



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Ariane Isis Barros

“Desenvolvimento de métodos para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos”

**Araraquara
2016**

Ariane Isis Barros

“Desenvolvimento de métodos para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos”

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
doutora em Química

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
Co-orientadora: Profa. Dra. Edilene Cristina Ferreira

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

B277d Barros, Ariane Isis
Desenvolvimento de métodos para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos / Ariane Isis Barros. – Araraquara : [s.n.], 2016
145 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Anchieta Gomes Neto
Coorientador: Edilene Cristina Ferreira

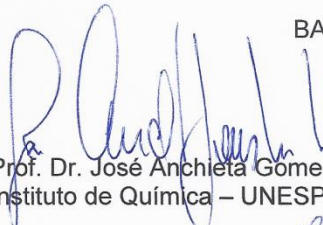
1. Cosméticos. 2. Espectroscopia de absorção atômica.
3. Espectroscopia de alta resolução. 4. Química verde. 5. Química analítica. I. Título.

ARIANE ISIS BARROS


Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 23 de agosto de 2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof. Dr. Paulo Clairmont Fejtosa de Lima Gomes
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos -SP


Prof^a. Dr^a. Cassiana Seimi Nomura
Instituto de Química – USP, São Paulo - SP

DADOS CURRICULARES

1 IDENTIFICAÇÃO

1.1 Nascimento: 14 de Setembro de 1988

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Nova Xavantina - MT

1.4 Filiação: Cleide Gomes Barros
Antônio José Barros da Silva

Nome em Citações Bibliográficas: Barros, A. I.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Graduação em Química

Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Brasil.

Título do Trabalho de Conclusão de Curso: Utilização de álcool etílico no preparo de amostras para determinação de sódio e potássio em biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama.

Período: 02/2006- 02/2010

Orientador: Ricardo Dalla Villa.

2.2 Mestrado em Química

Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Brasil.

Título: Métodos alternativos para a determinação de sódio, potássio, cálcio e magnésio em biodiesel.

Período: 07/2010- 07/2012

Orientador: Ricardo Dalla Villa.

Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

3 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Artigos publicados

1. De Babos, D. V.; Bechlin, M. A.; **Barros, A. I.**; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A.; de Oliveira, S. R. Cobalt internal standard for Ni to assist the simultaneous determination of Mo and Ni in plant materials by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sample analysis. *Talanta*, v. 152, p 457-462, 2016.

2. **Barros, A. I.**; Miranda, K. ; Ferreira, E. C. ; Gomes Neto, J. A. Analytical procedures for cadmium determination in facial make-up samples by graphite furnace AAS. *Atomic Spectroscopy*, v. 36, p. 102-107, 2015.

3. Virgilio, A.; Rêgo, J. F.; **Barros, A. I.**; Gomes Neto, J. A. Determination of Cd, Ni and V in spices by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n.10, p. 1988-1993, 2015.

4. **Barros, A. I.**; Silva, Tiago V.; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A. Determination of lead in eye shadow and blush by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sampling. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, p. 140-146, 2014.

5. de Magalhães, Márcia R.L.; **Barros, A. I.**; OLIVEIRA, A. P.; Villa, R. D. Dissolution in ethanol as a sample preparation procedure for determination of metals in biodiesel by FAAS. *Current Analytical Chemistry*, v. 10, p. 166-171, 2013.

6. **Barros, A. I.**; de Oliveira, Adriana P.; de Magalhães, Marcia R.L.; Villa, Ricardo D. Determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry, with dissolution in ethanol as a single sample preparation step. *Fuel*, v. 93, p. 381-384, 2012.

3.2 Trabalhos Publicados em anais de eventos científicos

1. Silva, Tiago V.; Ramos, B. C. A.; **Barros, A. I.** ; Carvalho, G. G. A.; Junior Santos, D.; Neto, Gomes neto, J.A. ; Ferreira, E. C. Avaliação da distribuição de Ni em amostras de bijuterias empregando espectrometria de emissão ótica com plasma

induzido por laser. In: 4º Congresso Analítica Latin America, 2015, São Paulo. 4º Congresso Analítica Latin America, 2015.

2. Babos, D.V.; **Barros, A. I.** ; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J.A. Determinação de Co em biomassa por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos. In: 4º Congresso Analítica Latin America, 2015, São Paulo. 4º Congresso Analítica Latin America, 2015.

3. **Barros, A. I.**; Pinto, L. C.; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A. Determinação de Cr em sombra de olho e blush por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos. In: 4º Congresso Analítica Latin America, 2015, São Paulo. 4º Congresso Analítica Latin America, 2015.

4. **Barros, A. I.**; Oliveira, A. P. ; Silva, A. S. ; Villa, R. D. Uso da monoetanolamina no preparo de amostras para a determinação de metais em biodiesel. in: 34º Reunião Anual Da Sociedade Brasileira De Química, 2011, Florianópolis-SC. 34º Reunião Anual Da Sociedade Brasileira De Química. Florianópolis-SC, 2011.

5. **Barros, A. I.**; Magalhaes, M. R. L.; oliveira, A. P.; Villa, R. D. Um método simples e rápido para determinação de na e k em biodiesel por fotometria de chama. In: 33º Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas De Lindóia - SP. A Química Construindo Um Futuro Melhor, 2010.

6. Oliveira, A. P.; Villa, R. D.; Magalhaes, M. R. L.; Silva, A. S.; **Barros, A. I.** Determinação de NA, K, CA e MG em biodiesel por FAAS utilizando etanol no preparo das amostras. in: 50º Congresso Brasileiro de Química, 2010, Cuiabá. 50º Congresso Brasileiro de Química, 2010.

3.3 Apresentação de trabalho

1. Babos, D.V.; **Barros, A. I.**; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A. Determinação de CO em biomassa por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte continua empregando amostragem direta de sólidos. 2015. (apresentação de trabalho/congresso).

2. Silva, T. V.; Ramos, B. C. A.; Carvalho, G. G. A.; Junior Santos, D.; **Barros, A. I.** ; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J.A. Avaliação da distribuição de Ni em amostras de bijuteria empregando espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser. 2015. (apresentação de trabalho/congresso).
3. **Barros, A. I.**; Pinto, L. C.; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A. Determinação de Cr em sombra de olho e blush por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos. 2015. (apresentação de trabalho/congresso).
4. **Barros, A. I.**; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A. Evaluation of wet decomposition and direct solid sampling for cadmium determination in complex samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. 2014. (apresentação de trabalho/simpósio).
5. **Barros, A. I.**; Silva, Tiago V.; Ferreira, E. C.; Gomes Neto, J. A. Determinação de chumbo em cosméticos faciais por SS HR-CS GF AAS. 2013. (apresentação de trabalho/congresso).
6. **Barros, A. I.**; Oliveira, A. P ; Silva, A. S.; Villa, R. D. . Uso da monoetanolamina no preparo de amostras para determinação de metais em biodiesel. 2011. (apresentação de trabalho/congresso).
7. **Barros, A. I.**; Silva, A. S. ; Oliveira, A. P. ; Villa, R. D. . Métodos alternativos para a determinação de metais em biodiesel. 2011. (apresentação de trabalho/outra).
8. **Barros, A. I.**; Magalhaes, M. R. L. ; Oliveira, A. P. ; Villa, R. D. Um método simples e rápido para a determinação de Na e K em biodiesel por fotometria de chama. 2010. (apresentação de trabalho/congresso).
9. Oliveira, A. P.; Villa, R. D.; Magalhaes, M. R. L. ; Silva, A. S.; **Barros, A. I.** Determinação de Na, K, Ca e Mg em biodiesel por FAAS utilizando etanol no preparo de amostras. 2010. (apresentação de trabalho/congresso).

4 Participação em Eventos

1. 4º Congresso Latin America. Determinação de Cr em sombra de olho e blush por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução e fonte continua empregando amostragem direta de sólidos. 2015. (congresso).
2. II Workshop Sobre Laser Em Química Analítica. 2015. (outra).
3. 13th Rio Symposium On Atomic Spectrometry. Evaluation of wet decomposition and direct solid sampling for cadmium determination in complex samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. 2014. (simpósio).
4. 1º Escola de Inverno de Quimiometria. 2013. (outra).
5. 17º Encontro Nacional de Química Analítica. Determinação de chumbo em cosméticos faciais por SS HR-CS GF AAS. 2013. (congresso).
6. IX Workshop de preparo de amostra. 2012. (congresso).
7. 34º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Uso da Monoetanolamina no preparo de amostras para a determinação de metais em biodiesel. 2011. (congresso).
8. II Semana Acadêmica da UFMT. Métodos alternativos para a determinação de sódio e potássio em biodiesel. 2011. (encontro).

5. Supervisões científicas realizadas

5.1 Iniciação Científica:

Ligia Clarindo Pinto. Determinação de cromo e níquel em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica empregando amostragem direta de sólidos. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Dedico este trabalho...

...Aos meus pais

Antônio J. Barros da Silva e Cleide G. Barros

Pelo exemplo de vida e caráter, por tudo que fizeram por mim ao longo da vida, com muito amor e carinho e pelo apoio a todo e qualquer objetivo que busco.

...Ao meu marido

Mário R. S. Soares

Por estar presente em todos os momentos, me apoiando, aconselhando e ajudando, sem você esta caminhada seria muito mais difícil.

...Aos meus irmãos

Luciana Barros Righetto, Gabriel Barros, Lucas Barros e Isis Barros

Que apesar da distância não deixaram nunca de me dar constante apoio

Acácia Barros (*In memoriam*),

Que de onde estiver acredito que esteja torcendo por mim, como sempre fez, enquanto presente neste plano físico.

Aos meus sobrinhos

João Gabriel Barros, Miguel Righetto e Vítor Righetto

Por trazer luz e alegria a minha vida

...Aos meus sogros

Ruth Soares e Wilson Soares

Pelo apoio e torcida constante por mim

A toda a minha família, que sempre acreditaram, apoiaram e confiaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Á Deus pela vida, por todas as dádivas alcançadas, por sempre me conduzir para o melhor caminho, mesmo que eu teime em ir para o outro lado, e por colocar sempre pessoas boas na minha vida, pois: *“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o sino que tine. E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria...”* Coríntios 13:1-13.

Ao Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto, por ter me recebido, pela orientação prestada, por ter confiado no meu trabalho, pela paciência, por sempre me mostrar o caminho correto a seguir, por ter disponibilizado toda a estrutura para a realização deste trabalho e por todo ensinamento passado nestes quatro anos, como orientador e como professor por meio das disciplinas ministradas. Por sempre “apertar o parafuso”, possibilitando desta forma que o meu crescimento científico fosse constante nestes quatro anos. Muito obrigada.

A Profa Dra Edilene Cristina Ferreira, pela co-orientação prestada, por sua disponibilidade, estando sempre presente nas discussões, pela confiança, paciência, conselhos, por sempre pensar no melhor para seus alunos, por todo conhecimento passado e por sua grande contribuição neste trabalho.

Ao meu marido, por todo amor, companheirismo, compreensão e colaboração. Por sempre estar tentando me ajudar e por sempre apoiar minhas escolhas, mesmo que não concorde com elas. Obrigada por estar comigo desde o início desta caminhada (Início da graduação), o que conquistei até aqui tem grande contribuição sua, tenho muita sorte de ter você na minha vida.

Aos meus pais, irmãos, sobrinhos, cunhados: Henrique Righetto e Rúbia Barros e a minha tia Neusa Gomes Barros. Obrigada a todos que apesar de sofrerem com a distância nunca deixaram de me apoiar e me compreender. Tenho muita sorte de ter nascido nesta família maravilhosa, obrigada por tudo que fizeram e fazem por mim, por todo amor, carinho e dedicação.

A minha nova família, que apesar de não ter nascido nela, tive a sorte de ter me inserido nela, pois sempre estão me apoiando e torcendo por mim. Meus sogros e cunhados Rogério Soares e Mônica Soares, muito obrigada.

Ao Grupo de Espectroanalítica e Automação (GEA) que não são apenas colegas de trabalho, são grandes amigos que levarei por toda a vida. Obrigada pelas discussões, ajuda na parte experimental, conselhos, por nossas conversas em momentos de descontração, por estarem presentes não somente em todas as fases deste trabalho, mas em todos os momentos importantes da minha vida, nestes quatro anos, por todo apoio, torcida e amizade. Aos amigos Tiago Varão, Marcos Bechlin, Felipe Manfroi, Diego Babos, Alan Lima, Carla de Moraes e Kelber Miranda, muito obrigada. Esta tese tem a contribuição de cada um de vocês. Obrigada as meninas quase GEAs, Luciana Alves, Juliana Paiva e Carol Breda pela amizade conquistada ao longo dos anos, e ao pequeno Joaquim, o mascotinho do GEA, que veio alegrar nossas vidas. As novas integrantes do GEA, Tháila Cruz e Maisa Lázaro, obrigada pela amizade e torcida.

Aos amigos de Cuiabá, que estão aqui na luta junto comigo, Lorena Goulart, Carlos Fernandes, Gregory Grawe, Tássia de Oliveira, Rapher Santos, Everton Oliveira, Patrícia Oliveira, Augusto Hupes da Silva, Rodrigo Pereira, Tatiane Verhalen, Lorena Martelli e Cipriano Gozzo, obrigada por todo apoio e amizade. Em especial a Lorena Goulart que nos dois primeiros anos me ajudou bastante a superar a falta da família, obrigada por toda paciência e amizade.

Aos amigos do ônibus, que estiverem comigo todos os dias indo e vindo de São Carlos/Araraquara, Lucinéia Vizzoto, Silvia Felisberto, João Pedro da Silva e Gabriel Pereira, obrigada por nossas conversas e por sempre estarem dispostos a ajudar no que fosse necessário.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial a todos da seção de pós-graduação e da biblioteca pela atenção dada em todos os momentos e principalmente pelo suporte acadêmico.

Ao Instituto de Química por todo o suporte dado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq – pela bolsa concedida.

“O país que não dominar a Ciência e a Tecnologia será recolonizado”

Darcy Ribeiro

RESUMO

Este trabalho relata o desenvolvimento de métodos para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua (HR-CS GF AAS) empregando análise direta de amostras sólidas. Essa técnica foi utilizada devido a sua alta capacidade para a correção de fundo baseada em algoritmos dos mínimos quadrados. Para a determinação de Pb e Sb, interferências causadas por moléculas de $\text{SiO}_{(g)}$ nas linhas 283,306 nm (Pb), 217,582 nm (Sb) e 231,147 nm (Sb) foram eliminadas pela aplicação do método de correção de fundo pelos mínimos quadrados (LSBC). Para a correção de fundo na determinação de Pb, o espectro de referência foi gerado a partir de SiO_2 . Diferentes precursores foram avaliados para geração do espectro de referência para a correção de fundo na determinação de Sb, sendo a zeólita e a mica os precursores mais eficazes. Efeitos de matriz foram avaliados pela comparação das massas características e inclinações das curvas obtidas em padrões aquosos e amostras (ou material de referência certificado). Calibrações com padrões aquosos foram possíveis e curvas com bom coeficiente de correlação ($r > 0,99$) foram obtidas para todos os analitos. Os limites de detecção foram de $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb, $3,67 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd, $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr, $0,292 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni e $0,32 \text{ mg kg}^{-1}$ Sb. As concentrações dos analitos encontradas em amostras comerciais de blush, sombra de olho e pó compacto variaram de $1,0 - 27,08 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb, $5,06 - 198,20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd, $2,87 - 23,65 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr, $1,36 - 12,09 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni e $9,14 - 14,52 \text{ mg kg}^{-1}$ Sb. A exatidão foi checada pela análise de material de referência certificado (CRM) de solo, testes de adição e recuperação e/ou método comparativo. As concentrações encontradas no CRM foram concordantes com os valores certificados ao nível de 95% de confiança (teste t). Recuperações variaram de 99 – 108 % (Pb), 86 – 115 % (Cd), 105 – 115 % (Cr), 83 – 106 % (Ni) e 82 – 108 % (Sb). Os resultados para Cd e Pb determinados com os métodos propostos foram concordantes com os obtidos com os métodos comparativos, ao nível de 95% de confiança (teste t -pareado).

Palavras-chave: Cosméticos Faciais. HR-CS GF AAS. Análise direta de sólidos. LSBC.

