].

No cenário brasileiro, limites de concentração para Pb e Cd em bijuterias foram estabelecidos apenas em 2015 pelo INMETRO [6]. Este dispositivo determina que joias e bijuterias destinadas a crianças e adultos só podem ser comercializadas se os teores de Cd e Pb forem iguais ou inferiores a 0,01% e 0,03% (*m/m*), respectivamente. Entretanto, o cumprimento dessa norma enfrenta barreiras práticas severas: enquanto a legislação busca mitigar riscos, a realidade do mercado revela peças com teores de Cd que chegam a 30% (*m/m*) mesmo após a publicação da portaria, um valor que excede o limite legal em 3.000 vezes [7]. Essa discrepância representa um perigo invisível e imediato. Para o público infantil, a toxicidade é amplificada pelo

comportamento de levar objetos à boca, o que pode resultar na ingestão direta de lascas de tintas ou fragmentos metálicos durante períodos críticos de desenvolvimento neurológico [8]. Já para os adultos, a exposição é predominantemente dérmica, sendo que o contato prolongado com o suor humano atua como um agente lixiviante, promovendo a migração de íons metálicos da liga para a pele, o que pode desencadear desde dermatites severas até a absorção sistêmica de elementos carcinogênicos [9]. Além disso, o descarte inadequado dessas peças contribui para a contaminação ambiental, pois os metais potencialmente tóxicos são persistentes e podem lixiviar para o solo e lençóis freáticos, entrando na cadeia alimentar [10].

Apesar da urgência em fiscalizar esses produtos, os protocolos laboratoriais convencionais, baseados majoritariamente na técnica de *inductively coupled plasma optical emission spectrometry* (ICP OES), mostram-se anacrônicos diante da velocidade do comércio moderno. O preparo de amostras para o ICP OES exige a dissolução total das ligas metálicas em meios ácidos fortes (digestão assistida por radiação micro-ondas ou outros sistemas fechados), um processo moroso que demanda horas e gera um volume considerável de resíduos químicos tóxicos [11]. Essa lentidão procedimental impede uma fiscalização em 'tempo real' nos portos e centros de distribuição, criando gargalos logísticos que dificultam a retirada imediata de lotes contaminados do mercado. Surge, portanto, a necessidade de mudar para métodos que seguem os princípios de 'Química Verde', que permitam uma triagem direta, limpa e instantânea, garantindo a segurança do consumidor sem paralisar a dinâmica econômica do setor.

Adicionalmente, a *X ray fluorescence* (XRF), embora amplamente difundida como uma ferramenta de triagem portátil e não destrutiva, apresenta desafios técnicos intrínsecos no monitoramento de bijuterias. Devido à natureza da radiação de raios X, a técnica é fortemente influenciada por efeitos de matriz em ligas densas e possui uma profundidade de penetração limitada, o que pode gerar resultados imprecisos em peças com múltiplos banhos galvanicos ou camadas de proteção espessas. Frequentemente, o XRF falha em distinguir se o contaminante está na superfície ou no núcleo do adorno, além de apresentar limites de detecção que podem ser insuficientes para quantificar teores críticos de elementos leves ou traços em matrizes metálicas complexas [12].

Nesse contexto, a *laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS) surge como uma evolução tecnológica necessária. Ao unir a capacidade de realizar perfis de profundidade (atravessando camadas de banho) com a robustez da análise exploratória de dados, a técnica permite não apenas a detecção instantânea, mas a classificação inteligente das ligas. Essa abordagem supera a dependência de padrões de calibração, um gargalo tanto para o XRF quanto para o ICP OES, e

oferece uma resposta analítica definitiva, alinhada à urgência da vigilância sanitária e aos preceitos de uma química analítica moderna e sustentável.

1.2 Objetivo Geral

Realizar uma revisão bibliográfica sistemática sobre o emprego da técnica LIBS na identificação de metais potencialmente tóxicos em bijuterias, analisando sua viabilidade frente às técnicas tradicionais e o papel das ferramentas quimiométricas na interpretação de dados complexos.

1.3 Objetivos específicos

- Contextualizar o cenário do mercado de bijuterias, abordando o crescimento do consumo de adornos não luxuosos e os impactos da presença de metais tóxicos na saúde humana e no meio ambiente.
- Apresentar os fundamentos teóricos da LIBS, ICP OES e XRF, destacando as vantagens e limitações de cada técnica no contexto da conformidade regulatória e da Química Analítica Verde.
- Sintetizar a literatura referente à aplicação da LIBS em matrizes análogas, como resíduos eletroeletrônicos (*e-waste*), para fundamentar a transposição de métodos analíticos quantitativos e qualitativos para o setor de adornos.
- Compilar e discutir estudos recentes que utilizam a técnica LIBS especificamente para a determinação de metais em bijuterias, focando em estratégias de perfil de profundidade (*depth profiling*) e detecção de contaminantes como Cd e Pb.
- Avaliar, com base na literatura consultada, as perspectivas para o uso da LIBS como ferramenta de triagem rápida em sistemas de vigilância sanitária e controle de qualidade industrial.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 LIBS

2.1.1 A Interação do Laser com a Matéria

A técnica LIBS se baseia na incidência de pulsos de laser de alta energia (tipicamente entre 10 e 100 mJ) na superfície da amostra, promovendo a ablação do material, cujo mecanismo varia conforme a duração do pulso. No regime de nanossegundos (ns), predominam processos térmicos: o pulso aquece a superfície rapidamente, promovendo a fusão e vaporização de uma fração da matriz. Esse vapor expande-se e, sob temperaturas extremas (10.000 a 20.000 K), ioniza-se para formar o plasma, que é um meio composto por elétrons livres, íons e espécies neutras. Durante a expansão, o plasma absorve energia adicional do laser via Bremsstrahlung Inverso (Figura 1), mecanismo no qual elétrons livres ganham energia cinética ao colidirem com átomos e íons no campo eletromagnético do feixe. Esse fenômeno reaquece a nuvem de plasma, aumentando sua temperatura e tempo de vida; contudo, se a absorção for excessiva, ocorre a blindagem do plasma (*plasma shielding*). Nesse estágio, o plasma torna-se opaco à radiação incidente, impedindo que o restante da energia atinja a superfície, o que limita a taxa de ablação, embora resulte em um plasma mais radiante. À medida que o plasma resfria, as espécies excitadas retornam a estados de menor energia, emitindo radiação em comprimentos de onda característicos, que é coletada, dispersada por um espectrômetro e registrada por um detector. Em contraste, no regime de femtossegundos (fs), a duração do pulso é inferior ao tempo de relaxação térmica dos elétrons, o que promove uma transição direta do estado sólido para o plasma (ablação não térmica), minimizando a condução de calor para a vizinhança da amostra. Nesse caso, o pulso possui uma densidade de energia tão alta que provoca a excitação da amostra via absorção de múltiplos fótons, tunelamento e ionização em avalanche. Isso gera íons altamente carregados através de um fenômeno chamado explosão de Coulomb. Nesse sentido, enquanto lasers de ns geram uma emissão contínua (*background*) intensa no início do processo, exigindo um tempo de atraso (*delay time*) maior para evitar a saturação do sinal, os lasers de fs apresentam um decaimento mais rápido do ruído, resultando em maior sensibilidade e limites de detecção melhores. O regime de picossegundos (ps) situa-se em uma zona intermediária: embora apresente condução térmica reduzida em relação ao ns, sua precisão e controle de ablação ainda são inferiores aos observados no regime de fs [13, 14, 15].

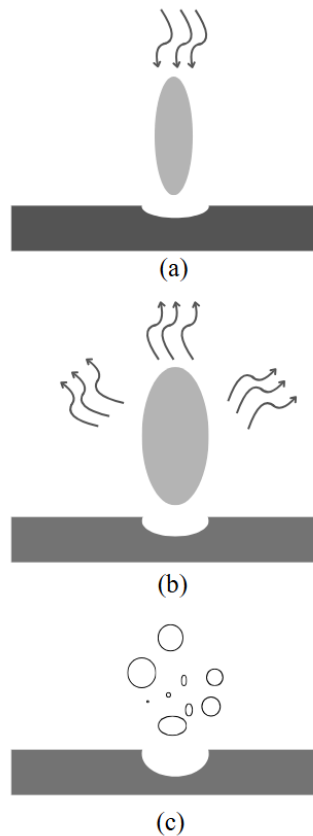


Figura 1: Estágios de vida do plasma: (a) ignição, (b) expansão e resfriamento, (c) ejeção da partícula e condensação.

2.1.2 Instrumentação

Na Figura 2 pode-se verificar um esquema geral para o sistema LIBS, constituído de uma fonte de laser, (comumente Nd:YAG em 1064 nm ou 532 nm), um sistema óptico de focalização e coleta, uma câmara de amostragem e posicionamento, um sistema de espectrômetro e detector, e um sistema de controle e processamento de dados.

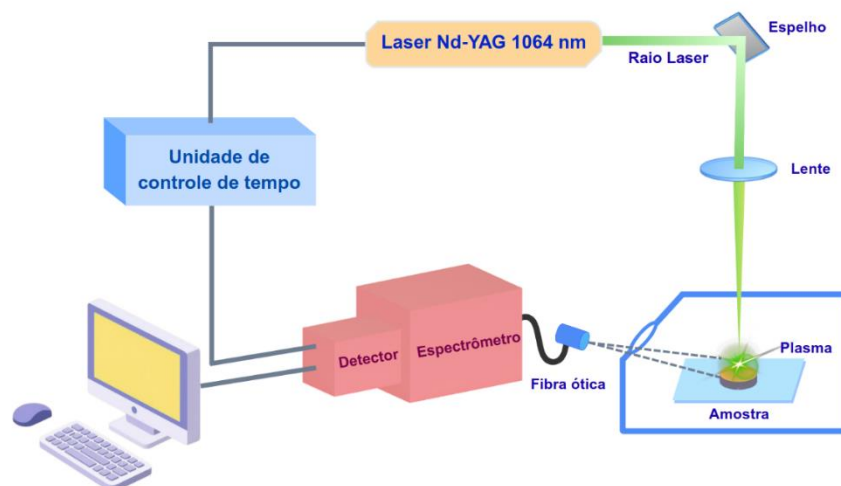


Figura 2: Esquema típico de um equipamento LIBS.

2.1.2.1 O Laser

O termo LASER é um acrônimo para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação). Seu funcionamento fundamenta-se na interação controlada da radiação com a matéria para produzir um feixe de luz com propriedades singulares: alta intensidade, direcionalidade, monocromaticidade e coerência espacial e temporal. Estruturalmente, um sistema laser é composto por três elementos essenciais: um meio ativo (sólido, líquido ou gasoso), um mecanismo de bombeamento (fonte de excitação externa) e um ressonador óptico ou cavidade do laser. O processo se inicia quando a fonte externa fornece energia ao meio ativo, cujos átomos ou moléculas absorvem essa energia, promovendo seus elétrons do estado fundamental para estados excitados de maior energia. Para o funcionamento do laser, é preciso alcançar a inversão populacional, um estado de não-equilíbrio térmico onde a densidade de átomos em estados excitados supera a daqueles em estados de menor energia. A amplificação ocorre por meio da emissão estimulada: quando um fóton incidente, com frequência correspondente à transição energética do meio, interage com um átomo já excitado, induz o retorno deste ao estado inferior. Esse fenômeno resulta na emissão de um segundo fóton idêntico ao primeiro em fase, frequência, direção e polarização. No interior do ressonador óptico, composto por dois espelhos paralelos, a luz é refletida sucessivamente, atravessando o meio ativo e desencadeando uma reação em cadeia de novas emissões estimuladas. Ao atingir o limite de ganho (*threshold*), uma fração da luz amplificada escapa através do espelho parcialmente transparente, consolidando o feixe laser [13-16].

Os lasers podem ser classificados de diversas formas, sendo a mais comum baseada no estado físico do seu meio ativo. Os lasers de estado sólido utilizam íons dopados em cristais ou vidros, e o de Nd:YAG (granada de ítrio-alumínio dopada com Nd^{3+}) é o mais comum para a LIBS devido à sua robustez e alta potência, operando em 1064 nm. Outros lasers de estado sólido são os lasers de rubi (óxido de alumínio dopado com Cr^{3+}) e o de Ti:Safira (óxido de alumínio dopado com Ti^{3+}), conhecido por sua ampla faixa de sintonização (de 660 a 1180 nm) e uso na geração de pulsos ultracurtos. Os lasers a gás têm um gás ou uma mistura gasosa como meio ativo (como He/Ne, CO_2 , N_2), excitado geralmente por descarga elétrica, e os líquidos utilizam de soluções orgânicas como o corante Rodamina 6G [13-16].