ABSTRACT

This work reports on the development of methods for determination of Pb, Cd, Cr, Ni and Sb in facial cosmetics by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS) employing direct solid sample analysis. This technique was used due to the high capability for background correction based on least-squares algorithm. For Pb and Sb determinations, interferences caused by $\text{SiO}_{(g)}$ molecule at the lines 283.306 nm (Pb), 217.582 nm (Sb) and 231.147 nm (Sb) were eliminated by applying the least-squares background correction (LSBC). For background correction in the determination of Pb, a reference spectrum was generated from SiO_2 . Different precursors were evaluated to generate reference spectra for correction of the background in the determination of Sb, been zeolite and mica the most effective precursors. Matrix effects were evaluated by comparing the characteristics masses and slopes of curves in aqueous standards and sample (or certified reference material). Calibration with aqueous standards were possible, and curves with good correlation coefficients ($r > 0.99$) were attained for all analytes. The limits of detection were 0.06 mg kg^{-1} Pb, $3.67 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd, 0.5 mg kg^{-1} Cr, 0.292 mg kg^{-1} Ni and 0.32 mg kg^{-1} Sb. The found concentrations of analytes in commercial blush, eye shadow and compact powder samples were within $1.0 - 27.08 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb, $5.06 - 198.20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd, $2.87 - 23.65 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr, $1.36 - 12.09 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni, and $9.14 - 14.52 \text{ mg kg}^{-1}$ Sb. Accuracy was checked by analyzing soil certified reference materials (CRM), addition and recovery tests and/or comparative method. The concentrations found in CRM were in agreement with certified values at a 95% confidence level (t -test). Recoveries were in the 99 – 108 % (Pb), 86 – 115 % (Cd), 105 – 115 % (Cr), 83 – 106 % (Ni) and 82 – 108 % (Sb) intervals. Results for Cd and Pb determined with the proposed method were in agreement with those obtained by the comparative method at a 95% confidence level (paired t -test).

Keywords: Facial Cosmetics. HR-CS GF AAS. Direct solid sampling. LSBC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Movimentação do mercado de cosméticos no Brasil de 1996 a 2014	30
Figura 2 - Número de publicações ao longo dos últimos 23 anos, associado às palavras-chave “direct solid sampling” e “sample direct analysis”	41
Figura 3 - Número de publicações ao longo dos últimos 20 anos, associado as palavras chaves “HR-CS GF AAS”, “ <i>solid sampling graphite furnace</i> ” e “ <i>direct solid sampling</i> ”	41
Figura 4 - Arranjo instrumental da HR-CS AAS com espectrômetro DEMON, (1 - Lâmpada de arco curto de xenônio, 2- lâmpada de cátodo oco (opcional), 3 - espelhos elipsoidais, 4 –atomizador (chama ou forno de grafite), 5 – fenda de entrada, 6 – espelhos parabólicos, 7 – prisma <i>Littrow</i> , 8 – espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, 9 – rede <i>Echelle</i> , 10 - detector CCD	46
Figura 5 - Espectro de bandas de SiO para transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ na faixa de 210 a 260 nm.....	51
Figura 6 - Mistura resultante após a neutralização do digerido com H_3BO_3	71
Figura 7 - Resultado da decomposição por via úmida de algumas amostras de cosméticos faciais	72
Figura 8 - Curvas de temperaturas de pirólise (■,■) e de atomização (●,●) obtidas para 1,5 ng Pb em solução aquosa (a, b) e 5,18 mg kg ⁻¹ Pb em amostra de sombra de olho (c, d) sem (a,c) e com (b,d) Pd(NO ₃) ₂ /Mg(NO ₃) ₂ . Massas de sombras de sombras de olho (0,2 - 0,4 mg)	73
Figura 9 - Correção de fundo pelo método dos mínimos quadrados para o Pb em 283,30 nm. (a) espectro de referência de SiO, (b) espectro da amostra de sombra de olho (1,0 mg kg ⁻¹ Pb) – interferência de bandas de SiO de absorção molecular e (c) espectro de absorção para o Pb após a correção por LSBC. A linha pontilhada representa a posição da linha do Pb.....	75
Figura 10 - Espectro de absorção resolvido no tempo e no comprimento de onda para o Pb na vizinhança da linha secundária 283,306 nm em amostra de sombra de olho contendo 1,0 mg kg ⁻¹ Pb sem correção (a) e após correção por LSBC (b)	76
Figura 11 - Influência da massa da amostra sobre a precisão e exatidão da determinação de Pb em amostra de sombra de olho adulto 2 – rosa contendo 4,98 ± 0,72 mg kg ⁻¹ Pb. A linha continua e as tracejadas correspondem à média e o desvio padrão (1σ), respectivamente (n=5).....	77
Figura 12 - Estimativa do fator de homogeneidade (H_e) para Pb em amostra de sombra de olho adulto 2 - rosa contendo 4,98 ± 0,72 mg kg ⁻¹ Pb	78
Figura 13 - Curvas analíticas para Pb construídas utilizando (■) diferentes quantidades de solução padrão contendo 250 µg L ⁻¹ Pb e (●) diferentes massas de amostra de sombra de olho (0,09 – 0,50 mg) contendo 5,18 ± 0,23 mg kg ⁻¹ Pb. Programa de Aquecimento indicado na Tabela 10.....	80

Figura 14 - Avaliação do comportamento térmico do Cd por meio de curvas de temperatura de pirólise (■,●) e atomização (■,●) para Cd por LS GF AAS (a) e tempo de pirólise (b). Os dados referem-se a (■■■) meio aquoso e (●●●) meio de digerido de sombra de olho contendo $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}$ e $0,9 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}$, respectivamente..... **87**

Figura 15 - Curvas de temperatura de pirólise (símbolo vazio) e atomização (símbolo preenchido) construídas para determinação de Cd por HR-CS GF AAS empregando: solução padrão (a) e amostra (b). Os dados se referem a 50 pg Cd (□■) (a), 30 pg Cd em sombra de olho 10 - rosa (b, □■), $15,53 \text{ pg Cd}$ em blush 11 – alaranjado (b, □■), e $9,15 \text{ pg Cd}$ em pó compacto 1- marrom claro (□■). Massa das amostras: $\sim 0,3 \text{ mg}$ **90**

Figura 16 - Espectro de absorção atômica resolvido no tempo e no comprimento de onda para o Cd na vizinhança da linha $228,802 \text{ nm}$, em amostra de sombra de olho 10 - rosa contendo 30 pg Cd , com tempo de integração de 5 (a) e 2,5 s (b). Massa de amostra: $\sim 0,3 \text{ mg}$ **91**

Figura 17 - Espectro de absorção atômica resolvido no tempo e no comprimento de onda para o Cd na vizinhança da linha $228,802 \text{ nm}$ em solução padrão contendo 25 pg Cd (a), blush 11 - alaranjado contendo $15,53 \text{ pg Cd}$ (b), sombra de olho 10 - rosa contendo 30 pg Cd (c), pó compacto 1 – marrom claro contendo $9,15 \text{ pg Cd}$ (d) e CRM *San Joaquim* contendo $37,10 \text{ pg Cd}$ (e). Massa das amostras e CRM foram de $\sim 0,3 \text{ mg}$ e $\sim 0,1 \text{ mg}$, respectivamente **93**

Figura 18 - Influência da massa da amostra sobre a precisão e exatidão das determinações de Cd em amostras de sombra de olho 10 – rosa contendo $100,02 \pm 2,06 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (a) blush contendo 11 - alaranjado $51,03 \pm 1,04 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (b) e pó compacto 1 – marrom claro contendo $30,51 \pm 3,04 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (c). A linha contínua e as tracejadas correspondem à média e desvio padrão (1σ), respectivamente **94**

Figura 19 - Estimativa do fator de homogeneidade (H_e) para Cd em amostra de sombra de olho 10 – rosa contendo $100,02 \pm 2,06 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (a) blush 11 – alaranjado contendo $51,03 \pm 1,04 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (b) e pó compacto 1 - marrom claro contendo $30,51 \pm 3,04 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (c) **95**

Figura 20 - Curvas analíticas para Cd construídas a partir de diferentes quantidades de solução padrão contendo $5,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1} \text{ Cd}$ (■), diferentes massas de amostra de sombra de olho 10 – rosa contendo $100,02 \pm 2,06 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (●), diferentes massas de blush 11 – alaranjado contendo $51,03 \pm 1,04 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (▲) e diferentes massas de pó compacto 1-marrom claro contendo $30,51 \pm 3,04 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Cd}$ (▼). Programa de aquecimento indicado na Tabela 18..... **96**

Figura 21 - Sinal transiente de absorção atômica para o Cr em amostra de sombra de olho 1 - preta contendo $5,41 \pm 0,48 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$. Massa de amostra: 0,2 - 0,3 mg. Pirólise a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização a $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ **102**

Figura 22 - Sinal transiente de absorção atômica para o Cr em amostra de sombra de olho 1 - preta contendo $5,41 \pm 0,48 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$ na ausência (-) e presença de 1 mg SnCl_2 (-). Massa de amostra 0,2 - 0,3 mg. Pirólise a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização a $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ **104**

Figura 23 - Sinal transiente de absorção atômica para $1,5 \text{ ng Cr}$ em solução padrão (-) sem e (-) com a presença de 1 mg SnCl_2 . Pirólise a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização a $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ **105**

Figura 24 - Sinal transiente de absorção atômica para o Cr em CRM *San Joaquim soil* contendo $130 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$, sem (-) e com a presença de 1 mg SnCl_2 (-). Massa de CRM 0,2 - 0,3 mg. Pirólise a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização a $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ **106**

Figura 25 - Curva de temperatura de pirólise (●,■) e de atomização (○,□) para o Cr em amostra de sombra de olho 1 - preta contendo de 1,94 a 2,91 ng Cr (a) CRM 2709a *San Joaquim soil* contendo de 26 a 39 ng Cr (b) e solução padrão contendo 1,4 ng Cr (c). (●○) com 1 mg de SnCl_2 e (■□) sem SnCl_2 . Massas de sombra de olho e de CRM: 0,2 - 0,3 mg **107**

Figura 26 - Espectro de absorção atômica resolvido no tempo e no comprimento de onda para o Cr na vizinhança da linha 428,976 nm em amostra de sombra de olho 1 – preta contendo $5,41 \pm 0,48 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$. Massa da amostra: $\sim 0,25 \text{ mg}$ **109**

Figura 27 - Influência da massa da amostra sobre a precisão e exatidão da determinação de Cr em CRM de solo contendo $130 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$. A linha contínua e as tracejadas correspondem respectivamente à media e o desvio padrão (1σ)..... **110**

Figura 28 - Gráfico de significância dos efeitos gerado a partir das condições experimentais e respostas do planejamento fatorial 2^3 para a otimização do método para Ni **115**

Figura 29 - Espectro de absorbância resolvido no tempo e no comprimento de onda em amostra de sombra de olho 4 - rosa contendo 1,4 ng Ni (a), solução padrão contendo 0,75 ng Ni (b) e CRM *Montana soil II* contendo 4,34 ng Ni (c). Massa de amostra e CRM: $\sim 0,20 \text{ mg}$ **117**

Figura 30 - Espectro de absorbância resolvido no tempo e no comprimento de onda na vizinhança da linha do Sb 217,581 nm em: amostra de sombra de olho 2 - lilás contendo $9,14 \pm 0,91 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Sb}$ sem correção (a), SiO gerado a partir de SiO_2 (b), PO gerado a partir de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (c), amostra de sombra de olho 2 lilás após correção por LSBC com espectro de referência gerado a partir de SiO_2 (d) e amostra de sombra de olho 2 lilás após correção por LSBC com espectro de referência gerado a partir de SiO+PO (e). Massa da amostra: 0,2 – 0,3 mg..... **122**

Figura 31 - Espectros de referência (absorbância versus tempo) da molécula diatômica SiO, gerados usando diferentes precursores: (-) amostra de sombra de olho (Sb < LD), (-) SiO_2 , e diferentes proporções da mistura $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ (m/m): (-) 1:1, (-) 1:2, (-) 1:3, (-) 1:4 e (-) 1:5. Linha do Sb 217, 581 nm (a) e linha ao lado da linha do Sb (217, 564 nm) (b)..... **123**

Figura 32 - Espectros de referência (absorbância versus tempo) da molécula diatômica SiO, gerados com diferentes precursores: (-) amostra de sombra de olho (Sb < LD), (-) SiO_2 , (-) $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ 1:3, (-) mica e (-) zeólita. Linha do Sb 217, 581 nm (a) e Linha ao lado da linha do Sb (217, 564 nm) (b)..... **124**

Figura 33 - Espectro de SiO gerado a partir de amostra de sombra de olho 2 - lilás contendo $9,14 \pm 0,91 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Sb}$ (-) e espectro de SiO gerado a partir de diferentes precursores (-): SiO_2 (a), $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ 1:3 (m/m) (b), mica (c) e zeólita (d) **125**

Figura 34 - Espectro de absorção atômica da amostra de sombra de olho 2 – lilás contendo $9,14 \pm 0,91 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Sb}$, após correção por LSBC, com o espectro de referência de SiO gerado a partir de SiO_2 (a), $\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ (b) $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ (1:3 m/m) (c), mica (d), zeólita (e) e amostra de sombra de olho (Sb < LD) (f)..... **126**

Figura 35 - Gráfico de significância dos efeitos gerado a partir das condições experimentais e respostas do planejamento fatorial 2^3 para a otimização do método para Sb. tA: t - Student

para a temperatura de pirólise, t_B : *t - Student* para a temperatura de atomização, t_C : *t - Student* para a massa da amostra e t_{AB} , t_{BC} , t_{AC} e t_{ABC} : *t - Student* dos efeitos combinados 128

Figura 36 - Gráfico de contorno sobreposto obtido por meio do planejamento composto central para otimização das condições experimentais para a determinação de Sb em cosméticos faciais, empregando DSS HR-CS GF AAS..... 129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pigmentos utilizados para adicionar cor à maquiagem	32
Tabela 2 - Fórmula da sombra de olho nude com <i>glitter</i> (37,38).....	32
Tabela 3 - Orientações sobre impurezas de elementos potencialmente tóxicos em cosméticos faciais, estabelecidas pelas legislações vigentes da Alemanha, Canadá, EUA e Brasil	35
Tabela 4 - Programa de aquecimento para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em amostras de cosméticos faciais por HR-CS GF AAS.	55
Tabela 5 - Programa de aquecimento para a determinação de Cd e Pb em amostras de cosméticos faciais por LS GF AAS	56
Tabela 6 - Programa de aquecimento para o recobrimento térmico da plataforma de grafite com Rh como modificador permanente.....	64
Tabela 7 - Planejamento fatorial 2^3 utilizado para otimização das condições experimentais para a determinação de Ni em cosméticos faciais por HR CS GF AAS	65
Tabela 8 - Planejamento fatorial 2^3 utilizado para a otimização das condições experimentais para a determinação de Sb em cosméticos faciais por HR-CS GF AAS	68
Tabela 9 - Planejamento composto central utilizado para a otimização das temperaturas de pirólise e de atomização para a determinação de Sb em cosméticos faciais por HR-CS GF AAS	68
Tabela 10 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Pb em amostras de cosméticos faciais.....	76
Tabela 11 - Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Pb em cosméticos faciais empregando HR-CS GF AAS.....	81
Tabela 12 – Recuperações (em %) de Pb em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio	82
Tabela 13 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação (n=3) de Pb em amostras de sombra de olho e blushes empregando DSS HR-CS GF AAS e LS GF AAS	83
Tabela 14 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação (n=3) de Pb em amostras de sombra de olho infantil empregando DSS HR-CS GF AAS	83
Tabela 15 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação (n=3) de Pb em amostras de sombra de olho adulto empregando DSS HR-CS GF AAS	85
Tabela 16 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD (n=3) da determinação de Pb em amostras de blush adulto e infantil empregando DSS HR-CS GF AAS.....	86

Tabela 17 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cd em amostras de cosméticos faciais empregando LS GF AAS.....	88
Tabela 18 - Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Cd em cosméticos faciais empregando LS GF AAS.....	89
Tabela 19 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cd em amostras de cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS.....	91
Tabela 20 - Massas características e coeficientes angulares das curvas analíticas construídas em solução aquosa, sombra de olho, blush e pó compacto para o Cd	96
Tabela 21 - Resultados ($\mu\text{g kg}^{-1}$) expresso como média \pm SD da determinação (n=3) de Cd em CRM San Joaquim e em amostras de cosméticos faciais empregando LS GF AAS e DSS HR-CS GF AAS	97
Tabela 22 - Recuperações (em %) de Cd em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio.	98
Tabela 23 - Concentrações de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$) expressa como média \pm SD da determinação (n=3) de Cd em amostras de blush e pó compacto empregando DSS HR-CS GF AAS.....	99
Tabela 24 - Concentrações de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$) expressa como média \pm SD da determinação (n=3) de Cd em amostras de sombra de olho adulto e infantil empregando DSS HR-CS GF AAS	100
Tabela 25 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cr em cosméticos facias por DSS HR-CS GF AAS co-injetado com SnCl_2	108
Tabela 26 - Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Cr em cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS	111
Tabela 27 - Recuperações (em %) de Cr em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio	111
Tabela 28 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação (n=3) de Cr em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto, empregando DSS HR-CS GF AAS	112
Tabela 29 - Respostas do planejamento fatorial 2^3 para otimização do método para a determinação de Ni em cosméticos faciais, empregando DSS HR-CS GF AAS	115
Tabela 30 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Ni em cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS	116
Tabela 31 - Parâmetros de desempenho analítico para determinação de Ni em cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS	118
Tabela 32 - Recuperações (em %) de Ni em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio	118

Tabela 33 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação ($n=3$) de Ni em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto empregando DSS HR-CS GF AAS	119
Tabela 34 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Sb em amostras de cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS.....	130
Tabela 35 - Recuperação (%) \pm SD de Sb em amostra de sombra de olho fortificada ($6,0 \text{ mg kg}^{-1}$ Sb) e CRMs San Joaquim e <i>Montana soil</i> II, sem e com correção de fundo por LSBC com diferentes precursores.....	131
Tabela 36 - Recuperações (em %) de Sb em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio.	132
Tabela 37 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação ($n=3$) de Sb em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto, empregando DSS HR-CS GF AAS	133

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Do inglês <i>atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica.
AS OES	Do inglês <i>arc source optical emission spectrometry</i> , espectrometria de emissão ótica com fonte de arco.
BOC	Do inglês <i>background offset correction</i> , correção de fundo offset.
CCD	Do inglês <i>charge-coupled device</i> , dispositivo de carga acoplada.
CP	Do inglês <i>central pixel</i> , pixel central.
CS	Do Inglês <i>Continuum source</i> , fonte contínua.
CV AAS	Do inglês <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio.
DEMON	Do inglês <i>Double-Echelle Monochromator</i> , monocromador <i>Echelle</i> duplo.
F AAS	Do inglês <i>flame atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica em chama.
GF AAS	Do inglês <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.
HR-CS F AAS	Do inglês <i>high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução com fonte contínua.
ICP-MS	Do inglês <i>inductively coupled plasma - mass spectrometry</i> , espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.
ICP OES	Do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> , espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.