2.1.2.2 Sistema Óptico

O sistema óptico na técnica LIBS é responsável tanto pela focalização do feixe de laser para a criação do plasma quanto pela coleta da radiação eletromagnética emitida, conduzindo-a ao sistema de detecção para análise espectral. Esse conjunto pode ser composto por lentes, fibras

ópticas ou sistemas híbridos. A escolha do material constituinte das lentes depende da faixa espectral de operação, sendo que para o visível e infravermelho próximo, emprega-se comumente o vidro borossilicato (BK7), enquanto o quartzo é a alternativa indicada para comprimentos de onda inferiores a 340 nm (ultravioleta). Em aplicações no infravermelho distante, utilizam-se materiais como seleneto de zinco (ZnSe), germânio (Ge) ou cloreto de sódio (NaCl). As lentes utilizadas apresentam tipicamente diâmetros entre 25 e 50 mm, dimensão necessária para comportar a largura do feixe incidente, e devem possuir revestimentos antirreflexo para minimizar perdas por transmissão. Um parâmetro crítico nesse arranjo é a distância focal (f), que determina a irradiância no ponto de impacto necessária para atingir o limiar de formação do plasma. A relação entre a distância focal, a distância do objeto (p) e a distância da imagem (q) é regida pela lei fundamental da óptica geométrica $(1/f) = (1/p) + (1/q)$. Além de prover a densidade de energia necessária na superfície da amostra, as lentes são fundamentais no sistema de coleta para colimar a luz emitida pelo plasma ou focalizá-la com precisão no núcleo de uma fibra óptica, garantindo a integridade do sinal analítico conduzido ao espectrômetro [13, 15, 16, 20].

2.1.2.3 Espectrômetro

O espectrômetro é o componente responsável por processar a radiação policromática emitida pelo plasma, decompondo-a em seus comprimentos de onda constituintes para a obtenção da assinatura espectral da amostra. O arranjo óptico convencional é baseado em uma fenda de entrada, por onde a luz penetra e é colimada por um espelho interno. Em seguida, o feixe atinge uma grade de difração, sendo disperso em ângulos que dependem estritamente do comprimento de onda (λ). Um segundo espelho focaliza essa luz dispersa no plano focal, onde o detector converte os fótons em sinais eletrônicos. Entre as configurações mais relevantes, destacam-se os modelos Czerny-Turner, Echelle e Paschen-Runge. O modelo Czerny-Turner é o arranjo clássico, que utiliza uma grade de difração plana e espelhos esféricos; embora robusto, apresenta limitações na cobertura espectral simultânea em alta resolução. Por outro lado, o espectrômetro Echelle consolidou-se na técnica LIBS por sua compactidade e alta resolução em uma faixa extensa (ex: 165 a 1000 nm). Este sistema utiliza uma grade de difração operando em ordens elevadas, o que resulta na sobreposição dessas ordens. Para contornar isso, um prisma (ou grade de baixa dispersão) atua como elemento de dispersão cruzada, empilhando as ordens verticalmente. Este arranjo exige detectores bidimensionais, como o CCD (*Charge-Coupled Device*), nos quais cada seção vertical representa um segmento do espectro para posterior reconstrução via software. Por fim, o modelo Paschen-Runge é frequentemente aplicado em sistemas industriais de alto desempenho, permitindo a detecção simultânea de múltiplos elementos com frequências de

aquisição de até 1 kHz. A escolha de um espectrômetro de alta resolução é determinante para mitigar interferências espectrais, especialmente em matrizes complexas como as bijuterias, onde as linhas de emissão de metais minoritários (como Pb e Cd) podem sofrer sobreposição por linhas intensas de constituintes majoritários (como Cu, Fe e Zn) [13, 15, 17].

2.1.2.4 Detector

O detector na técnica LIBS desempenha a função de transdutor, convertendo o sinal óptico, composto pelos fótons emitidos pelo plasma e dispersos pelo espectrômetro, em sinais elétricos passíveis de processamento digital. Para garantir a integridade analítica, é fundamental que o dispositivo apresente alta eficiência de detecção e sensibilidade em toda a faixa espectral de interesse. A escolha do detector varia segundo a necessidade de resolução espacial ou temporal da aplicação. Dispositivos como o *Photomultiplier Tube* (PMT) e o *Alavanche Photodiode* (APD) são empregados principalmente em analisadores industriais de alta velocidade para a detecção de elementos específicos, onde a resolução espectral completa não é o foco principal. Já para sistemas que exigem mapeamento espectral, utilizam-se arranjos de sensores. A *Photodiode Array* (PDA) e sua versão intensificada (IPDA) permitem medições com resolução temporal, enquanto o CCD consolidou-se como um dos detectores mais comuns para informações bidimensionais, oferecendo baixo ruído de fundo. No entanto, o CCD Intensificado (ICCD) é amplamente considerado superior para a técnica LIBS devido à sua capacidade de detecção com resolução temporal (*gating*). O ICCD opera com janelas de integração na ordem de nanossegundos, o que permite ao sistema ignorar a radiação contínua (*bremsstrahlung*) emitida nos instantes iniciais da formação do plasma. Ao sincronizar a abertura do detector apenas com a emissão atômica discreta das espécies de interesse, o ICCD eleva significativamente a relação sinal-ruído (S/N), fator crucial para a detecção de metais potencialmente tóxicos em concentrações de nível traço [13, 15, 17].

2.1.2.5 Parâmetros de otimização

A otimização dos parâmetros experimentais é determinante para o desempenho analítico da técnica LIBS. A energia do pulso influencia diretamente a massa ablacionada e a taxa de ablação; nesse contexto, a irradiância (potência por unidade de área) e a fluência (energia por unidade de área) são variáveis críticas para superar o limiar de formação do plasma e definir sua temperatura e densidade eletrônica. O comprimento de onda (λ) determina a eficiência de absorção da energia pela matriz e as propriedades da pluma, sendo que comprimentos de onda curtos, como no ultravioleta (UV), favorecem maiores taxas de ablação e reduzem o fracionamento elementar. A duração do pulso, conforme discutido anteriormente, ajusta o processo de ablação: pulsos de

nanossegundos (ns) privilegiam processos térmicos, enquanto pulsos de femtossegundos (fs) promovem uma ablação 'fria', mitigando o efeito de blindagem do plasma. Estratégias como o uso de pulsos múltiplos (DP-LIBS - *Double-Pulse* LIBS) podem reaquecer o plasma inicial, resultando em ganhos de sinal de até duas ordens de grandeza. Além disso, o tamanho do ponto focal e as condições da atmosfera circundante (composição e pressão) modulam a expansão da pluma e a intensidade da emissão óptica; o uso de Argônio (Ar), por exemplo, pode intensificar o sinal, enquanto o Hélio (He) auxilia na resolução espectral ao reduzir o alargamento das linhas. Fatores intrínsecos à amostra, como dureza, morfologia superficial e compactação, afetam a massa removida e a reprodutibilidade das medidas. Por fim, o processamento quimiométrico desempenha um papel vital na otimização analítica, seja no pré-processamento para redução de ruído (normalização e correção de linha de base), seja no uso de planejamentos experimentais (fatorial e metodologia de superfície de resposta) para a determinação das condições ideais de operação [13, 15, 17, 19].

2.1.2.6 Efeito de Matriz

Complementarmente aos parâmetros de otimização instrumental, o efeito de matriz representa o principal desafio para a exatidão e precisão em análises quantitativas na técnica LIBS. Ele ocorre por meio de alterações na intensidade de emissão de um analito decorrentes de variações nas propriedades físico-químicas da amostra, e não apenas de sua concentração. Os efeitos de matriz físicos estão intrinsecamente ligados às propriedades discutidas anteriormente, como rugosidade, dureza e condutividade térmica; estes fatores modulam a eficiência do acoplamento laser-matéria e, conseqüentemente, a taxa de ablação. Já os efeitos de matriz químicos ocorrem quando a constituição elementar da amostra provoca flutuações em parâmetros fundamentais do plasma, como a temperatura e a densidade eletrônica. Essas oscilações podem resultar em uma ablação não estequiométrica, ou seja, onde a pluma não representa fielmente a composição do sólido, e em respostas analíticas não lineares, prejudicando a repetibilidade dos resultados. A interação do sistema com a atmosfera circundante, conforme mencionado na etapa de otimização, também pode aumentar essas interferências ao alterar a dinâmica de expansão do plasma. Nesse cenário, a Quimiometria se torna indispensável para a mitigação do efeito de matriz. Suas ferramentas são aplicadas desde o pré-processamento e normalização dos dados até estratégias avançadas de calibração multivariada. Além disso, a fusão de dados com outras técnicas espectroanalíticas e o uso de imagens hiperespectrais permitem contornar a heterogeneidade das amostras. Essas abordagens compensam limitações individuais das técnicas convencionais e

auxiliam na visualização da distribuição elementar, garantindo uma representação da matriz mesmo em amostras complexas como as bijuterias [17-20].

2.2 ICP OES

Na técnica ICP OES, o plasma é gerado e mantido por um campo eletromagnético de radiofrequência (RF) em um fluxo de gás, geralmente argônio. Diferente da LIBS, onde o plasma é gerado por pulsos de laser, no ICP o plasma é uma fonte contínua de energia térmica de altíssima temperatura. O processo começa com o fluxo de gás argônio através da tocha. Como o argônio puro é um isolante térmico e elétrico, a ionização inicial é induzida por uma faísca de alta voltagem proveniente de uma bobina de Tesla. Essa centelha fornece os primeiros elétrons livres e íons necessários para iniciar a condutividade elétrica no gás. A energia para manter o plasma é fornecida por um gerador de radiofrequência (RF), que opera tipicamente em frequências de 27,12 MHz ou 40,68 MHz com uma potência entre 0,5 e 2 kW. Essa potência é transferida ao gás através de uma bobina de indução (geralmente feita de cobre e resfriada a água ou gás) que circunda a parte superior da tocha. A bobina atua como uma antena, criando um campo magnético flutuante que oscila na mesma frequência do gerador. Os íons e elétrons livres gerados na etapa anterior interagem com esse campo magnético, sendo forçados a fluir em caminhos anulares fechados dentro da bobina. A resistência oferecida pelos íons e elétrons a esse fluxo de carga resulta no aquecimento ôhmico do plasma. Através de colisões contínuas entre os elétrons acelerados e os átomos neutros de argônio, ocorre uma ionização em cascata que sustenta o plasma indefinidamente enquanto houver fornecimento de energia e gás. O plasma resultante atinge temperaturas extremamente altas, variando entre 5.000 K e 10.000 K. Uma vez que o plasma está estabilizado em uma forma de toróide (anel), a amostra deve ser introduzida. Para que isso ocorra, visto que o sistema de introdução convencional demanda que a amostra esteja preferencialmente no estado líquido para a nebulização, matrizes sólidas necessitam de uma etapa prévia de preparo. Esse procedimento envolve o tratamento da amostra por digestão ácida total, que é frequentemente empregado a partir de aquecimento por micro-ondas e do uso de reagentes concentrados e corrosivos, o que torna o processo laborioso, lento e destrutivo. Na sequência, ao entrar em contato com o plasma, o aerossol passa por uma sequência rápida de eventos térmicos devido às altas temperaturas: desolvatação (secagem), vaporização, atomização e, finalmente, ionização e excitação. O plasma do ICP é considerado uma fonte de excitação ideal porque é quimicamente inerte, evitando a formação de óxidos. Além disso, a seção transversal do plasma apresenta temperatura relativamente uniforme, o que minimiza interferências e permite análises em ampla

faixa linear de concentração e o estabelece como o método de referência para a validação de novos protocolos analíticos [21, 22, 23].

2.3 XRF

A XRF é uma técnica analítica baseada na medição da radiação secundária (fluorescência) emitida por uma amostra quando esta é excitada por uma fonte primária de raios X. Os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda curtos, tipicamente entre 0,01 e 10 nm. Na etapa de excitação e ionização a amostra é atingida por raios X de alta energia (feixe primário) provenientes de um tubo de raios X ou de uma fonte radioativa. Essa radiação possui energia suficiente para ejetar um elétron das camadas orbitais mais internas do átomo (como as camadas K ou L), transformando o átomo em um íon excitado com uma vacância. A fim de estabilizar o sistema, um elétron de uma camada orbital superior, ou seja, de maior energia, “salta” para preencher o espaço vazio na camada interna, liberando o excesso de energia na forma de um fóton de raios-X (fluorescência de raios-X). A técnica pode ser implementada de duas formas principais: 1) ED-XRF (Dispersão de Energia), onde o detector mede diretamente a energia dos fótons de raios X incidentes e é a base dos equipamentos portáteis devido à simplicidade mecânica; 2) WD-XRF (Dispersão de Comprimento de Onda), que utiliza cristais difratores para separar a radiação em diferentes comprimentos de onda antes da detecção, baseando-se na Lei de Bragg ($2d\sin\theta=n\lambda$), e oferece maior resolução espectral, mas os instrumentos são geralmente maiores, mais complexos e de alto custo [22, 24].