LD	Limite de detecção.
LQ	Limite de quantificação.
LIBS	Do inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectrometry</i> , espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser .
LS	Do inglês <i>line source</i> , fonte de linha.
LS AAS	Do inglês <i>line source atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica com fonte de linha.
LSBC	Do inglês <i>least square background correction</i> , correção de fundo por mínimos quadrados.
LS ET AAS	Do inglês <i>line source electrothermal atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica com fonte de linhas.
m_0	massa característica.
NAA	Do inglês <i>neutron activation analysis</i> , análise por ativação neutrônica.
r	Coefficiente de correlação linear.
RSD	Do inglês <i>relative standard deviation</i> , desvio padrão relativo.
SD	Do inglês <i>standard deviation</i> , desvio padrão.
SS OES	Do inglês <i>spark source optical emission spectrometry</i> , espectrometria de emissão ótica com fonte de centelha.
STPF	Do inglês <i>Stabilized Temperature Platform Furnace</i> , forno-plataforma com temperatura estabilizada.
XRF	Do inglês <i>X-Ray fluorescence</i> , fluorescência de raios-X.

LISTA DE SÍMBOLOS

n_{BOC}	Número de espectros de referência sem a absorção do analito.
I_{BOC}^{pixel}	Intensidade do espectro no pixel de referência, antes do programa de aquecimento.
\bar{I}^{pixel}	Intensidade de referência média em cada pixel.
α_{scan}	Fator de correção para a varredura individual.
\bar{I}_{BCP}	Média da intensidade nos pixel de referência, antes do programa de aquecimento.
$I_{BCP,scan}$	Intensidade no pixel de referência durante a leitura (etapa de atomização).
I_{scan}^{pixel}	Espectro individual em cada pixel do analito.
$I_{norm,scan}^{pixel}$	Espectro da intensidade do analito, normalizado.
A_{scan}^{pixel}	Espectro de absorbância individual em cada pixel.
$a_{scan,i}$	Fator de correção da molécula.
$A_{ref,i}^{pixel}$	Espectro de Absorbância de referência do número i de moléculas causadoras do fundo estruturado fino no comprimento de onda do analito.
$A_{corr,scan}^{pixel}$	Espectro de Absorbância corrigido.
E_{total}	Energia total.
$E_{eletrônica}$	Energia eletrônica.
$E_{vibracional}$	Energia vibracional.
$E_{rotacional}$	Energia rotacional.
h	Constante de Planck.

ν	Frequência da radiação.
V	Número quântico vibracional.
$\Delta\nu$	Transição vibracional.
B	Constante rotacional.
J	Número quântico rotacional
X	Estado eletrônico fundamental.
A	Estado eletrônico excitado
Σ, Π	Momento angular
H_e	Fator de homogeneidade.
M	Massa da amostra.
S_H	Erro de amostragem.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1	Cosméticos: Visão geral	28
2.1.1	MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS À DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM COSMÉTICOS FACIAIS	36
2.2	Análise direta de sólidos por GF AAS – Breve histórico	42
2.3	HR-CS GF AAS	44
2.3.1	INTERFERÊNCIA MOLECULAR	49
3	OBJETIVOS	53
3.1	Objetivos específicos	53
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
4.1	Amostras	54
4.2	Instrumentação	54
4.2.1	DSS HR-CS GF AAS	54
4.2.2	INSTRUMENTAÇÃO AUXILIAR	55
4.3	Reagentes, soluções, amostras e materiais de referência certificados	56
4.4	Avaliação da homogeneidade e da massa mínima da amostra	58
4.5	Parâmetros de desempenho analítico	59
4.6	Desenvolvimento de método para a determinação de Pb	60
4.6.1	DECOMPOSIÇÃO POR VIA ÚMIDA - MÉTODO COMPARATIVO	60
4.6.2	MÉTODO PROPOSTO	61
4.7	Desenvolvimento de método para a determinação de Cd	62
4.7.1	MÉTODO COMPARATIVO	62
4.7.2	MÉTODO PROPOSTO	62
4.8	Desenvolvimento de método para a determinação de Cr	63
4.9	Desenvolvimento de método para a determinação de Ni	65
4.10	Desenvolvimento de método para a determinação de Sb	66
4.10.1	AVALIAÇÃO DA CORREÇÃO DE FUNDO	66
4.10.2	OTIMIZAÇÃO DA MASSA DA AMOSTRA, TEMPERATURA DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO	67
4.10.3	MÉTODO ANALÍTICO: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
5.1	Desenvolvimento de método para a determinação de Pb	70
5.1.1	MÉTODO COMPARATIVO	70

5.1.2	MÉTODO PROPOSTO	72
5.2	Desenvolvimento de método para a determinação de Cd	87
5.2.1	MÉTODO COMPARATIVO	87
5.2.2	MÉTODO PROPOSTO	89
5.3	Desenvolvimento de método para a determinação de Cr	101
5.4	Desenvolvimento de método para a determinação de Ni.....	113
5.5	Desenvolvimento de método para a determinação de Sb.....	120
5.5.1	AVALIAÇÃO DA CORREÇÃO DE FUNDO.....	120
5.5.2	OTIMIZAÇÃO DA MASSA DA AMOSTRA, TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E DE ATOMIZAÇÃO	127
5.5.3	MÉTODO ANALÍTICO: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES.....	130
6	CONCLUSÕES.....	133
	REFERÊNCIAS	135

1 INTRODUÇÃO

Cosméticos são utilizados diariamente por milhões de pessoas. No Brasil, em 1996 essa indústria movimentou cerca de R\$ 4,9 bilhões e em 2014 chegou a R\$ 43,2 bilhões, ou seja, um aumento de quase 10 vezes (1). O consumo diário e crescente desses produtos gera uma preocupação quanto a sua composição, uma vez que são aplicados diretamente sobre a pele expondo o utilizador a todos os constituintes químicos e biológicos.

Cosméticos faciais como sombra de olho, blush e pó compacto podem conter em sua composição metais potencialmente tóxicos como Pb, Cd, Cr, Ni e Sb, retidos como impurezas nos pigmentos utilizados para adicionar cor ao produto, ou seus próprios óxidos podem ser utilizados como, por exemplo, o Cr_2O_3 utilizado para obter um produto com coloração verde (2–6). Enquanto Cr e Ni são sensibilizadores da pele, podendo ocasionar dermatite de contato, Pb, Cd e Sb são extremamente tóxicos e bioacumulativos.

Devido essa problemática, legislações vigentes da Alemanha, Canadá, Estado Unidos e Brasil estabeleceram limites máximos permitidos para Pb, Cd e Sb em pigmentos (7–10). Mesmo com essas limitações, dificilmente esses produtos chegam ao mercado após ter passado por um controle de qualidade (2). Além disso, o consumo de produtos pirateados agrava ainda mais o risco a contaminação. (11)

Com isso em vista, é crescente a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos capazes de uma correta avaliação dos teores destes metais em cosméticos faciais, visando um controle de qualidade mais rápido, simples e eficaz destes produtos. O desenvolvimento de métodos analíticos que seguem os princípios da Química Analítica verde é atraente, devido à nova tendência da química analítica moderna: que é a redução de custos, tempo, e geração de resíduos.(12–14)

Neste sentido a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua (HR-CS GF AAS) hifenizada com a amostragem direta de sólidos (DSS) apresenta certos aspectos positivos, tais como: amostras sólidas podem ser analisadas diretamente após a pesagem sem qualquer tratamento prévio, minimizando a geração de resíduos e os custos; e o fundo estruturado, causado por moléculas diatômicas, é facilmente corrigido usando o

método de correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) (15–22). O uso da HR-CS GF AAS foi pouco explorado para a análise de cosméticos faciais: apenas dois artigos foram encontrados sobre a determinação de Pb em amostras de batom (23,24). Avaliar a potencialidade dessa técnica na análise direta desse tipo de amostra é um desafio analítico devido à complexidade da amostra, contendo óxidos insolúveis e refratários na sua composição.

Aluminossilicatos estão presentes em elevada proporção em cosméticos faciais. Com isso interferências de estruturas rotacionais finas de moléculas diatômicas de SiO podem ocorrer, uma vez que as transições rotacionais ocorrem em um grande intervalo de comprimentos de onda (210 – 283 nm). A eficácia do LSBC na correção dessas interferências depende da escolha correta dos precursores para gerar um espectro de referência do fundo molecular que represente o fundo estruturado da matriz da amostra (25). O espectro de referência molecular comumente gerado a partir de substâncias puras pode não ser semelhante ao espectro molecular obtido em amostras reais, uma vez que concomitantes da matriz da amostra podem afetar a cinética de formação das moléculas diatômicas e, conseqüentemente, mudar o perfil de absorção de fundo (26,27). Portanto, é necessário um estudo para a identificação e utilização de precursores adequados que possibilite a correção por LSBC e permita o desenvolvimento de métodos com exatidão por DSS HR-CS GF AAS.

Frente ao exposto, este estudo relata o desenvolvimento de métodos simples, rápidos e confiáveis para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto por HR-CS GF AAS utilizando amostragem direta de sólidos. Para a viabilidade do desenvolvimento dos métodos, diferentes precursores serão avaliados para a geração do espectro de referência e correção do fundo estruturado de SiO_(g) por LSBC, quando o uso de SiO₂ não for adequado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cosméticos: Visão geral

Cosméticos têm sido utilizados desde o Egito antigo, não somente para a beleza, mas também para fins religiosos e medicinais. Para fins religiosos, homens e

mulheres se pintavam acreditando no poder de proteção dos deuses. Dados históricos comprovam que as pessoas se pintavam no período da cheia do rio Nilo para agradecer aos deuses acreditando ser algo divino e no período de seca para se proteger da areia trazida pelo vento, isso entre 1550 a 1295 a.C. No Egito antigo além do uso na religião, a cultura de pintar os olhos era para se proteger de doenças como conjuntivite e blefarite. (6)

A pintura com o propósito de se embelezar era mais utilizada por mulheres, pois ficavam mais atraentes através da pintura, enquanto os homens demonstravam sua masculinidade através da força. No antigo império (2650 - 2150 a.C.) a pedra malaquita esmagada ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$) era utilizada para obter a coloração verde, *mesdemet* para uma coloração preta, a cerussita (PbCO_3) proporcionava a coloração branca e o lápis-lazúli ($(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S},\text{SO}_4,\text{Cl})$) fornecia a coloração azul (6). O *mesdemet*, conhecido hoje em dia como *Kohl*, era obtido da estibina (Sb_2S_3) ou galena (PbS) e utilizado não somente para tornar os olhos mais visíveis mas também para protegê-los.

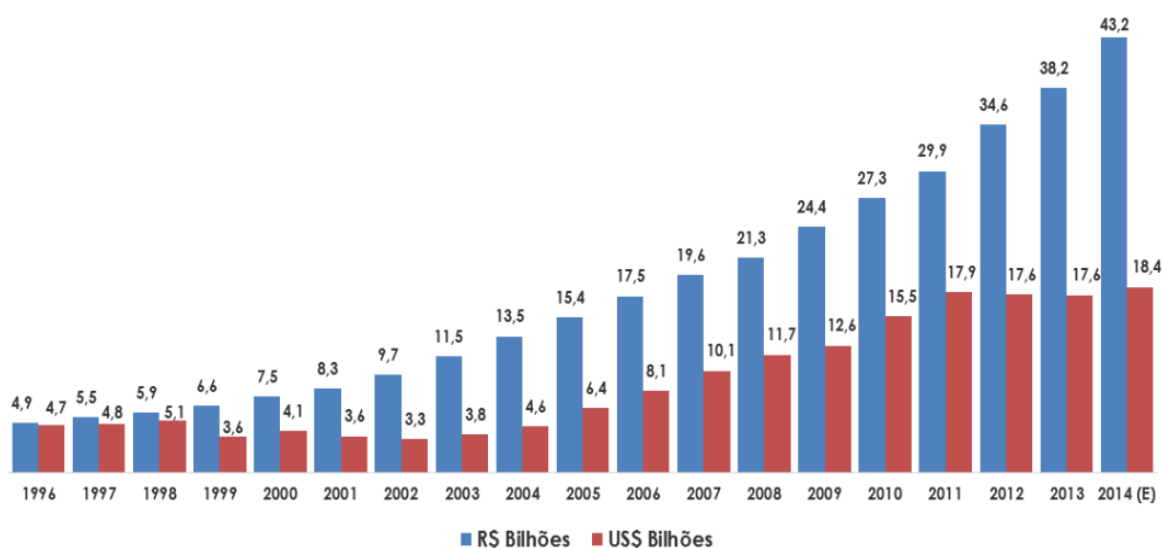
Por mais absurdo que a utilização de PbS e Sb_2S_3 nos olhos possa parecer, mesmo nos dias de hoje, apesar de todo desenvolvimento científico e tecnológico, o *Kohl* ainda é utilizado. Com o passar do tempo a sua composição foi mudando, mas a presença de PbS ainda é encontrada. Hardy e colaboradores (28) em 2006 estudaram 27 amostras de *Kohl* mais atuais e 6 dos tempos do Egito antigo (2040 - 1070 a.C.). Os autores relataram que em 6 amostras mais atuais analisadas, a principal composição era o PbS e para as demais foi encontrada também, carbono amorfo, CaCO_3 , Si, talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), CuO geotita ($\text{FeO}(\text{OH})$), barita (BaSO_4) e halita (NaCl). Para as amostras do Egito antigo, duas de coloração preta apresentaram PbS , proveniente de galena e três amostras brancas provavelmente eram feitas de PbCO_3 . Ainda que só 22% das amostras de *Kohl* dos tempos modernos apresentaram composição majoritária de PbS , esses resultados geram grande preocupação quanto aos riscos a saúde humana.

Segundo Murube (6) ainda existe a produção de *Kohl* com elevadas quantidades de PbS no Paquistão, Índia e Indonésia, esses produtos não regulamentados são vendidos livremente em pequenos frascos e então introduzidos em outros países por turistas ou imigrantes. Zakari e colaboradores (29) reportaram que a concentração média de Pb em *Kohl* do mercado local da Nigéria era de $277,3 \text{ mg kg}^{-1}$, além disso foi encontrado a presença de $2,256 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ni e 810

mg kg⁻¹ de As. O uso de *Kohl* como aditivo em cosméticos é estritamente proibido nos EUA pela FDA (30) e na Europa pela diretiva 76/768/EEC. (31)

Conhecer a composição dos cosméticos bem como fiscalizar a qualidade desses produtos é de grande importância, face a utilização diária por milhões de pessoas (32). Mesmo com a crise econômica de 2009 a indústria de cosméticos mundial cresceu cerca de 10% e o setor de maquiagem movimentou U\$ 45,83 bilhões no mundo e U\$3,26 bilhões no Brasil (32). Em 2014, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC) (1), o brasileiro destinou 2% do seu orçamento à compra de produtos de higiene e beleza, movimentando R\$ 43,2 bilhões. Na Figura 1 é possível observar o crescimento do mercado de cosméticos no Brasil entre 1996 e 2014.