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Cenário dos Metais Potencialmente Tóxicos em Bijuterias

O cenário global de produção de bijuterias e acessórios de moda é caracterizado por uma ampla diversidade de ligas metálicas, muitas vezes fabricadas com materiais de baixo custo a fim de atender à alta demanda do mercado. Contudo, essa acessibilidade econômica mascara a presença de metais potencialmente tóxicos, como Cd e Pb. O Pb, historicamente o contaminante mais comum, é usado para conferir brilho às tintas, estabilizar e atuar como um agente anti-corrosivo [25]; uma análise recente de bijuterias para adultos adquiridas em plataformas de e-commerce chinesas revelou que 71% das amostras excederam os limites de segurança da União Europeia para Pb [10]. Pesquisas no mercado cambojano mostraram que 35% das bijuterias e brinquedos falharam nas diretrizes internacionais, sendo que o maior risco foi identificado nos fechos de colares, que apresentaram uma concentração média de 76,7% de Pb quando analisados

em seu interior [25]. Em centros de produção informal (como o polo de Limeira-SP), o Pb é detectado em fios de solda (até 52% de Pb) e poeira nos locais de trabalho, expondo as famílias dos trabalhadores [26]. Com o aumento da fiscalização sobre o Pb, o Cd surgiu como um substituto de menor custo após a proibição de baterias de níquel-cádmio (NiCd) na União Europeia em 2008 e a eliminação de descontos fiscais na China, que gerou um excesso de Cd no mercado [27]. Ele também é usado com a finalidade de dar brilho e peso às peças, imitando joias de melhor qualidade [28]. Pesquisas recentes detectaram bijuterias com concentrações de Cd de até 45,9% (m/m) [29, 30]. Adicionalmente, outros elementos de elevada toxicidade têm sido detectados em níveis críticos, como o mercúrio (Hg), presente em até 90% de joias para adultos em plataformas de e-commerce [10] e níquel (Ni), este último alcançando teores de até 47,7% em determinadas ligas [25].

A literatura científica alerta que a exposição crônica a esses elementos, mesmo em baixas concentrações, está associada a graves efeitos sistêmicos, incluindo neurotoxicidade e carcinogenicidade, sendo as crianças o grupo mais vulnerável devido ao seu sistema nervoso em desenvolvimento, por absorverem substâncias nocivas mais facilmente e possuírem comportamentos específicos, como o hábito de levar objetos à boca que resultam muitas vezes em ingestão acidental [31, 32]. Além disso, os danos causados por esses metais durante janelas críticas de desenvolvimento são frequentemente persistentes e irreversíveis [33]. Em adultos, o risco é exacerbado pela migração metálica induzida pelo contato prolongado com a pele e o suor humano e, embora a absorção pela pele seja menor que a oral, o contato prolongado pode causar dermatites alérgicas e irritações cutâneas, o que torna o controle de qualidade uma questão crítica de saúde pública. No Brasil, o controle desses contaminantes é regido pela Portaria Inmetro nº 60/2015, que estabelece limites rigorosos de concentração de 0,01% para o Cd e 0,03% para o Pb em peso para bijuterias e joias. Apesar dessa regulamentação, a heterogeneidade das matrizes, que incluem desde ligas de Cu e Zn até amálgamas complexas, aliada ao fluxo intenso de importações, impõe desafios analíticos significativos. Tal cenário demanda métodos de triagem que sejam, simultaneamente, rápidos, precisos e capazes de lidar com a complexidade inerente a essas ligas metálicas, justificando o emprego de técnicas avançadas de análise direta.

3.2 LIBS na Análise de Metais e Ligas Metálicas

A consolidação da LIBS no campo da arqueometria e na análise de objetos do patrimônio cultural fornece o embasamento necessário para o estudo de joias e bijuterias sob o aspecto da integridade estética. Por ser uma técnica microdestrutiva, a LIBS é amplamente utilizada para a caracterização elementar de moedas antigas [34], estátuas de bronze [35] joias arqueológicas de

Au e Ag, e outros variados artefatos metálicos arqueológicos, onde a preservação da peça é mandatória [36]. Na literatura, destaca-se o uso do perfil de profundidade (*depth profiling*) para distinguir entre a composição da liga original e as camadas de corrosão ou pátinas superficiais [36]. Para a análise de bijuterias modernas, essa aplicação é fundamental, pois fornece o suporte técnico para identificar se metais potencialmente tóxicos estão presentes apenas no banho galvânico ou se constituem o núcleo da liga, permitindo uma interpretação estratigráfica da peça sem comprometer seu valor comercial.

Adicionalmente, a eficácia da técnica na caracterização de matrizes metálicas heterogêneas encontra forte respaldo na literatura sobre reciclagem industrial e processamento de resíduos eletroeletrônicos (*e-waste*). Nesses setores, a alta variabilidade composicional das amostras, que abrangem desde placas de circuito impresso até frações metálicas complexas, assemelha-se aos desafios encontrados na análise de adornos, cuja procedência da liga base é, muitas vezes, desconhecida ou oriunda de fundições secundárias que utilizam lixo eletrônico reciclado [37, 38]. Pesquisas indicam que a LIBS, integrada a ferramentas quimiométricas de reconhecimento de padrões, é capaz de classificar em tempo real famílias de ligas não ferrosas [39, 40] e determinar a presença de metais preciosos ou contaminantes, mesmo sob camadas de oxidação. A robustez da técnica reside na capacidade de realizar disparos sucessivos no mesmo ponto, ultrapassando impurezas superficiais para atingir a composição real da matriz interna [35].

Essa aplicação industrial consolida a fundamentação necessária para o emprego da LIBS na triagem de bijuterias e no monitoramento de conformidade com normas ambientais, como a diretiva RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*). A capacidade de análise multielementar direta, sem preparo de amostras, permite distinguir eficientemente ligas de base (como zamac ou latão) e isolar peças que contenham Pb e Cd, frequentemente empregados como aditivos de baixo custo para ajustar as propriedades físicas da fundição [7].

Nesse cenário de alta complexidade, a quimiometria torna-se o elo essencial para viabilizar a LIBS, atuando como a ferramenta capaz de superar o efeito de matriz. Esse fenômeno, que representa o maior desafio para análises quantitativas precisas em amostras como o *e-waste*, ocorre porque variáveis como morfologia da superfície, condutividade térmica e composição química influenciam diretamente a formação do plasma e a intensidade da emissão atômica [17, 19, 20].

Para mitigar essas interferências, a quimiometria atua em frentes distintas que transformam o sinal bruto em informação analítica confiável:

- Antes da aquisição dos dados, a quimiometria é aplicada via Planejamento de Experimentos (DoE). Essa técnica permite identificar as variáveis instrumentais mais importantes (como

energia do laser, spot size e tempo de atraso) e encontrar a condição ideal de trabalho que minimize erros e maximize a sensibilidade do sinal [18, 22].