Figura 1 - Movimentação do mercado de cosméticos no Brasil de 1996 a 2014



Fonte: ABIHPEC (1)

O Brasil até 2015 era o terceiro mercado global em consumo de cosméticos, atrás somente da China e dos Estados Unidos, mas devido à nova crise econômica, que levou ao aumento de taxas e tributos, esse setor teve uma queda de 8%, sendo o primeiro indicativo negativo em 18 anos e levando o Brasil a ser ultrapassado pelo Japão neste ranking (33). Essa crise econômica acarretou no aumento dos custos dos produtos e, portanto, levou a população a buscar produtos de baixa qualidade, geralmente contrabandeados (“piratas”). A AHBIPC emitiu uma alerta nacional em

janeiro de 2016 para o combate à pirataria principalmente de perfumes e maquiagens. Foi apontado nesse alerta que enquanto um estojo de maquiagem de uma marca estabelecida custava R\$ 300,00, no mercado “pirata” podia ser encontrado por R\$ 30,00. De acordo com números da Receita Federal do Brasil de 2015, R\$ 28 milhões de produtos “piratas” foram apreendidos, o que corresponde a um aumento de 11% em relação a 2014. (11)

Cosméticos faciais como sombra de olho, blush e pó compacto são aplicados diretamente na pele propiciando a exposição local a toda composição química e biológica do produto (34). A penetração ou o uso de substâncias na cavidade oral, face, lábios, olhos e mucosa pode também produzir exposição humana sistêmica. De forma geral, a pele na região das mucosas é mais fina permitindo uma permeação mais rápida, portanto potencializando o risco à saúde.

Os principais ingredientes atualmente utilizados em maquiagem são silicato de magnésio hidratado, utilizado como base; Caolim ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, TiO_2 e CaCO_3), utilizado para garantir ao produto maciez e adesão a pele; estereato de zinco ou magnésio, utilizados como ligantes; TiO_2 , para garantir uma textura opaca; BiOCl e mica ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), para criar um brilho perolado; a mistura de mica com pigmentos inorgânicos, para adicionar cor aos produtos; Cu, Al, latão, pó de ouro ou de prata, para um acabamento metálico brilhante (35) e sorbato de potássio utilizado como conservante (36). A proporção e a adição de cada item variam de acordo com o objetivo, mas todos esses compostos são permitidos pelos órgãos governamentais dos Estados Unidos, Canadá, Alemanha e Brasil (7–10). Para obter sombras de olho com diferentes colorações, alguns óxidos metálicos são misturados à mica e grandes variedades de cores podem ser obtidas com misturas dos pigmentos citados na Tabela 1 (37,38). Na Tabela 2 podemos visualizar um exemplo dos ingredientes utilizados para produzir sombra de olho em pó da cor *nude* com *glitter*. (37,38)

Tabela 1 - Pigmentos utilizados para adicionar cor à maquiagem

Cor	Composição dos pigmentos
Vermelha	Mica + Fe ₂ O ₃
Amarela	Mica + FeO.nH ₂ O
Preta	Mica + Fe ₂ O ₃ + FeO.nH ₂ O
Branca	Mica + TiO ₂ , proporção mica: TiO ₂ 8:2 m/m
Violeta	Mica + MnNH ₄ P ₂ O ₇
Verde	Mica + Cr ₂ O ₃ ou Cr ₂ O ₃ .2H ₂ O +TiO ₂
Azul	Mica + Lápis-lazúli
Bege	Mica + TiO ₂ + Fe ₂ O ₃

Fonte: Autor

Tabela 2 - Fórmula da sombra de olho nude com *glitter* (37,38)

Excipiente	Quantidade	Função
Triglicerídeo	4%	Emoliente
Ciclo dimeticona	3%	Emoliente
Poliglicerol - Oleato	0,75%	Emulsificante
Vitamina E - Acetato	1%	Anti-oxidante
Mica Branca - pérola	31%	Colorante
Esferas de Mica	20%	Base
Talco em pó	20%	Base
Mica Bege	5%	Colorante
Estereato de Magnésio	5%	Aglutinante
Oxicloreto de Bismuto	5%	Base
Dióxido de Titânio	5%	Branqueador/Protetor solar

Fonte: Adaptado de Making cosmetics e Lopes e colaboradores (37,38)

Metais potencialmente tóxicos como Pb, Cd, Ni e Sb podem ser encontrados como impurezas nos produtos pigmentados de maquiagem (5). Em produtos “piratas” as impurezas podem ainda serem maiores devido à baixa qualidade dos constituintes. Pigmentos à base de metais potencialmente tóxicos também podem ser utilizados, aumentando ainda mais o risco à saúde humana (2). Diversos trabalhos disponíveis na literatura relataram a presença de Pb, Cd, Ni, As, Sb e Cr em amostras de cosméticos faciais como sombra de olho e batom, principalmente em produtos de baixo custo. (39–48)

O Pb é perigoso para adultos e crianças pois prejudica o sistema renal, nervoso e sanguíneo (49), quando presente em compostos orgânicos e alguns compostos inorgânicos pode penetrar e passar através da pele para a corrente sanguínea (50). Pesquisas sugerem que o Pb está relacionado à deficiência no funcionamento cognitivo (39). Uma pesquisa feita na Arábia Saudita relacionou a presença de Pb ($\geq 10 \mu\text{g dL}^{-1}$) no sangue de crianças de baixa renda, que frequentavam a escola na área periférica, à poluição local e à aplicação de cosméticos tradicionais para área dos olhos. (51)

Implicações para a saúde relacionadas com a exposição ao Cd são agravadas pela relativa incapacidade de seres humanos em excretar esse metal. Mesmo a baixos níveis de exposição, Cd pode danificar uma unidade funcional do rim manifestando-se primeiramente pela excreção de íons essenciais, tais como Ca^{2+} , pela urina, levando ao enfraquecimento dos ossos (52). Embora a concentração de Cd em maquiagens possa ser em quantidades vestigiais (53), a absorção de 0,3 - 0,8% desse metal através da pele (54) pode causar efeitos prejudiciais para o corpo humano e a longo prazo causar câncer. (55)

Estudos demonstram que o Sb pode se acumular em órgãos e tecidos vasculares principalmente no fígado e no rim, além de apresentar elevada afinidade com o baço e o sangue (56). As principais vias de contato com o Sb são através da exposição ocupacional, inalação e contato com a pele na forma de Sb_2O_3 que é a forma mais disponível comercialmente. Alguns pigmentos consistem de compostos à base de Sb, que dão cores vermelha, amarela ou azul para os cosméticos. O contato com a pele, inalação ou ingestão de compostos de Sb pode causar complicações para a saúde humana, tais como doenças respiratórias, gastrointestinais e dermatite de contato (2,57). Não há relatos relacionados à morte de humanos devido à exposição ao Sb_2O_3 em contato com a pele, mas estudos feitos com coelhos mostraram que pequenas quantidades de Sb resultaram em irritação e altas concentrações provocaram a morte. (58)

Metais potencialmente tóxicos tais como Ni e Cr podem atuar no desenvolvimento de alergia de contato (59–63). Na maioria dos casos, dermatite de contato é causada pela utilização de produtos de cuidados com a pele, cabelo, seguido de maquiagem e produtos para as unhas (64–66). A região facial é o local mais comum para dermatite de contato, produtos usados em torno dos olhos podem entrar em contato com a conjuntiva, resultando em reações devido ao revestimento

epitelial fino dessa área (66). As reações cutâneas começam com sintomas como vermelhidão, coceira, inchaço e podem vir a evoluir para bolhas de água que se rompem, resultando em feridas. (67,68)

O hidróxido e óxido de Cr (III) são utilizados como pigmentos para adicionar cor verde aos produtos. Seu uso é permitido por órgãos governamentais através das legislações vigentes (7–10). No entanto, esses pigmentos podem conter Cr(VI) que é estritamente proibido em cosméticos (2,44). O Cr(VI) é altamente tóxico, causa dermatite de contato e é facilmente solúvel em água e suor, podendo penetrar através da pele humana (61,69) e produzir exposição sistêmica (70). Além disso, têm sido demonstrado que a presença de Cr(III) além de causar dermatites de contato (71), tende a formar complexos estáveis na epiderme (2,61,70). Para minimizar o risco da dermatite de contato alguns estudos sugerem, como boas práticas de fabricação, que o Cr não exceda 5 mg kg^{-1} e para indivíduos particularmente mais sensíveis que a concentração seja de no máximo 1 mg kg^{-1} em produtos de consumo. (39,72,73)

Considerando o potencial tóxico de alguns compostos, órgãos governamentais da Alemanha e do Canadá através de suas legislações vigentes estabeleceram quantidades máximas de As, Sb, Cd, Pb e Hg que podem estar presentes em maquiagem (7,8). Já os Estados Unidos, estabelecem limites somente para As, Pb e Hg em aditivos utilizados na maquiagem (9) e o Brasil, com base na legislação dos EUA, estabelecem limites para As e Pb e estabeleceu que o somatório das concentrações de outros metais não pode ultrapassar 100 mg kg^{-1} em pigmentos utilizados em maquiagens (10). Embora Cr e Ni sejam potentes sensibilizadores da pele, não há limites para esses em nenhuma dessas legislações (7–9). Na Tabela 3 é possível visualizar o limite estabelecido pelas legislações vigentes, para cada metal.

Tabela 3 - Orientações sobre impurezas de elementos potencialmente tóxicos em cosméticos faciais, estabelecidas pelas legislações vigentes da Alemanha, Canadá, EUA e Brasil

Elementos	Países			
	Alemanha	Canadá	EUA	Brasil
	mg kg ⁻¹			
As	5	3	3	3
Sb	10	5	-	-
Pb	20	10	20	20
Cd	5	3	-	-
Hg	1	3	1	-

Fonte: Autor

Embora existam legislações que estabeleçam a concentração máxima permitida de alguns elementos tóxicos, a inexistência de um controle rígido para certificação de segurança para produtos importados e/ou ilegais predispõe os usuários ao uso de produtos contendo altos níveis de contaminantes inorgânicos. Considerando o exposto, entende-se que estratégias preventivas, no sentido de remoção desses produtos do mercado, poderiam contribuir com o quadro social. Adicionalmente, um rígido controle de qualidade também contribuiria com quadro econômico do país, uma vez que segundo os dados do Ministério da Saúde de 2007, os custos do Sistema Único de Saúde com o tratamento do câncer aumentaram mais de 400%, passando de R\$ 18 milhões para R\$ 82 milhões. (74)

Por essa razão tem havido um crescente interesse pelo desenvolvimento de métodos analíticos capazes de uma correta avaliação dos teores de contaminantes em cosméticos. As técnicas comumente empregadas para determinação de contaminantes inorgânicos em cosméticos faciais são a espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), entretanto todas essas técnicas, na maioria das vezes,

necessitam que a amostra seja decomposta por via úmida para torna-la compatível com o sistema de introdução de amostras. (23,43,44,46,48,71)

2.1.1 MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS À DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM COSMÉTICOS FACIAIS

Para a determinação elementar em cosméticos faciais na maioria dos casos é necessário um tratamento prévio da amostra devido ao seu estado físico, sólido ou semissólido, assim tornando-a compatível ao sistema de introdução de amostras dos equipamentos. Essa conversão é usualmente feita por meio de procedimentos clássicos de preparo de amostras que podem ser por via seca (cinzas para materiais orgânicos, fusão para materiais inorgânicos refratários) ou por via úmida (digestão ou dissolução ácida em altas temperaturas para amostras orgânicas e inorgânicas). (75)

A decomposição por via úmida foi utilizada por Sainio e colaboradores (45) para determinação de Pb, Co, Ni, Cr e As em amostras de sombra de olho por GF AAS. A decomposição foi feita utilizando 150 mg de amostra, 5 mL de HNO₃ e 5 mL de HCl com aquecimento em banho de areia. As concentrações encontradas de Co, Ni, As e Pb foram de até 41, 49, 2,3 e 20 mg kg⁻¹, respectivamente. Omolaoye e colaboradores (76) também utilizaram a decomposição da amostra por via úmida com 8 mL de HNO₃ e 2 mL de HCl, seguida da filtração para remover partículas insolúveis, para a determinação de Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Co e Mn em amostra de sombra de olho importadas da China e comercializadas na Nigéria. Os autores relataram que apenas duas marcas (3 cores) apresentaram teores de Pb superiores a 20 mg kg⁻¹. Além disso, 35% das marcas de sombras de olho continha Cd em baixas concentrações (< 8,89 mg kg⁻¹).

Al-Saleh e colaboradores (41) utilizaram a decomposição por via úmida como procedimento de preparo de amostra para determinação de Pb em amostras de batom e sombra de olho disponíveis no mercado da Arábia Saudita. A determinação foi feita por GF AAS. O preparo da amostra foi feito utilizando 200 mg de amostra, 4 mL de HNO₃ e aquecimento em bloco aberto por 4 h, passado esse período as amostras foram deixadas em *overnight*. Em seguida, foi adicionado 1 mL de H₂O₂ e aquecimento a 85 °C por 1 h. Os teores de Pb detectados em todas as

amostras avaliadas se encontrava abaixo do limite estabelecido pelo FDA como impurezas.

Batista e colaboradores (77) utilizaram a mineralização de 100 mg de amostras de sombra de olho, com 5 mL de HNO_3 + 2 mL de H_2O_2 + 1 mL de Triton X-100 e aquecimento em bloco digestor a 100 °C por 3 h. Segundo os autores, Triton X-100 foi utilizado para auxiliar a homogeneização da amostra. A determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni foi feita por ICP OES e Pb por GF AAS. Segundo os autores, entre as 14 amostras de sombra de olho destinadas ao uso infantil, 5 apresentaram concentrações de Cd e Pb acima do permitido pela FDA. Dentre as 21 amostras de sombra de olho destinadas ao uso adulto, 9 apresentaram concentrações de Cr e Ni acima do valor tolerável (5,0 mg kg⁻¹).

Besecker e colaboradores (46) desenvolveram um método para determinação de 42 elementos por ICP OES em amostras de pó compacto, batom e base. O procedimento de preparo de amostra utilizado foi à decomposição por via úmida de 150 mg de amostra com 3 mL de HNO_3 e aquecimento em forno de micro-ondas de alta pressão (75 bar). A decomposição das amostras foi incompleta, visto que no fim do procedimento havia um resíduo sólido. Esses resíduos analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), apresentaram Si, Ti, Fe e K (batom), Si, Ti, Mg e Zn (pó compacto) e Si, Ti, Fe e Mg (base).

A utilização de HF é uma alternativa para decomposição completa de amostras que contêm óxidos metálicos insolúveis. O HF aumenta a solubilidade e a estabilidade de alguns elementos como Ti e Si que estão comumente presentes em amostras de cosméticos faciais (75). Hepp e colaboradores (43) compararam entre a decomposição de 300 mg de batom por via úmida assistida por micro-ondas, utilizando 7 mL de HNO_3 ou 7 mL de HNO_3 + 2 mL de HF. Os autores concluíram que a utilização somente de HNO_3 produziu um resíduo sólido no fim da decomposição, o que não foi observado na decomposição com HNO_3 +HF. Os autores ainda observaram que parte do analito ficava retida no precipitado, uma vez que uma maior concentração de Pb foi encontrada quando empregou-se a decomposição com HNO_3 +HF.

Em 2013, Piccinini e colaboradores (40) utilizaram o método proposto por Hepp e colaboradores (43) para decomposição de amostras de batom e gloss labial visando determinar Pb por ICP-MS. Os autores observaram que os batons de custo relativamente elevado apresentaram uma quantidade significativamente menor de

Pb em comparação com os produtos mais baratos. No entanto a concentração de Pb para todas as amostras tanto de alto como de baixo custo se encontraram abaixo dos limites recomendados pela Alemanha (20 mg kg^{-1}) ou Canadá (10 mg kg^{-1}). Para a determinação de Pb, Cd e Cr em amostras de batom de diferentes preços do mercado local da Malásia, Zakaria e Yu Bin Ho em 2015 (48) também utilizaram o método de decomposição proposto por Hepp e colaboradores (43). As concentrações de Pb, Cd e Cr variaram de $0,77$ a $15,44 \text{ mg kg}^{-1}$, $0,06$ a $0,33 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,48$ a $2,50 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Os autores relataram diferenças significativas na quantidade de Pb em batons de diferentes preços.

Atz e colaboradores (47) utilizaram a decomposição por via úmida assistida por micro-ondas utilizando 5 mL de HNO_3 + 2 mL de HF para decomposição de 200 mg de amostras de sombra de olho e 5 mL de HNO_3 + 2 mL de HF + 2 mL de H_2O_2 para decomposição de 200 mg de amostras de batom, para determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb por GF AAS e Hg por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor atômico a frio (CVAAS). As concentrações de Co, Cr e Ni em amostras de sombra de olho foram de $1,43$; $3,29$; $7,21 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. A concentração de Hg foi inferior a $0,29 \mu\text{g g}^{-1}$. As concentrações de As e Pb estavam abaixo do limite de detecção (LD) dos elementos. Para amostras de batom as concentrações de As, Cu, Co, Cd e Hg se encontravam abaixo do LD e as concentrações de Cr, Ni e Pb foram de $0,35$; $0,54$ e $0,035 \text{ mg kg}^{-1}$.

Volpe e colaboradores (39) determinaram Pb por FAAS e Cd, Co, Cr e Ni por ICP-MS em amostras de sombra de olho comercializadas na China, Itália e EUA. O preparo de amostra foi feito na presença de 1000 mg de amostra, 5 mL de HNO_3 + 2 mL HF e aquecimento em forno de micro-ondas. A concentração de Cr, Cd e Co em amostras procedentes da Itália e dos EUA estavam dentro do limite aceitável de acordo com a norma vigente. Os resultados mostraram que em algumas amostras provenientes da China os níveis de concentração dos metais excediam as concentrações consideradas seguras e aceitáveis pela regulamentação local. Dessa forma, os autores recomendaram que um maior controle de qualidade deva ser designado a produtos importados de países com regulamentações diferentes.

Corrazza e colaboradores (73) em 2009 utilizaram a mistura de 5 mL de HNO_3 + 2 mL de HF + 2 mL de H_2O_2 para a decomposição de 200 a 400 mg de amostra de maquiagem de brinquedo e determinação de Ni, Cr e Co por GF AAS. Das 52 amostras analisadas $26,9 \%$, $53,8 \%$ e $9,6 \%$ continham concentração de Ni, Cr e Co

acima de 5 mg kg^{-1} , respectivamente. Três amostras de sombras de olho apresentaram concentração de Cr acima de 1000 mg kg^{-1} , estando acima do máximo estabelecido como boa prática de fabricação.

A decomposição por via úmida é um dos mais antigos e utilizados procedimentos de preparo de amostras para determinação de metais em diversas matrizes. A decomposição por micro-ondas, comparada aos métodos convencionais empregando chama ou placa de aquecimento possui algumas vantagens, tais como: o tempo de preparo de amostra, que pode ser realizado de 30 a 60 min e a utilização de frascos fechados, evitando as perdas por volatilização. No entanto, o uso do forno de micro-ondas encarece de forma significativa o método. A decomposição de amostras de difícil solubilização por via úmida tanto com aquecimento empregando bloco digestor quanto forno de micro-ondas, proposto pelo método oficial EPA 3052 (78) apresentam como inconveniente a utilização de uma grande quantidade de ácidos, que pode colocar em risco a segurança do operador e gerar uma grande quantidade de resíduos, não atendendo com isso os princípios da química verde.

Soares e colaboradores (42) desenvolveram um método alternativo a decomposição por via úmida para determinação de Pb por GF AAS. Esse método consistiu na solubilização da amostra de batom com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) 25 % (m/m) e aquecimento em banho de água a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min. Esse procedimento quando comparado à decomposição por via úmida assistida por micro-ondas apresenta a vantagem de ser um método rápido, utilizar pequenas quantidades de reagente e ter um custo relativamente baixo.

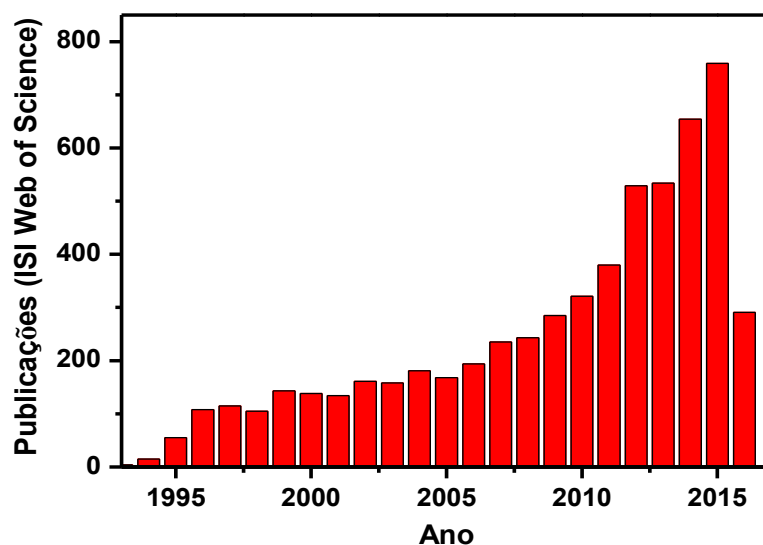
A tendência da Química Analítica moderna é o desenvolvimento de métodos mais limpos (12). Nesse contexto, métodos analíticos baseados em técnicas de análise direta de amostras sólidas podem contribuir significativamente com o controle de qualidade dos cosméticos faciais, podendo proporcionar uma série de vantagens, tais como a redução do tempo de análise, devido à simplificação da etapa de pré-tratamento das amostras, minimização dos riscos de contaminação das amostras, devido ao uso de quantidades reduzidas de reagentes, pouca manipulação e baixa exposição da amostra ao ambiente, minimização das perdas do analito, menor periculosidade devido a não utilização de reagentes tóxicos ou corrosivos, minimização da geração de resíduos, maior sensibilidade, uma vez que as amostras não são diluídas. (79,80)

Atualmente, a análise direta de sólidos tem sido efetuada com diferentes técnicas analíticas, tais como: espectrometria de emissão óptica com fonte de arco (AS OES) ou centelha (SS OES), XRF e análise por ativação neutrônica (NAA). Outras possibilidades para análise direta de sólidos são decorrentes da adaptação de técnicas espectroanalíticas como ICP OES, ICP-MS, F AAS, e GF AAS (81) e mais recentemente o uso da espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS).

Análise direta é a maneira mais limpa de fazer uma determinação elementar (12). Uma busca na base de dados ISI *Web of Science* com as palavras chaves “*direct solid sampling*” e “*sample direct analysis*” revelaram 4762 trabalhos indexados nos últimos 23 anos. Na Figura 2 é possível visualizar um crescimento exponencial do número de trabalhos que fazem uso da análise direta e em 2016 até 31 de maio já existiam 291 trabalhos publicados. No âmbito dessa atrativa propriedade analítica de análise direta de amostra sólida, destaca-se a HR-CS GF AAS. A técnica DSS HR-CS GF AAS possui potencial para análise direta de materiais refratários de difícil solubilização, de materiais de alta pureza e de elementos em baixíssimas concentrações. De acordo com Araujo e colaboradores (82,83), DSS HR-CS GF AAS é uma ferramenta valiosa devido às suas características especiais, que incluem alta sensibilidade, visibilidade do ambiente espectral em alta resolução, correção automática e simultânea para o fundo contínuo e a possibilidade de corrigir um fundo estruturado pela subtração de um espectro de referência.

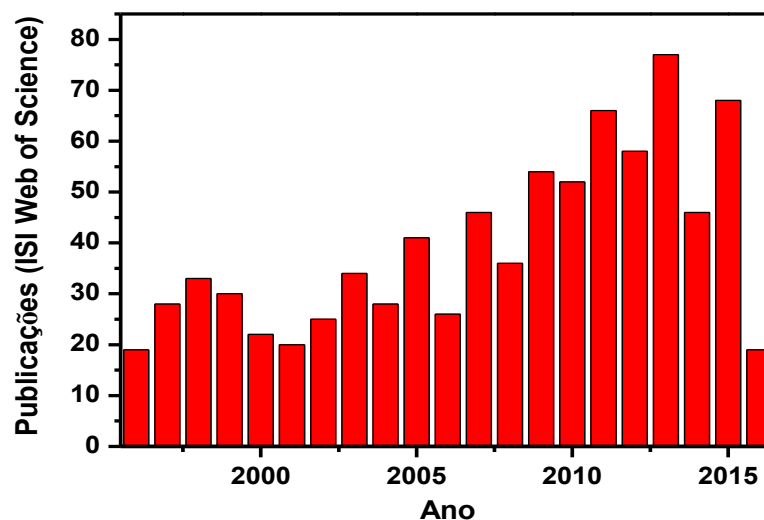
Fazendo uma busca na base de dados ISI *Web of Science* com as palavras chaves “*HR-CS GF AAS*”, “*solid sampling graphite furnace*” e “*direct solid sampling*” foram encontrados 828 trabalhos indexados a partir de 1996, ano que foi construído o primeiro espectrômetro de alta resolução comercial. Na Figura 3 é possível visualizar a evolução das aplicações de DSS HR-CS GF AAS.

Figura 2 - Número de publicações ao longo dos últimos 23 anos, associado às palavras-chave “direct solid sampling” e “sample direct analysis”



Fonte: Autor

Figura 3 - Número de publicações ao longo dos últimos 20 anos, associado as palavras chaves “HR-CS GF AAS”, “solid sampling grafite furnace” e “direct solid sampling”



Fonte: Autor

Lemaire e colaboradores (23) e Gunduz e colaboradores (24) utilizaram a análise direta para determinação de Pb em amostras de batom por HR-CS GF AAS. Segundo os autores a amostragem sólida constitui uma boa alternativa para a determinação rápida e precisa do teor de Pb em batom, com LD adequado e um risco reduzido de contaminação ou de perda do analito. Devido à possibilidade da

técnica da determinação de moléculas diatômicas, Borges e colaboradores determinaram flúor diretamente em amostra de sombra de olho após a etapa de moagem utilizando almofariz e pistilo. O flúor foi determinado através da molécula de CaF, utilizando calibração com padrões aquosos. A concentração de F nas amostras variou entre 0,8 e 2,7 mg kg⁻¹, no entanto, não existe legislação para monitorar os níveis máximos de F em cosméticos faciais.

2.2 Análise direta de sólidos por GF AAS – Breve histórico

A espectrometria de absorção atômica possui grande potencial para análise direta de amostras sólidas como mencionado por L'vov desde a proposição da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e fonte de linhas (LS ET AAS) (84,85). Na década seguinte vários experimentos feitos por L'vov e colaboradores provaram essa potencialidade. Entre 1975 e 1979 a análise direta por GF AAS foi estudada com sucesso por diversos grupos de pesquisa para determinação elementar em diferentes matrizes. (84)

A possibilidade da análise direta de amostras sólidas por GF AAS está diretamente relacionada com corretores de fundo eficientes (18,19,79,84). Interferentes espectrais podem ser classificados de acordo com a característica de absorção, de linha ou contínua, enquanto átomos interferentes absorvem em linhas estreitas, o espalhamento da radiação devido a partículas de concomitantes da matriz ou a fotodissociação de moléculas gasosas mostram um espectro de absorção contínuo (18). Espectros de absorção de moléculas pequenas podem mostrar um contínuo ou uma linha estruturada, dependendo das propriedades espectroscópicas, como transição eletrônica e estados quânticos de vibração e rotação. (18)

Interferências espectrais resultaram no desenvolvimento de sistemas de correção de fundo como o método Smith–Hieftje e lâmpada de deutério (84). O princípio do método Smith-Hieftje baseia-se na aplicação de corrente alternada na lâmpada de catodo oco. Quando altas correntes são aplicadas à lâmpada de catodo oco, causa a absorção da linha de ressonância proveniente da lâmpada de cátodo oco, dessa forma é medida somente a absorção do fundo e após a subtração da

absorção total, medida com aplicação de baixa corrente, tem-se o sinal analítico corrigido (85).

Na correção utilizando a lâmpada de deutério, as lâmpadas (deutério e cátodo oco) são pulsadas fora de fase uma com a outra, de forma que quando é pulsada a lâmpada de catodo oco é medida a absorção do analito e do fundo e quando é pulsada a lâmpada de deutério é medido só o fundo e através da subtração dos sinais tem-se o sinal de absorbância corrigido (85). A correção de fundo por essas técnicas limitou a análise direta de amostras sólidas para matrizes que produziam fundos estruturados, amostras que geram fundos largos, como amostras biológicas, foram impossibilitadas de analisar (84).

Esses inconvenientes foram contornados com corretores por efeito Zeeman direto, pelo qual um intenso campo magnético é aplicado sobre a fonte de radiação para o desdobramento dos níveis eletrônicos (84). No efeito Zeeman direto, um campo magnético é aplicado para separar as linhas espectrais normalmente degeneradas em componentes π e σ . As absorções do analito e do fundo podem ser então diferenciadas devido seus diferentes comportamentos magnéticos e de polarização. (84)

Em 1971, Hadeishi, Mc Laughlin e colaboradores comprovaram a capacidade da correção com base no efeito Zeeman, com a análise direta de amostras biológicas (84). Apesar dessa inovação, sua aplicação foi limitada, uma vez que o primeiro espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite com efeito Zeeman comercial foi introduzido somente em 1979. A partir dessa data aliado ao desenvolvimento do efeito Zeeman inverso, onde o campo magnético é aplicado sobre o atomizador, surgiram diversos estudos da aplicação da técnica. No Zeeman inverso, um polarizador fixo bloqueia a componente π que é referente ao analito. A absorbância total é medida quando o magneto estiver desligado. Com o magneto ligado apenas o fundo é medido, uma vez que qualquer radiação que possa ser absorvida pela componente π é bloqueada (84).

As vantagens associadas ao corretor Zeeman é o uso de uma única fonte de radiação para criar linhas do analito e de referência, além disso, as linhas características da medida de fundo com Zeeman permitem medir e corrigir absorbância contínua e estruturada não específica (Zeeman inverso). Mas como desvantagem, uma fonte de radiação especial é necessária para suportar o forte

campo magnético gerado e o ímã pesado restringe a forma espacial do volume de absorção, sendo esse último prejudicial para análise direta de sólidos que requer grande volume de observação para facilitar o manuseio da amostra. Outro inconveniente é que no caso do Zeeman direto pode ocorrer à sobreposição do analito por átomos ou moléculas pequenas na faixa do Zeeman ($\sim 10^{-3}$ nm) e no Zeeman inverso a correção do fundo estruturado é limitada. Uma vez que moléculas interferentes sofrem influência do campo magnético (desdobramento de linhas ou bandas) essa pode somar-se ao sinal do analito quando o campo magnético estiver ligado. (18,84,85)

O avanço do desenvolvimento instrumental para análise de soluções, que resultou na redução do tamanho dos tubos de grafite visando o aumento da sensibilidade, também gerou obstáculos à introdução direta da amostra. Nessa situação a introdução de suspensões foi preferida uma vez que permitia utilizar o mesmo desenho do espectrômetro e do forno que o de soluções, além disso, uma sonda ultrassônica acoplada ao sistema de introdução de amostra possibilitou a redução da segregação de partículas e viabilizou a aplicação na determinação de metais em amostras de lodo, solo e alimentícias. (84)

Com o avanço da tecnologia, a análise direta por GF AAS voltou ao destaque com o desenvolvimento do primeiro espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em 1996 (18). Devido a alta resolução do espectrômetro e ao dispositivo de carga acoplada (CCD), como detector, a distribuição espectral e a natureza do fundo tornou-se visível, o que facilitou tomar medidas apropriadas para a sua correção e, assim, a correção de fundo tornou-se superior à aplicada em LS GF AAS. (18,19,22,79,86)

2.3 HR-CS GF AAS

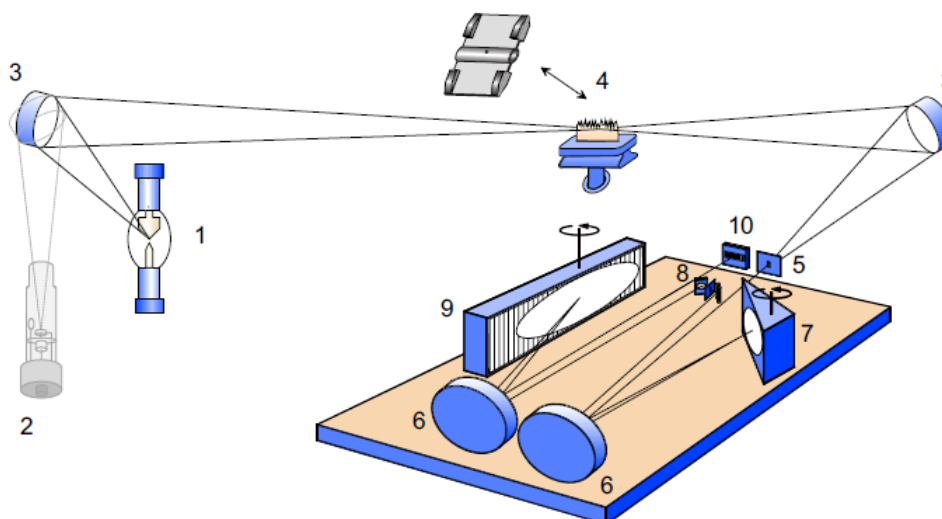
Apesar do uso da LS ter impulsionado o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica (AAS), a busca pela possibilidade do emprego de uma fonte contínua (CS), impossibilitada devido à baixa resolução do espectrômetro, não foi totalmente descartada. Em 1979 através do uso de um policromador Echelle, o uso de uma fonte contínua de arco de xenônio foi possibilitado. Harnly e colaboradores propuseram o primeiro instrumento multielementar denominado SIMAAC. Esse

instrumento permitia a análise de até 16 elementos simultaneamente e era possível operar no modo chama ou forno de grafite (18,22,87). No entanto, monocromadores de alta resolução reduzem a intensidade da radiação transmitida, assim para a obtenção de limites de detecção comparáveis aos obtidos em espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS), foi necessário uma CS com intensidade maior que a fornecida por LS. A lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão operando no modo “*hot-spot*” possui intensidade de uma a três vezes maior que as emitidas por LS. O uso desta lâmpada aliado ao monocromador de alta resolução *Litrow* com rede *Echelle* possibilitou o desenvolvimento de um novo conceito instrumental, a HR-CS AAS.