- Tratamento de Dados e Normalização: Através de rotinas computacionais, é possível aplicar múltiplos modos de normalização para compensar a micro-heterogeneidade das superfícies e as flutuações na massa ablatada em cada disparo do laser [41, 42].
- Modelagem Multivariada: Diferente das calibrações tradicionais que focam em um único comprimento de onda, algoritmos como o PLS (*Partial least squares*) processam milhares de variáveis simultaneamente. Isso permite lidar com o ruído e com sinais sobrepostos, garantindo modelos robustos para metais como Al, Cu e Fe em matrizes onde métodos simples falhariam [43, 44].
- Estratégias de Calibração Flexíveis: A quimiometria possibilita o uso de métodos que independem de padrões físicos idênticos, como a CF-LIBS (*Calibration-Free*), que estima concentrações a partir de parâmetros físicos do plasma, ou a SSC (*Single-Sample Calibration*), que utiliza a correlação entre elementos para corrigir o sinal de forma sistêmica [45].
- Reconhecimento de Padrões e Fusão de Dados: A capacidade de realizar uma 'impressão digital' (*fingerprint*) espectral permite que ferramentas como PCA (*Principal Component Analysis*) e SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*) classifiquem automaticamente dispositivos eletrônicos e polímeros por similaridade, por exemplo [40]. Além disso, a fusão de dados com outras técnicas, como a micro-XRF, amplia a confiabilidade do modelo ao fornecer informações complementares sobre a matriz que a LIBS sozinha poderia não captar [46].

Dessa forma, a união entre a física do plasma e a inteligência estatística da quimiometria não apenas resolve as limitações instrumentais, mas estabelece a LIBS como uma tecnologia de ponta para a gestão de resíduos e a proteção da saúde pública no mercado de adornos.

3.2.1 Métodos analíticos quantitativos e qualitativos para WEEE

A literatura sobre o processamento de resíduos eletroeletrônicos oferece um alicerce metodológico fundamental para a análise de bijuterias, dada a semelhança entre as ligas metálicas e os revestimentos galvânicos de ambos os setores.

Aquino et al. (2015) utilizaram a LIBS e PCA para analisar perfis de distribuição de Au e Ag em componentes de computadores e celulares. A técnica revelou uma segregação clara entre a superfície (rica em Au) e as camadas profundas (Cu e Ni), permitindo comparar espessuras relativas e identificar a transição para a base polimérica nas carcaças de celulares. Comparada ao SEM-EDS e à ED-XRF, a LIBS superou limitações de análise em amostras pequenas e na distinção

estratigráfica entre revestimento e liga uniforme, mostrando-se uma alternativa ágil, econômica e com potencial para sistemas portáteis [47].

Garcia et al. (2021) propuseram a LIBS como ferramenta de Química Analítica Verde para o monitoramento em tempo real da recuperação de Cu em processos industriais, visando substituir análises lentas como o ICP OES. Utilizando mapas de contorno e planejamento fatorial fracionário, os autores correlacionaram o sinal de Cu com a eficiência de extração, validada em até 98% pelo método de referência. O estudo concluiu que a técnica é robusta para o controle industrial da lixiviação, eliminando a necessidade de digestão ácida total e permitindo interromper a reação no momento ideal, o que economiza tempo e reagentes [48].

Andrade et al. (2021) aplicaram a fusão de dados de LA-ICP-MS, LIBS e micro-XRF, combinados com PCA, para caracterizar 40 amostras de placas de circuito impresso (PCBs). Enquanto a micro-XRF e a LIBS identificaram metais majoritários, o LA-ICP-MS foi superior para elementos estratégicos (In, Pd, Ga). A fusão de dados LIBS e micro-XRF via PLS reduziu o erro de validação (SECV) para 3,23% e melhorou a exatidão para a faixa de 81–119%, superando os modelos univariados. Concluiu-se que essa abordagem é a mais robusta para analisar amostras milimétricas de e-waste, promovendo práticas de reciclagem mais sustentáveis [46].

Ferreira et al. (2024) investigaram a fusão de dados entre LIBS e ED-XRF na quantificação de Al, Cu e Fe em PCBs utilizando modelos multivariados como PLS, PCR (*Principal Component Regression*), MLPCR (*Maximum Likelihood Principal Component Regression*) e ECPR (*Error Covariance Penalized Regression*). O estudo demonstrou que, embora o ECPR e o PLS tenham apresentado boa estabilidade para Cu e Fe, a fusão de dados trouxe ganhos marginais de precisão (16% para Cu e 3% para Fe), enquanto para o Al apresentou menor desempenho. Os autores concluíram que a estratégia de fusão é inviável industrialmente devido ao custo e complexidade operacional, validando a técnica LIBS isolada como uma ferramenta poderosa para o monitoramento rápido de metais críticos [49].

Ali et al. (2024) combinaram Inteligência Artificial e LIBS para a classificação rápida de cinco tipos de ligas de alumínio em resíduos eletrônicos. Como a PCA apresentou sobreposições devido à predominância do Al, foram aplicados algoritmos supervisionados (SVM, *Support Vector Machine*, LDA, *Linear Discriminant Analysis*, KNN, *K-Nearest Neighbors*). A LDA atingiu 96,5% de acurácia com processamento rápido, enquanto a SKNN (*Subspace K-Nearest Neighbor*) obteve o melhor desempenho geral (98%). O estudo concluiu que o sistema LIBS assistido por IA permite classificar ligas de forma eficaz e não invasiva, sugerindo que a integração robótica pode aumentar a eficiência na recuperação de metais secundários de forma econômica e sustentável [39].

3.3 Aplicações recentes da LIBS na análise de bijuterias

Os autores Araujo T. L., Pereira F. M. V. e Pereira-Filho E. R. (2024) analisaram quinze amostras de bijuterias com foco em identificar a presença e a migração de metais potencialmente tóxicos. A LIBS foi aplicada na análise direta das peças, sem preparo prévio, enquanto a ED-XRF foi utilizada na complementação da caracterização dos elementos, e a ICP OES, na determinação quantitativa dos metais extraídos em suor sintético. A Tabela 1 traz um resumo comparativo entre as técnicas utilizadas no estudo [50].

Tabela 1. Comparativo entre as técnicas LIBS, ED XRF e ICP OES no estudo com bijuterias.

Técnica	Vantagens	Limitações	Papel no estudo
LIBS	- Análise direta de sólidos com mínimo preparo prévio; - Alta frequência analítica; - Baixa ou nenhuma geração de resíduos; - Perfil de profundidade.	- Dificuldade de calibração; - Efeito de matriz e heterogeneidade da superfície; - Nem todos os elementos eletronegativos são facilmente detectados (Cl, S, Br); - Micro-destrutiva.	Identificou diversos metais nas bijuterias (Cd, Pb, Ni, Cu, Cr, Zn etc.) e forneceu visão global da composição.
ED XRF	- Complementa a LIBS; - Boa detecção de elementos com alto número atômico; - Alta frequência analítica; - Não destrutiva.	- Menor sensibilidade para elementos leves ($z < \text{Na}$); - Limitada por revestimentos; - Requer fragmentação da amostra.	Confirmou e detalhou os resultados da LIBS, reforçando a presença de Cd, Cu, Ni, Zn, Cr, Fe e Mn.
ICP OES	- Alta sensibilidade e precisão; - Quantificação confiável de metais em solução; - Permite verificar migração de elementos.	- Requer preparo de solução (no caso foi a extração em suor sintético); - Geração de resíduos; - Destrutiva.	Avaliou a liberação de metais das bijuterias em suor sintético, mostrando que Cd, Cu, Ni, Cr e Pb migram para a pele em contato prolongado.