A lâmpada de arco curto de xenônio é constituída de dois eletrodos de tungstênio distanciados em 1 mm, dentro de um invólucro em atmosfera de Xe de ~17 bar, quando fria. Durante seu funcionamento a pressão interna é aumentada de três a quatro vezes, gerando um microplasma pontual entre os eletrodos chegando à temperatura de 10.000 K e emitindo radiação na faixa de 190 a 900 nm. O posicionamento do feixe de radiação no centro do atomizador e na fenda de entrada do monocromador é ativamente controlado por um conjunto de espelhos, controlados pelo computador, de forma que a instabilidade dos arcos não prejudiquem as medidas (18,22,87). Na Figura 4 é possível visualizar o arranjo instrumental da HR-CS AAS.

Após a sua passagem pelo atomizador, a radiação atinge o monocromador duplo de alta resolução (DEMON). A radiação incide num prisma, que funciona como pré-dispersor, onde o comprimento de onda de interesse é selecionado; em seguida passa por uma rede de difração *Echelle*, que fornece a alta resolução de 2 pm por pixel em 200 nm, ambos estão dispostos em um arranjo *Littrow*. O prisma e a rede *Echelle* estão fixados em motores de passos que têm a função de ajustar suas posições para selecionar o comprimento de onda de interesse. Uma lâmpada de Ne posicionada em frente à fenda intermediária tem a função de estabilizar os comprimentos de onda de forma que a precisão seja afetada apenas pelo motor de passos. Várias linhas emitidas pela lâmpada de Ne são separadas pela rede *Echelle* em várias ordens sobrepostas e para cada posição da rede há uma linha de Ne, ou mais, que irá atingir o detector, sendo atribuídas a um pixel correspondente. (18,22,87)

Figura 4 - Arranjo instrumental da HR-CS AAS com espectrômetro DEMON, (1 - Lâmpada de arco curto de xenônio, 2- lâmpada de cátodo oco (opcional), 3 - espelhos elipsoidais, 4 –atomizador (chama ou forno de grafite), 5 – fenda de entrada, 6 – espelhos parabólicos, 7 – prisma *Littrow*, 8 – espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, 9 – rede *Echelle*, 10 - detector CCD



Fonte: Bernhard Welz, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, Uwe Heitmann. High-resolution continuum source AAS. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 38. 2004. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduzido com permissão.

Após a passagem pelo monocromador DEMON a radiação atinge o detector CCD. O dispositivo opera com 512 detectores completamente independentes, sendo 200 utilizados para fins analíticos. Esse sistema permite obter informações indisponíveis em instrumentos convencionais, através da visualização da região espectral em cerca de 0,2 nm ao redor da linha analítica, na região ultra-violeta, e até 0,5 nm na região do visível. Dessa maneira é possível obter uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no atomizador, sendo possível avaliar os dados de três formas: absorvância *versus* o tempo; absorvância integrada *versus* comprimento de onda, e absorvância em função do tempo e do comprimento de onda, que mostra o potencial da técnica na visualização do ambiente espectral. (18,22,87)

Através da associação da fonte contínua, monocromadores de alta resolução e detector CCD, a correção de fundo tornou-se diferente da anteriormente realizada em LS AAS. Dos 200 pixels utilizados para fins analíticos apenas de 3 - 5 pixels são utilizados para medir a absorção atômica, os outros são utilizados para fins de

correção, assim eventos contínuos, ou seja, quando ocorre a modificação idêntica da intensidade medida em todos os pixels, são corrigidos.

Enquanto em LS AAS os eventos contínuos são corrigidos utilizando um espectrômetro de duplo feixe, onde para obter o sinal do fundo o feixe de radiação é conduzido em torno do atomizador e para obter o sinal analítico o feixe passa através do atomizador, em HR-CS AAS o sinal de fundo não é obtido em torno e sim através do atomizador, possibilitando a correção não somente das flutuações na intensidade da fonte de radiação, mas também da absorção e emissão contínua (emissão do corpo negro a partir do tubo de grafite) do atomizador, assim como de qualquer outro tipo de absorção contínua de fundo (18,22,87). Para isso, a correção desses eventos é feita pelos pixels que são iluminados e medidos ao mesmo tempo, possibilitando a medição e correção simultânea.

Para a correção, inicialmente é gravado um espectro escuro, obtido através do obturador mecânico que bloqueia a radiação da lâmpada. Em seguida são gerados e gravados um número de espectros de referência (n_{BOC}), antes de iniciar o programa de aquecimento, o chamado de correção de fundo *offset* (BOC) e a intensidade média (\bar{I}^{pixel}) em cada pixel é obtida através da soma das intensidades de referência (I_{BOC}^{pixel}), Equação 1 (18):

$$\bar{I}^{pixel} = \frac{1}{n_{BOC}} \sum_{BOC} I_{BOC}^{pixel} \quad \text{Equação 1}$$

Após essa etapa é feita a leitura e é possível observar três tipos de sinais: absorção atômica ou molecular de concomitantes, absorção do analito e absorção contínua de fundo. Para a eliminação da absorção de fundo contínua, primeiramente são selecionados os pixel de correção de fundo (BCP) e então é calculado o fator de correção, α_{scan} , a partir da razão entre a soma das intensidades dos BCPs no espectro de referência médio \bar{I}^{pixel} (obtido antes do programa de aquecimento) e a soma das intensidades obtidas após o programa de aquecimento, I_{scan}^{pixel} , (Equação 2) (18):

$$\alpha_{Scan} = \frac{\bar{I}_{BCP}}{I_{BCP,scan}} = \frac{\sum_{BCP} \bar{I}^{pixel}}{\sum_{BCP} I_{scan}^{pixel}} \quad \text{Equação 2}$$

Cada espectro de intensidade do analito, I_{scan}^{pixel} , pode então ser corrigido multiplicando pelo fator α_{scan} (Equação 3), obtendo $I_{norm,scan}^{pixel}$. Finalmente, o cálculo do logaritmo das razões das intensidades, leva à absorbância individual dos espectros, A_{scan}^{pixel} , (Equação 4). Dessa forma, além da absorção contínua de fundo, os erros de pixel e as flutuações de intensidade da fonte contínua, também são eliminadas (18).

$$I_{norm,scan}^{pixel} = \alpha_{scan} I_{scan}^{pixel} \quad \text{Equação 3}$$

$$A_{scan}^{pixel} = \log \frac{\bar{I}^{pixel}}{I_{norm,scan}^{pixel}} \quad \text{Equação 4}$$

Assim como os sistemas de correção utilizados em LS AAS, esse sistema não corrige eventos descontínuos (absorção de outros átomos ou moléculas que possuam estruturas rotacionais finas). Mas, a alta resolução do monocromador aliado ao detector CCD, permite identificar o aparecimento desses eventos e eliminá-los com um procedimento adequado. Existem dois procedimentos para correção desses eventos descontínuos, uma vez que o sinal de fundo aparece em tempos diferentes do sinal do analito, esse pode ser separado, por meio do ajuste do intervalo de integração do sinal; separando espectralmente o sinal atômico do sinal de fundo após a aquisição dos dados. Se houver sobreposição espectral e temporal dos sinais (fundo e analito) o espectro de referência do fundo, gerado artificialmente, pode ser subtraído do sinal do analito pelo *software*, utilizando LSBC, após a aquisição dos dados. (18,22,87)

Para a correção por LSBC, os espectros de absorbância individuais da amostra (A_{scan}^{pixel}) são subtraídos do somatório dos espectros de referência ($A_{ref,i}^{pixel}$) do fundo estruturado i , multiplicado por um fator de correção $\alpha_{scan,i}$, gerando o espectro da amostra corrigido ($A_{corr,scan}^{pixel}$) em cada pixel (18):

$$A_{corr,scan}^{pixel} = A_{scan}^{pixel} - \sum_i \alpha_{scan,i} A_{ref,i}^{pixel} \quad \text{Equação 5}$$

Segundo Welz e colaboradores (18), o fator de correção é uma medida da intensidade dos diferentes espectros de absorbância da molécula de referência, este

obtido por omissão do pixel na posição do comprimento de onda do analito e da vizinhança. Devido este fator de correção, a quantidade do precursor utilizado para gerar o espectro de referência não é relevante.

Apenas algumas moléculas diatômicas com energias de dissociação elevadas, como CS, NO, PO, SiO e SO podem existir nas temperaturas de atomização comumente utilizadas (22). Para gerar o espectro de referência, substâncias puras são usualmente utilizadas (18). Primeiramente deve-se identificar a interferência e gerar espectros de referência adequados para a correção, caso o espectro de referência errado seja escolhido o software vai simplesmente ignorá-lo, assim diferentes espectros de referência podem ser testados até encontrar o adequado para a correção. (22)

2.3.1 INTERFERÊNCIA MOLECULAR

Assim como átomos gasosos, moléculas também podem absorver a radiação eletromagnética. Enquanto átomos absorvem num curto intervalo espectral, moléculas absorvem em um intervalo mais largo, uma vez que transições eletrônicas são sempre acompanhadas de transições vibracionais e rotacionais, resultando em um espectro de bandas com estruturas finas. (22)

A energia total da molécula, E_{total} , é dada pela soma das energias eletrônicas, vibracional e rotacional (Equação 6). Energias rotacionais ($E_{rotacional}$) são geralmente de duas a três ordens de magnitude mais baixas do que as energias vibracionais, $E_{vibracional}$, que são de uma a duas ordens de grandeza menores que a energia eletrônica, $E_{eletrônica}$ (18).

$$E_{total} = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad \text{Equação 6}$$

Para moléculas diatômicas a única vibração possível é o estiramento do eixo intranuclear e o movimento de rotação é limitado a um eixo perpendicular ao eixo longitudinal da molécula. $E_{vibracional}$ e $E_{rotacional}$ são dadas por (18):

$$E_{vibracional} = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{com } v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Equação 7}$$

$$E_{rotacional} = BJ(J + 1) \quad \text{com } J = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Equação 8}$$

O número v é o número quântico vibracional, que indica a quantidade de energia de excitação vibracional no respectivo estado molecular e as energias vibracionais permitidas são igualmente espaçadas e separadas por $h\nu$. $E_{rotacional}$ é quantizada pelo número quântico rotacional J . Os valores de energia rotacional de uma molécula diatômica são, por conseguinte, restritos a múltiplos da constante de rotação B (18).

Para a transição eletrônica do estado fundamental X para o estado excitado A , a única transição vibracional $v(X) \rightarrow v(A)$ é chamada de banda, diversas bandas com valor constante de Δv são referidos como uma sequência. O espectro de absorbância resultante da transição eletrônica exibe subestruturas causadas por transições vibracionais permitidas (18):

$$\Delta v = v(A) - v(X) = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Equação 9}$$

A probabilidade de transição diminui com o aumento de Δv . Transições observáveis são, por conseguinte, restritos a baixos valores de Δv (18).

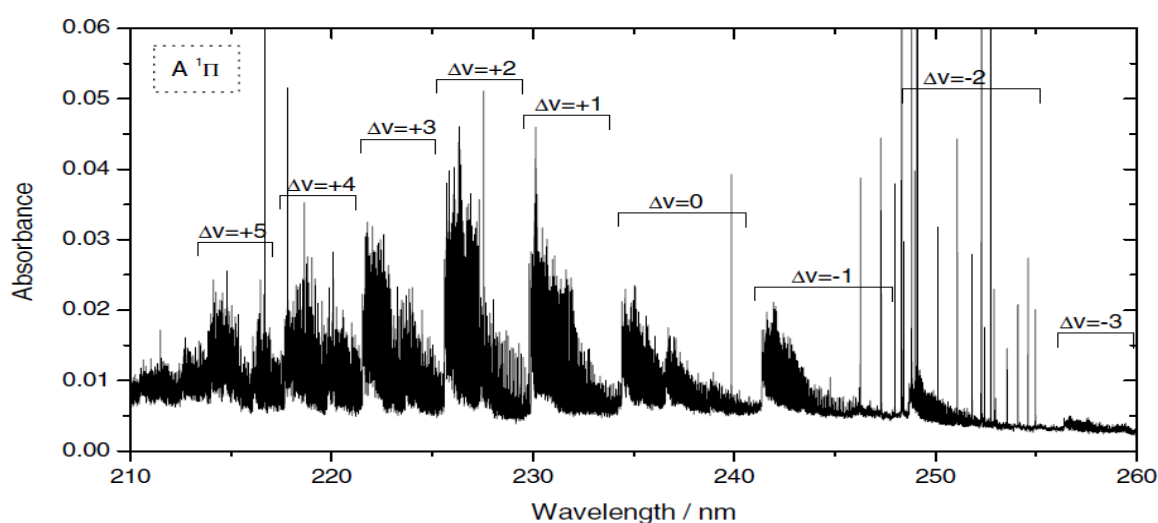
Bandas vibracionais são compostas por um grande número de linhas rotacionais. A estrutura rotacional de moléculas diatômicas pode exibir um sinal de absorbância fortemente modulado dentro de um pequeno intervalo espectral (10 pm). (18)

Para moléculas poliatômicas não lineares e largas, o movimento de rotação pode ocorrer em relação a três eixos, resultando num número marcadamente elevado de estados rotacionais. Além disso, a distância entre linhas adjacentes torna-se menor do que a sua largura, resultando em um espectro de absorção contínuo, que não apresenta problema por HR-CS AAS e nem por LS AAS, caso a absorção de fundo não mude rapidamente, uma vez que a medida do fundo em LS AAS é feita sequencialmente e não simultaneamente. (18)

Moléculas diatômicas de SiO possuem estruturas rotacionais finas, resultantes de diferentes transições vibracionais, que podem ser subdivididas em sequências começando com $\Delta v = +5$ por volta de 216 nm a $\Delta v = -5$ por volta de 283 nm, essas transições vibracionais são provenientes da mesma transição eletrônica entre os estados $X^1\Sigma^+$ a $A^1\Pi$ (18), sendo X o estado fundamental, A o estado

excitado, Σ e Π representam o momento angular total, “+” indica o comportamento da função de onda no caso de reflexão a um plano que inclui o eixo molecular (com ou sem alterar o seu sinal) e 1 é o spin total. Com isso, amostras que contêm Si em sua composição como maquiagem, pode sofrer interferência de moléculas de SiO, uma vez que essa apresenta bandas com maiores probabilidades de transição de 210 a 260 nm (Figura 5) e transições menos prováveis em torno de 283 nm. (89)

Figura 5 - Espectro de bandas de SiO para transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ na faixa de 210 a 260 nm



Fonte: Bernhard Welz, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, Uwe Heitmann. High-resolution continuum source AAS. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 199. 2004. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduzido com permissão.

2.3.1.1 Correção de eventos descontínuos por LSBC

Existem alguns trabalhos na literatura que relatam a utilização de LSBC para correção de eventos descontínuos. O primeiro trabalho foi publicado por Becker-Ross e colaboradores em 1999 (90). Os autores relataram a interferência de PO e NO na determinação de Se (196,026 nm) e NaCl e PO na determinação de As (193,696 nm). Essas foram corrigidas por LSBC utilizando espectros de referência gerados a partir de ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), NaCl e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. A interferência de PO na determinação de Co em amostra biológica foi corrigida da mesma maneira (86).

Na determinação de metais potencialmente tóxicos em carvões ativados e negro de carbono, utilizados na produção de fibra de liocel, Lepri e colaboradores (91) relataram a interferência de SiO na determinação de Ni (232,003 nm), que foi corrigida gerando o espectro de referência com solução de 1000 mg L⁻¹ Si e posterior correção por LSBC. Já Gómez-Nieto (92) visando a determinação simultânea de Fe (232,036 nm) e Ni (232,003 nm) em amostras biológicas, geraram o espectro de referência a partir de 30 mg de SiO₂.

Absorção de fundo estruturado pode ser também observada em amostras de poeira. No entanto, segundo os autores não houve sobreposição espectral entre essas estruturas e as linhas atômicas de Mo (313,259 nm) e Sb (217,582 nm). Portanto, não foi necessária nenhuma correção de fundo espectral além da correção automática de eventos contínuos (93). Já a interferência de SO na determinação simultânea de Cd (228,802 nm) e Fe (228,736 nm) em biscoitos, foi corrigida gerando o espectro de referência com solução de (NH₄)₂SO₄. (94)

Na determinação de Sb (231,147 nm) em sedimento, Araujo e colaboradores (25) relataram a interferência espectral de SiO e parcialmente de PO. Os autores geraram o espectro de referência com sílica pura (SiO₂) e NH₄H₂PO₄ e a correção foi feita pelo somatório dos respectivos espectros de referência. Para efeito de comparação, o espectro de referência também foi gerado com material certificado de sedimento (HISS-CRM 1), cuja concentração de Sb estava abaixo do LD da técnica. Espectros de referência gerados com a própria matriz geram fundos idênticos ao da amostra, no entanto é difícil encontrar uma amostra que contenha o analito abaixo do LD. Dessa forma a busca de outras estratégias para gerar o espectro de referência é sempre preferível. Os autores comentaram que a correção foi eficiente usando LSBC, quando o espectro de referência foi gerado através do somatório SiO+PO, mesmo que estruturas rotacionais da molécula de PO não sejam coincidentes com as estruturas interferentes nas amostras.

Borges e colaboradores (95) e Resano e colaboradores (19) corrigiram com sucesso a interferência de PO na determinação de Pb (217,001 nm) em amostras biológicas, e na determinação de Au (242,795 nm) em tecidos de rato, respectivamente, por meio da geração do espectro de referência com solução de NH₄H₂PO₄.

Borges e colaboradores (26) relataram correção ineficiente da interferência de SO e NO na determinação de Pb (283,306 nm) em amostras de fertilizantes e

calcário quando espectros de referência foram gerados com soluções puras (H_2SO_4 e HNO_3), mas a mistura das soluções com CaCl_2 , que é um constituinte da matriz, permitiu a geração da molécula com o mesmo ambiente espectral gerado na amostra. Segundo os autores o CaCl_2 sozinho não causa interferência espectral, mas a presença deste é necessária para reproduzir a matriz e gerar um correto espectro de referência. Interferências na linha 217,001 nm não foram corrigidas com sucesso, devido à falta de identificação das moléculas interferentes.

Dittert e colaboradores (27) utilizaram uma solução contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3% m/v) e Al_2O_3 (3% m/v) para gerar o espectro de referência de SH que interferia na determinação de Ag (328,068 nm) em amostras de rocha e minério. Segundo os autores não foi observado nenhum espectro de SH quando somente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi depositado sobre a plataforma. Assim, acredita-se que Al_2O_3 catalisou a formação de SH, e este foi escolhido por estar presente em elevada concentração nas amostras.

Nem sempre o perfil do sinal de absorção atômica da molécula interferente gerada a partir de uma substância pura é o mesmo que o perfil da molécula gerada com a amostra. Nesse caso, precursores da molécula devem ser avaliados para gerar espectros de referência adequados para a correção por LSBC. Assim, além de encontrar a molécula responsável pelas interferências, é necessário considerar a forma que concomitantes da amostra podem afetar o comportamento térmico da molécula e o seu perfil de absorção.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal objetivo desenvolver métodos analíticos empregando amostragem direta de sólidos para determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por HR-CS GF AAS.

3.1 Objetivos específicos

- ✓ Identificar possíveis interferentes espectrais e avaliar diferentes precursores para a geração do espectro de referência e correção por LSBC.
- ✓ Avaliar a otimização univariada e multivariada do programa de aquecimento do atomizador e massa da amostra;

- ✓ Avaliar possíveis efeitos de matriz, visando à calibração com padrões aquosos, por meio da comparação da massa característica e coeficiente angular das curvas analíticas, obtidos em meio aquoso e em meio sólido (amostra ou material de referência certificado);
- ✓ Avaliar a exatidão do método por meio da análise de material de referência certificado, testes de adição e recuperação do analito e comparação com outra técnica/método/procedimento;
- ✓ Estudar a influência da massa mínima da amostra na exatidão e precisão;
- ✓ Comparar os valores de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb determinados, com o máximo permitido pelas legislações vigentes.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Amostras

O conjunto de amostras utilizado para o desenvolvimento da presente proposta foi adquirido no comércio local de Araraquara-SP, sendo constituído por amostras de sombras de olhos, pós-compactos e blushes de diferentes cores provenientes da China e do Brasil. Para o desenvolvimento dos métodos por HR-CS GF AAS, as amostras foram utilizadas sem nenhum tratamento prévio. Para o método comparativo LS GF AAS, as amostras foram decompostas por via úmida assistida por radiação micro-ondas.

4.2 Instrumentação

4.2.1 DSS HR-CS GF AAS

Todas as medidas foram feitas num espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua AnalytikJena® ContrAA 700, equipado com lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE®, Alemanha) operando em modo "*hot spot*" com emissão de radiação de 190 a 900 nm, um monocromador DEMON, constituído de um prisma e uma rede de difração Echelle, em arranjo *Littrow*, que permite alta resolução (~2,0 pm por pixel), um detector CCD e um

amostrador automático de sólidos, SSA 600. A DSS empregou tubos de grafites com recobrimento pirolítico sem o orifício de injeção e as amostras foram inseridas no tubo de grafite em plataformas de amostragem, com um par de pinças pré-ajustadas (SSA 600). As amostras sólidas foram pesadas diretamente nas plataformas utilizando uma microbalança Sartorius WZ2PW (Göttingen, Alemanha) com precisão de 0,001 mg. Como gás de purga e proteção utilizou-se argônio com pureza de 99,996 % (White Martins, São Paulo). O programa de aquecimento está apresentado na Tabela 4. Todas as medidas foram feitas em triplicata e foram baseadas em absorbância integrada sobre o volume do pico equivalente à 3 *pixels*. As absorbâncias integradas obtidas foram normalizadas pela massa de amostra.

Tabela 4 - Programa de aquecimento para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em amostras de cosméticos faciais por HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura	Rampa	Tempo de Permanência	Vazão de Argônio
	°C	(°C s ⁻¹)	(s)	(L min ⁻¹)
Secagem 1	110	10	10	2,0(Ar)
Secagem 2	130	5	10	2,0(Ar)
Pirólise	Tp	50	30	2,0(Ar)
Auto-zero*	Tp	0	5	0
Atomização	Ta	3000	5 ^a ,10 ^b	0
Limpeza	2500 ^c , ^d 2650	500	5	2,0(Ar)

Tp: Temperatura de pirólise. Ta: Temperatura de atomização. ^aTempo de atomização para Pb, Cd e Sb. ^bTempo de atomização para Cr e Ni. ^cTemperatura de limpeza para Pb, Cd e Sb. ^dTemperatura de limpeza para Cr e Ni. *Etapa para garantir que a atomização comece sem o fluxo de argônio.

4.2.2. INSTRUMENTAÇÃO AUXILIAR

Como instrumentação auxiliar ao desenvolvimento dos métodos, foi utilizado um forno de micro-ondas Anton Paar Multiwave equipado com frascos de Teflon® de 20 mL para preparo de amostras destinadas a metodologia comparativa. As amostras digeridas foram analisadas por LS GF AAS. Para essas análises foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica, Perkin Elmer SIMAA™ 6000, equipado com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman longitudinal e auto-

amostrador AS-72. Como fontes de radiação foram utilizadas lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL) operando a corrente de 450 mA para Cd (228,2 nm) e Pb (283,3 nm). Argônio foi utilizado como gás de purga a uma vazão de 250 mL min⁻¹. Todas as medidas foram feitas em triplicatas e sob as condições forno-plataforma com temperatura estabilizada (STPF). O programa de aquecimento utilizado para o Pb (96) e otimizado para Cd está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Programa de aquecimento para a determinação de Cd e Pb em amostras de cosméticos faciais por LS GF AAS

Etapas	Temperatura	Rampa	Tempo de Permanência	Vazão de Argônio
	°C	s	s	(mL min ⁻¹)
Secagem 1	100 ^a ;110 ^b	10 ^a ;1 ^b	30 ^{ab}	250 (Ar)
Secagem 2	120 ^a ;130 ^b	10 ^{ab}	30 ^{ab}	250 (Ar)
Secagem 3	200 ^a	10 ^a	30 ^a	250 (Ar)
Pirólise	1000 ^b ;Tp	5	t ^a ;20 ^b	250 (Ar)
Atomização	2200 ^b ;Ta	0 ^{ab}	5 ^{ab}	0
Limpeza	2500 ^{ab}	1 ^{ab}	5 ^{ab}	250 (Ar)

Tp: Temperatura de pirólise para o Cd. Ta: Temperatura de atomização para o Cd.

^aCondições para o Cd e ^bCondições para o Pb; t^a: tempo de permanência para o Cd. **Fonte:** Autor

4.3 Reagentes, soluções, amostras e materiais de referência certificados

Todas as soluções empregadas durante os experimentos foram preparadas em água deionizada de alta pureza (18,2 MΩ cm, Bedford, MA, EUA) obtida a partir de um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5TM combinado com deionizador Millipore Milli-QTM academic®.

Solução modificadora de 1000 mg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ e 500 mg L⁻¹ Mg(NO₃)₂ utilizada no desenvolvimento do método por LS GF AAS foi preparada pela diluição apropriada de Pd(NO₃)₂ 10 g L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Alemanha) e dissolução apropriada de Mg(NO₃)₂.6H₂O (Suprapur® Merck). Para a utilização por DSS HR-CS GF AAS para Pb, Cd e Sb a solução de 1000 mg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ + 500 mg L⁻¹ Mg(NO₃)₂ foi preparada na presença de 0,05% (m/v) de Triton X-100 (Mallinckrodt, Paris, KY, EUA). Solução de SnCl₂ 10% (m/v) utilizada no desenvolvimento do

método para determinação de Cr foi preparada pela dissolução apropriada de 1,00 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) em 10 mL solução de HCl (Merck) 10% (v/v).

Para o Cr, também foram avaliados Ir, Rh, Ru e W como modificadores químicos co-injetados. Para isso, 10 μL de solução 1000 mg L^{-1} dos modificadores químicos Ir, Rh e Ru (Fluka GmbH, Buchs, Suíça) e W (Specsol, São Paulo, Brasil) foram utilizados. Solução 1000 mg L^{-1} Rh também foi utilizada para o tratamento térmico da plataforma de grafite.

Diferentes compostos foram avaliados para facilitar os processos de atomização do Cr. Para isso soluções contendo: i) 4,0 % m/v Na_2CO_3 + 4,0 % m/v ZnO, ii) 4,0 % m/v de Na_2CO_3 , iii) 4,0 % m/v Na_2CO_3 + 4,0 % m/v KNO_3 e iv) 4,0 % m/v $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, foram preparadas através da dissolução apropriada de Na_2CO_3 99,91% (Mallinckrodt), ZnO 99,0% (Synth, Diadema, São Paulo), KNO_3 99,50% (Merck, Darmstadt, Alemanha), e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 99,0% (Synth, São Paulo) em solução de 0,1 % m/v Triton® X-100 (Mallinckrodt).

Para a calibração por DSS HR-CS GF AAS diferentes alíquotas das soluções padrão de Pb (250 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cd (5 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cr (280 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 7 mg L^{-1}), Ni (250 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Sb (250 e 600 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram depositadas sobre os tubos de amostragem de sólidos. Soluções padrão foram preparadas diariamente pela diluição apropriada de soluções estoques de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb ambos a 1000 mg L^{-1} (Titrisol®, Merck, Darmstadt, Alemanha) em HNO_3 (Suprapur®, Merck, Darmstadt, Alemanha) 0,1 % (v/v).

Para a calibração por LS GF AAS, soluções padrão aquosas (0,0, 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0, 3,0 e 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd e 0,0, 5,0, 15,0, 25,0, 37,5 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb) foram preparadas diariamente em HNO_3 0,14 mol L^{-1} por meio da diluição apropriada dos padrão 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb e 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cd. Esses padrões foram preparados pela diluição apropriada de soluções estoques de 1000 mg L^{-1} Cd e Pb (Titrisol®, Merck, Darmstadt, Alemanha).

Para a digestão das amostras foi utilizado HNO_3 concentrado (JT Baker, Phillipsburg, NJ, USA), HF (Merck) e H_2O_2 (Merck). A neutralização do HF, para determinação de Pb por LS GF AAS, foi avaliada utilizando H_3BO_3 (Sigma – Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA). Para a neutralização do HF, para determinação de Cd por LS GF AAS, foi utilizado NH_4OH 40% (Synth, São Paulo, Brasil).

Os materiais de referência certificados (CRMs), *San Joaquim soil* 2709a e *Montana soil II* 2711a, do *National Institute of Standards and Technology* - NIST (Gaithersburg, EUA) foram utilizados para avaliar a exatidão dos métodos.

Diferentes precursores foram avaliados para a geração do fundo estruturado de $\text{SiO}_{(g)}$: SiO_2 99%, 0,5 - 10 μm (Sigma - Aldrich, Missouri, EUA); TiO_2 99,8% (Sigma - Aldrich, Missouri, EUA); $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 98\%$ (Sigma - Aldrich, Missouri, EUA); Mica Covasil 4,05 (Sensient, Saint-Ouen L'aumone, França) e Zeólita Y CBV 100 ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, 5:1 m/m) (Zeolyst, Conshohockenm, EUA). Para a geração do fundo estruturado de PO foi utilizado $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Suprapur[®], Merck, Darmstadt, Alemanha).

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas com detergente, enxaguadas três vezes com água de torneira e três vezes com água destilada, depois de lavadas foram submersas em uma solução de HNO_3 10 % (v/v) por no mínimo 24 h, para remoção de possíveis contaminantes. Após esse período foram enxaguadas três vezes com água deionizada e secas à temperatura ambiente.

4.4 Avaliação da homogeneidade e da massa mínima da amostra

A homogeneidade do material (H_e) foi determinada por meio da Equação 10, na qual S_H corresponde ao erro de amostragem de uma massa de amostra pesada (mg), calculado pelo desvio padrão relativo das medidas. Valores de H_e menores que 10 indicam um material homogêneo na determinada massa (84):

$$H_e = S_H \sqrt{m} \quad \text{Equação 10}$$

A avaliação de como a exatidão e precisão do método são afetadas pelo uso de diferentes massas de amostras foi feita por meio do estudo da massa mínima. Para isso, a concentração do analito foi determinada utilizando diferentes intervalos de massa e a exatidão foi avaliada por meio da comparação das concentrações determinadas com a concentração de referência. A precisão foi avaliada pelo desvio padrão das determinações.

Estudos sobre a homogeneidade e a influência da massa mínima foram avaliados para Pb, Cd e Cr. Para isso, foram consideradas massas no intervalo de 0,05 – 1,0 mg para Pb e Cd e de 0,1 - 0,50 mg para Cr. Esse largo intervalo foi dividido em subintervalos que foram avaliados em quintuplicata: 0,05 - 0,10 mg; 0,10 – 0,20 mg; 0,20 – 0,30 mg; 0,30 – 0,40 mg; 0,40 – 0,50 mg; 0,50 – 0,60 mg; 0,60 – 0,70 mg; 0,70 – 0,80 mg; 0,80 – 0,90 mg; e 0,90 – 1,0 mg. Para o Pb o estudo foi

feito com amostras de sombra de olho, para o Cd com amostra de sombra de olho, blush e pó compacto e para o Cr com CRM *San Joaquim soil*. Para Ni e Sb a massa da amostra a ser utilizada foi otimizada juntamente com as temperaturas de pirólise e atomização, através do planejamento fatorial 2^3 .