No estudo, a PCA foi a principal técnica utilizada para a análise exploratória de dados. Ela permitiu reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados, facilitando a visualização de padrões e tendências globais das amostras. Através dos gráficos de loadings, foi possível observar correlações entre os elementos químicos, permitindo identificar quais ligas metálicas foram utilizadas na fabricação, como as ligas de Fe–Mn e Zn–Cd–Ni. Através das imagens hiperespectrais e mapas de scores gerados a partir dos dados LIBS (Figura 3), os autores obtiveram mapas químicos das peças que possibilitaram a caracterização de toda a área de ablação, para diferentes perfis de profundidade.

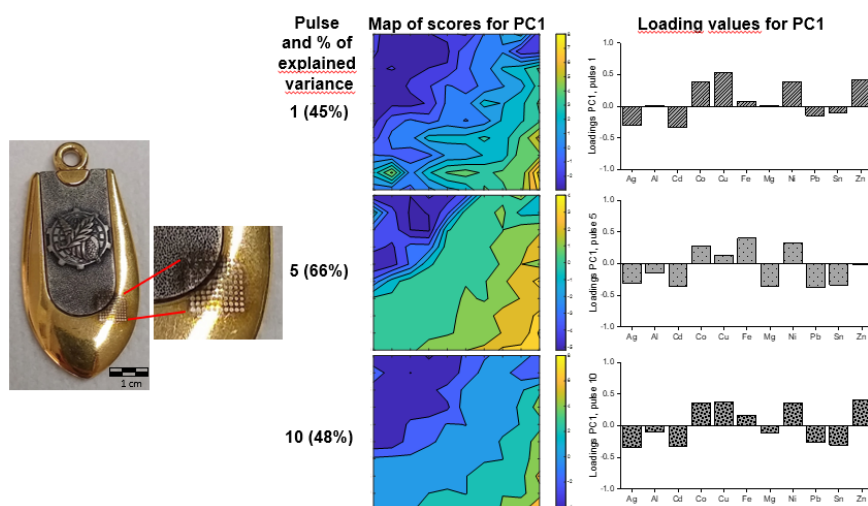


Figura 3. Imagem hiperespectral LIBS. (Fonte: Araujo *et al*, 2024)

Pouzar *et al* (2017), aplicaram a técnica LIBS de uma forma inovadora para as bijuterias: em vez de analisar o metal sólido diretamente, ela foi utilizada para determinar a concentração de Cd nos lixiviados (soluções) resultantes do teste de migração em suor artificial. O método foi validado por comparação com a técnica ICP OES e os resultados médios de ambas as técnicas foram estatisticamente iguais, embora a LIBS tenha apresentado um desvio padrão maior. Os autores destacaram vantagens como a alta velocidade de análise, o consumo mínimo de amostra e a possibilidade de armazenar as amostras secas no papel por longos períodos para futuras verificações [29].

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente revisão bibliográfica permitiu concluir que a técnica LIBS se apresenta como uma alternativa robusta e inovadora para o monitoramento de metais potencialmente tóxicos no mercado de bijuterias. A análise da literatura demonstrou que a principal vantagem da técnica reside em sua capacidade de análise direta e estratigráfica, permitindo a distinção entre revestimentos superficiais e a composição real da matriz metálica, superando gargalos técnicos de métodos convencionais como a XRF e a ICP OES. Ficou evidente que a integração com ferramentas quimiométricas e algoritmos de reconhecimento de padrões é o elo fundamental para viabilizar a interpretação de dados complexos e mitigar o efeito de matriz intrínseco às ligas metálicas. Assim, a LIBS não apenas atende aos requisitos da Química Analítica Verde, como também oferece o suporte tecnológico necessário para fortalecer a vigilância sanitária e garantir a segurança do consumidor frente à crescente circulação de adornos com presença de metais pesados.

5. REFERÊNCIAS

1. CASCONI, S. “Archaeologists Just Discovered the World’s Oldest Jewelry: This Set of 150,000-Year-Old Snail-Shell Beads in Morocco.” Artnet News, 19 Nov. 2021, <[news.artnet.com/art world/worlds-oldest-jewelry-morocco-2037635](https://news.artnet.com/art-world/worlds-oldest-jewelry-morocco-2037635)>. Acesso em 10 dez. 2025.
2. CALLAWAY, E. Neanderthals wore eagle talons as jewellery. *Nature*, 11 mar. 2015. <https://doi.org/10.1038/nature.2015.17095>
3. ZILHAO, J., et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 3, 11 Jan. 2010, pp. 1023–1028. <https://doi.org/10.1073/pnas.0914088107>
4. Jewelry - Worldwide | Statista Market Forecast. Disponível em: <<https://www.statista.com/outlook/cmo/accessories/watches-jewelry/jewelry/worldwide?>>>. Acesso em 22 abr. 2026.
5. 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, n. 28, 19 nov. 2020.
6. INMETRO. Limite para concentração de Cádmio e Chumbo em Bijuterias e Joias. Portaria n. 60, de 28 de janeiro de 2015.
7. PAIS, A. et al. Determinação de cádmio em bijuterias oriundas da China. *Química Nova*, 2018. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170276>
8. LANDRIGAN, P. J. et al. Children’s health and the environment: public health issues and challenges for risk assessment. *Environmental Health Perspectives*, v. 112, n. 2, p. 257–265, fev. 2004.
9. FLINT, G. N. A metallurgical approach to metal contact dermatitis. *Contact Dermatitis*, v. 39, n. 5, p. 213–221, nov. 1998. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0536.1998.tb05912.x>
10. JUROWSKI, K. The toxicological assessment of hazardous elements (Pb, Cd and Hg) in low-cost jewelry for adults from Chinese E-commerce platforms: in situ analysis by portable X-ray fluorescence measurement, *J. Hazard Mater.* 460 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132167>
11. DOUVRIS, C. et al. How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment*, v. 905, p. 167242, 20 dez. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>
12. WEIDENHAMER, J. D. et al. Bioavailability of Cadmium in Inexpensive Jewelry. *Environmental Health Perspectives*, v. 119, n. 7, p. 1029–1033, jul. 2011.
13. ANABITARTE, F.; COBO, A.; LOPEZ-HIGUERA, J. M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. *ISRN Spectroscopy*, v. 2012, p. 1–12, 30 out. 2012.

14. PASQUINI, C. et al. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 463–512, 2007.
15. COSTA, V. et al. Laser induced-breakdown spectroscopy (libs): histórico, fundamentos, aplicações e potencialidades. *Química Nova*, 2019.
16. SVELTO, O. Principles of lasers. [s.l.] London, New York, Rheine Heyden, 1976.
17. FORTES, F. J. et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 85, n. 2, p. 640-669, 15 jan. 2013.
18. PEREIRA, F. M. V. et al. Design of Experiments (DoE) Material didático da disciplina Quimiometria 1, Edição 2026.1. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.18775578>
19. COSTA, V. C. et al. Calibration Strategies Applied to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Critical Review of Advances and Challenges. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1 jan. 2021.
20. PEREIRA-FILHO, E. R. et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): applications and calibration strategies. Editora Ibero-Americana de Educação (EIE), 2021.
21. KHAN, S. R. et al. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*, v. 15, 2 nov. 2021.
22. SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. 7. ed. Boston, Mass.: Cengage Learning, p. 254-320, 2018.
23. DOUVRIS, C. et al. How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science of The Total Environment*, v. 905, p. 167242, 20 dez. 2023.
24. ACQUAFREDDA, P. XRF technique. *Physical Sciences Reviews*, v. 4, n. 8, 30 mar. 2019.
25. 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, 1 set. 2016.
26. SALLES, F. J. et al. Home-based informal jewelry production increases exposure of working families to cadmium. *Science of The Total Environment*, v. 785, p. 147297, 1 set. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147297>
27. BECKER, M.; EDWARDS, S.; MASSEY, R. I. Toxic Chemicals in Toys and Children's Products: Limitations of Current Responses and Recommendations for Government and Industry. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 21, p. 7986–7991, nov. 2010.
28. KUMAR, A., PASTORE, P., 2007. Lead and cadmium in soft plastic toys. *Curr. Sci.* 93, 818–822.

29. 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. 520, 12 maio 2017.
30. KERN, M. S.; BORON, M. L.; WEIDENHAMER, J. D. Buyer beware: Inexpensive, high cadmium jewelry can pose severe health risks. *Science of The Total Environment*, p. 142926, out. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142926>
31. CANFIELD, R. L. et al. Intellectual Impairment in Children with Blood Lead Concentrations below 10 µg per Deciliter. *New England Journal of Medicine*, v. 348, n. 16, p. 1517–1526, 17 abr. 2003.
32. HAUPTMAN, M. et al. Lead Toxicity From Imported Jewelry. *Pediatrics*, v. 154, n. Supplement 2, 1 out. 2024.
33. MFMER, 2011. Lead Poisoning. Mayo Foundation for Medical Education and Research. Disponível em: <http://www.mayoclinic.com/health/lead-poisoning/FL00068>. Acesso em 15 mai. 2026.
34. GAUDIUSO, R.; UHLIR, K.; GRIESSER, M. Micro-invasive depth profile analysis by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): the case of mercury layers on Sasanian coins. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 34, n. 11, p. 2261–2272, 1 jan. 2019.
35. OSTICIOLI I. et al. Spectroscopic analysis of works of art using a single LIBS and pulsed Raman setup. *Analytical and bioanalytical chemistry/Analytical & bioanalytical chemistry*, v. 394, n. 4, p. 1033–1041, 12 fev. 2009.
36. MADARIAGA, J. M. *Analytical Strategies for Cultural Heritage Materials and their Degradation*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2021.
37. WEIDENHAMER, J. D.; CLEMENT, M. L. Leaded Electronic Waste is a Possible Source Material for Lead-contaminated Jewelry. *Chemosphere* 2007b, 69, 1111–1115.
38. WEIDENHAMER, J. D.; CLEMENT, M. L. Evidence of recycling of lead battery waste into highly leaded jewelry. *Chemosphere* 2007, 69, 1670–1672.
39. ALI, Z. et al. Classification of e-waste using machine learning-assisted laser-induced breakdown spectroscopy. *Waste Management & Research The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 9 maio 2024. <https://doi.org/10.1177/0734242X241248730>
40. FERREIRA, D. S.; VITALE, R.; PEREIRA-FILHO, E. R. E-waste device category classification combining LIBS and machine learning. *Microchemical Journal*, v. 223, p. 117297, abr. 2026.
41. EL HADDAD, J.; CANIONI, L; BOUSQUET, B. Good practices in LIBS analysis: review and advices, *Spectrochim. Acta Part B* 101 (2014) 171e182.
42. CASTRO, J. P.; PEREIRA-FILHO, E. R. Twelve different types of data normalization for the proposition of classification, univariate and multivariate regression models for the direct analyses of alloys by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *J. Anal. At. Spectrom.* 31 (2016) 2005-2014

43. TAKAHASHI, T.; THORNTON, B. Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in LIBS signals of solids, *Spectrochim. Acta Part B* 138 (2017) 31e42.
44. ZHANG, T.; TANG, H.; LI, H. Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Chemom.* (2018). <https://doi.org/10.1002/cem.2983>
45. BABOS D. V. et al. Direct determination of Al and Pb in waste printed circuit boards (PCB) by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): Evaluation of calibration strategies and economic - environmental questions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 399, p. 122831–122831, 1 nov. 2020.
46. ANDRADE, D. F. et al. Chemical inspection and elemental analysis of electronic waste using data fusion - Application of complementary spectroanalytical techniques. *Talanta*, v. 225, p. 122025–122025, 1 abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122025>
47. AQUINO, F. W. B. et al. Obtaining information about valuable metals in computer and mobile phone scraps using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *RSC Advances*, v. 5, n. 82, p. 67001–67010, 2015.
48. GARCIA, J. A.; SILVA, J. R. A.; PEREIRA-FILHO, E. R. LIBS as an alternative method to control an industrial hydrometallurgical process for the recovery of Cu in waste from electro-electronic equipment (WEEE). *Microchemical Journal*, v. 164, p. 106007, 2 fev. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106007>
49. FERREIRA, D. S. et al. Electronic waste analysis using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and X-ray fluorescence (XRF): Critical evaluation of data fusion for the determination of Al, Cu and Fe. *Analytica Chimica Acta*, v. 1303, p. 342522–342522, 22 mar. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.342522>
50. ARAÚJO, T. L.; PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. Direct solid sample analysis of low-cost jewelry using spectroanalytical techniques: exploratory chemical data evaluation and metal migration with synthetic sweat. *Analytical Methods*, v. 16, n. 15, p. 2286–2291, 2024.