4.5 Parâmetros de desempenho analítico

A faixa de trabalho linear foi avaliada por meio dos coeficientes de correlação linear (r) das curvas analíticas construídas empregando padrões aquosos. O efeito de matriz foi avaliado comparando as massas características (m_0) obtidas em meio aquoso e em meio sólido, em alguns casos coeficientes angulares das curvas analíticas (aquosa e sólida) também foram comparados. Massa característica representa a massa do analito que dá um sinal de absorvância de 0,0044, referente a 1% de absorvância.

Os LDs e LQs foram calculados, respectivamente, como três e dez vezes o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica, de acordo com a recomendação da IUPAC (97). O desvio padrão do branco foi calculado a partir de dez medidas da plataforma de grafite vazia e o coeficiente angular era a resultante do ajuste linear dos dados de absorção de medidas dos padrões de calibração aquosos. Como a curva analítica é construída considerando a massa do analito, para que os limites fossem representados em concentração (mg kg^{-1}) esses foram divididos pela maior massa de amostra do intervalo utilizado nas determinações. (84)

A exatidão dos métodos foi avaliada por meio da análise de CRMs de solo e de testes de adição e recuperação do analito. Para os testes de adição e recuperação, os níveis de fortificação foram escolhidos de acordo com as concentrações dos analitos comumente encontradas nas amostras de cosméticos faciais (2) e com o intervalo de resposta linear da curva analítica. Para os ensaios de recuperação, foi adicionado à massa da amostra otimizada sobre a plataforma de grafite e, em seguida, diferentes volumes de solução padrão de trabalho foram adicionados, a fim de se obter os níveis de fortificação desejados: 4,0 e 8,0 mg kg^{-1} para Pb, 66,67 e 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd, 4,66 e 9,33 15 mg kg^{-1} para Cr, 5,0 e 15,0 mg kg^{-1} para Ni e 6,25 e 8,75 mg kg^{-1} para Sb. As fortificações foram

feitas em triplicatas, acompanhadas de um branco analítico. Os testes foram conduzidos em amostras de cosméticos faciais, mica e zeólita e as recuperações foram expressas em porcentagem. A exatidão dos métodos desenvolvidos para determinação de Pb e Cd também foi avaliada estatisticamente pela comparação dos resultados obtidos pelo método proposto e pelo método comparativo (LS GF AAS). A precisão do método foi avaliada através da média do desvio padrão relativo (RSD) de três medidas consecutivas.

4.6 Desenvolvimento de método para a determinação de Pb

4.6.1 DECOMPOSIÇÃO POR VIA ÚMIDA - MÉTODO COMPARATIVO

Para análise por LS GF AAS, as amostras foram digeridas em triplicata em meio ácido utilizando aquecimento assistido por radiação micro-ondas em frascos fechados. Massas de 0,20 g de amostras foram pesadas e transferidas para os frascos de Teflon. Em seguida foram adicionados 3,0 mL de HNO₃ concentrado, 2,0 mL de HF e 1,0 mL de H₂O₂ 30 % (m/m). A mistura foi então aquecida, utilizando o seguinte programa de aquecimento previamente otimizado (potência/tempo): Etapa 1, 0 - 900 W, 15 min de rampa; Etapa 2, 900 W, 30 min de patamar; Etapa 3, 900 - 0 W, 20 min de rampa; e Etapa 4, (ventilação) 0 W, 5 min de patamar. Após a digestão, os digeridos foram transferidos para frascos de Teflon de 50 mL e aquecidos em bloco digestor a 150 °C durante 4 h para garantir a eliminação total do HF remanescente. Após resfriamento, os digeridos foram transferidos para balões volumétricos e avolumados para 25 mL com água deionizada. A tentativa de neutralização com H₃BO₃ também foi avaliada. Para isso, 5 mL de uma solução saturada de H₃BO₃ foram adicionados ao digerido, o qual retornou para o forno de micro-ondas e foi submetido ao programa de aquecimento proposto por Hepp e colaboradores (43) com algumas adaptações: Etapa 1, 0 - 900 W, 5 min de rampa; Etapa 2, 900 W, 10 min de patamar.

As amostras foram então analisadas por LS GF AAS depositando sequencialmente sobre a plataforma do tubo de grafite 20 µL do branco analítico, 5 µL da solução modificadora Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂, 20 µL de padrões aquosos ou amostras digeridas. O programa de aquecimento (temperatura, °C; rampa; tempo, s;

tempo de espera, s) utilizado foi o proposto por Fortunato e colaboradores (96): Secagem - etapa 1 (110; 1; 30); secagem – etapa 2 (130; 10; 30); pirólise - etapa 3 (1200; 10;20); atomização - etapa 4 (2000; 0; 5); e limpeza - etapa 5 (2500; 1; 5). O fluxo de argônio foi de 250 mL min⁻¹ para as etapas 1, 2, 3 e 5, e durante a etapa de atomização foi igual a zero.

4.6.2 MÉTODO PROPOSTO

Para a análise por HR-CS GF AAS, padrões aquosos e soluções modificadoras foram injetados manualmente na plataforma de grafite utilizando micropipetas. Massas típicas entre 0,2000 - 0,3000 mg foram introduzidas diretamente no compartimento de atomização. Todas as medidas de absorvância foram feitas na linha de absorção do Pb em 283,306 nm (42% de sensibilidade relativa).

O comportamento térmico do Pb foi avaliado em meio aquoso (1,5 ng Pb) e em amostras de sombra de olho (0,2 - 0,3 mg) através de curvas de temperatura de pirólise e de atomização estabelecidas na presença e ausência de 5,0 µg Pd(NO₃)₂ + 2,5 µg Mg(NO₃)₂ em 0,05% (m/v) Triton X-100. Essas massas de modificadores foram obtidas depositando-se alíquotas de 5 µL da solução modificadora. Soluções de amostra e modificadores foram sequencialmente injetadas na plataforma de grafite. O surfactante Triton X-100 foi usado para reduzir a tensão superficial das fases líquidas e sólidas e aumentar a interação entre o modificador e a amostra.

As temperaturas de pirólise foram variadas no intervalo de 600 a 1600 °C, enquanto a temperatura de atomização foi preliminarmente fixada em 2000 °C. Na etapa seguinte a temperatura ótima de pirólise foi fixada, e a temperatura de atomização foi avaliada no intervalo de 1600 a 2400 °C. A correção da interferência de SiO foi feita utilizando LSBC após a aquisição dos dados, e o espectro de referência foi gerado com 0,2 mg de SiO₂.

Para o cálculo da m_0 , foi adicionada na plataforma uma massa de aproximadamente 1,2 ng de Pb, depositando 5,0 µL da solução de 250 µg L⁻¹ Pb e usando uma massa entre 0,2 – 0,3 mg de amostra de sombra de olho contendo 4,98 ± 0,72 mg kg⁻¹ Pb. Curvas analíticas de calibração foram construídas no intervalo de 5,0 – 4,0 pg Pb a partir da deposição de diferentes alíquotas da solução padrão

aquosa ($250 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb) sobre a plataforma. Para a construção da curva em meio sólido, diferentes massas de amostra de sombra de olho foram depositadas sobre plataforma resultando no intervalo de 0,39 – 2,35 μg .

4.7 Desenvolvimento de método para a determinação de Cd

4.7.1 MÉTODO COMPARATIVO

As amostras de maquiagem foram analisadas por LS GF AAS após terem sido submetidas a um processo de decomposição em frascos fechados assistida por micro-ondas. Para decomposição foi utilizado o procedimento descrito no Item 4.6.1. Os digeridos finais foram transferidos para frascos de polipropileno e avolumados à 30 mL com água deionizada. Para neutralização do HF empregou-se solução de NH_4OH , a qual foi dispensada na plataforma de grafite juntamente com o digerido no momento da análise.

As temperaturas de pirólise e de atomização foram inicialmente avaliadas em meio aquoso e em meio de digerido da amostra de sombra de olho, na presença de $5,0 \mu\text{g Pd}(\text{NO}_3)_2 + 2,5 \mu\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2$. As temperaturas de pirólise foram variadas no intervalo de 400 a 700 °C, enquanto a temperatura de atomização foi preliminarmente fixada a 1900 °C. Na etapa seguinte a temperatura ótima de pirólise foi fixada e foi avaliado o tempo de atomização, que variou de 20 - 90 s. Fixando a temperatura e o tempo de pirólise a temperatura de atomização foi avaliada no intervalo de 1400 a 2000 °C.

4.7.2 MÉTODO PROPOSTO

Para análise por HR-CS GF AAS, massas entre 0,3 - 0,4 mg de sombra de olho, blushes e 0,5 - 0,6 mg de pó compacto foram diretamente transferidas de suas embalagens para a plataforma de grafite. Todas as medidas de absorvância foram feitas na linha principal (228,802 nm) de absorção do Cd.

As temperaturas de pirólise e de atomização foram inicialmente avaliadas em meio aquoso e em meio sólido (amostra de sombra de olho, blush e pó compacto) na presença de $5,0 \mu\text{g Pd}(\text{NO}_3)_2 + 2,5 \mu\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 0,05% (m/v) Triton X-100. As

temperaturas de pirólise foram variadas no intervalo de 600 a 1000 °C, enquanto a temperatura de atomização foi preliminarmente fixada em 1900 °C. Na etapa seguinte a temperatura ótima de pirólise foi fixada e a temperatura de atomização foi avaliada no intervalo de 1400 a 2200 °C. Em casos de interferência de SiO esta foi eliminada através da diminuição do tempo de integração no reprocessamento dos dados.

A massa característica calculada foi a média das massas características calculadas em cada ponto das curvas analíticas construídas em meio aquoso, sombra de olho, blush e pó compacto. Curvas analíticas de calibração foram construídas com solução padrão ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd) no intervalo de 5,0 – 60,0 pg Cd por meio da deposição de diferentes alíquotas sobre a plataforma. Para a construção da curva em meio sólido, diferentes massas de amostra de sombra de olho contendo $100,0 \pm 2,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd, blush contendo $51,1 \pm 1,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd e pó compacto contendo $30,5 \pm 3,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd foram depositadas sobre plataforma, resultando no intervalo de 7,94 – 57,8 pg, 4,91 – 41,86 pg e 2,59 – 30,9 pg de Cd, respectivamente.

4.8 Desenvolvimento de método para a determinação de Cr

As medidas de absorção atômica nas amostras foram realizadas na linha 428,97 nm, cuja sensibilidade relativa é de 22%. As medidas de absorção atômica no CRM *San Joaquim* foram realizadas na linha 302,156 nm (sensibilidade relativa de 1,4%) devido à elevada concentração de Cr ($130 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1}$).

Diferentes modificadores co-injetados (Ir, Rh, Ru, W) e permanente (Rh) foram avaliados. O recobrimento térmico da plataforma de grafite com 200 μg de Rh como modificador permanente foi feito após 10 injeções consecutivas de 20 μL de solução do modificador (1000 mg L^{-1}) sobre a plataforma, executando o programa de temperatura da Tabela 6 após cada injeção até a etapa 4. Após a décima injeção, o programa completo foi executado.

Diferentes compostos foram avaliados para facilitar a atomização do Cr: $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{KNO}_3$ na proporção 1:1, $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ na proporção 1:1, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e Na_2CO_3 . Para isso foi adicionada sobre a plataforma uma massa de amostra de sombra de olho entre 0,1 a 0,3 mg, pesadas em microbalança do auto-amostrador (SSA 600)

em seguida foram adicionados 5,0 μL das soluções (4 % m/v) dos compostos avaliados.

Tabela 6 - Programa de aquecimento para o recobrimento térmico da plataforma de grafite com Rh como modificador permanente

Etapa	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Rampa C° s^{-1}	Tempo de Permanência s	Vazão de Argônio L min^{-1}
1	90	30	15	2,0 (Ar)
2	250	20	35	2,0 (Ar)
3	250	20	10	2,0 (Ar)
4	1000	1000	10	2,0 (Ar)
5	2000	1000	5	2,0 (Ar)

Fonte: Autor

O comportamento térmico do Cr em meio aquoso (1,4 ng Cr), em meio de CRM *San Joaquin* (26 - 39 ng Cr) e em amostra de sombra de olho (1,94 – 2,91 ng Cr) foi investigado por meio das curvas de temperatura de pirólise e atomização construídas na ausência e presença de 1 mg de SnCl_2 como modificador químico. As temperaturas de pirólise foram variadas no intervalo de 1400 a 2000 $^{\circ}\text{C}$, enquanto a temperatura de atomização foi preliminarmente fixada a 2700 $^{\circ}\text{C}$. Na etapa seguinte a temperatura ótima de pirólise foi fixada e a temperatura de atomização foi avaliada no intervalo de 1800 a 2700 $^{\circ}\text{C}$.

Massas características foram calculadas em meio aquoso e em CRM 2709a *San Joaquin*. Para isso, foi adicionada na plataforma uma massa de aproximadamente 26 ng de Cr, depositando 3,7 μL da solução de 7,0 mg L^{-1} Cr e usando massas de 0,2 a 0,3 mg de CRM.

Curvas analíticas de calibração foram construídas com soluções padrão aquosas no intervalo de 0,56 a 4,5 ng Cr (análise das amostras de cosméticos faciais) e no intervalo de 14 a 70 ng Cr (análise do CRM) através da deposição sobre a plataforma de diferentes alíquotas das soluções de 280 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 7,0 mg L^{-1} Cr, respectivamente.

Massas de amostra (0,2 - 0,3 mg) foram transferidas manualmente para a plataforma de amostragem de sólidos, pesadas e introduzidas automaticamente na

câmara de atomização. Padrões aquosos e solução modificadora foram injetados manualmente sobre a plataforma de amostragem de sólidos usando micropipetas.

4.9 Desenvolvimento de método para a determinação de Ni

As medidas de absorção atômica nas amostras foram realizadas na linha 341,477 nm (21% de sensibilidade relativa). Para determinação dos analitos nas amostras avaliadas, massas otimizadas foram transferidas manualmente para a plataforma de amostragem de sólidos, pesadas e introduzidas automaticamente na câmara de atomização. Padrões aquosos foram injetados manualmente sobre a plataforma usando micropipetas.

A otimização do programa de aquecimento do forno de grafite foi realizada utilizando planejamentos fatoriais completo do tipo 2^n , sendo n o número de variáveis. As variáveis avaliadas em dois níveis, alto (+) e baixo (-), foram: temperatura de pirólise, temperatura de atomização e massa de amostra. Os níveis avaliados para a temperatura de pirólise foram 1400 °C (-) e 1600 °C (+); para temperatura de atomização foram 2400 °C (-) e 2600 °C (+); e para as massas de amostras foram 0,15 - 0,25 mg (-) e 0,45 - 0,55 mg (+). Os experimentos foram conduzidos de acordo com a combinação dos diferentes níveis das variáveis selecionadas (Tabela 7).

Tabela 7 - Planejamento fatorial 2^3 utilizado para otimização das condições experimentais para a determinação de Ni em cosméticos faciais por HR CS GF AAS

Experimento*	Variáveis		
	Temperatura de Pirólise (°C)	Temperatura de Atomização (°C)	Massa da amostra (mg)
1	+(1600)	+(2600)	+(0,45-0,55)
2	+(1600)	+(2600)	-(0,15 -0,25)
3	+(1600)	-(2400)	+(0,45-0,55)
4	+(1600)	-(2400)	-(0,15 -0,25)
5	-(1400)	+(2600)	+(0,45-0,55)
6	-(1400)	+(2600)	-(0,15 -0,25)
7	-(1400)	-(2400)	+(0,45-0,55)
8	-(1400)	-(2400)	-(0,15 -0,25)

*n=3. Fonte: Autor

A avaliação dos parâmetros foi conduzida utilizando uma amostra de sombra de olho e aplicando o programa de aquecimento descrito na Tabela 7. Absorbância integrada foi medida em triplicata ($n = 3$), em seguida normalizada pela massa da amostra e essa foi utilizada como resposta analítica. Os experimentos foram executados em ordem aleatória, visando minimizar erros sistemáticos.

Os dados experimentais foram processados utilizando o programa computacional *Statgraphics Centurion XVI*, versão 16.1.15. Dessa forma, foi possível avaliar os efeitos principais e os de interação das variáveis selecionadas, permitindo estabelecer às temperaturas de pirólise, atomização e a massa da amostra para a determinação de Ni.

Após a otimização das condições experimentais, foram avaliados efeitos de matriz por meio da comparação das m_0 e dos coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas em meio aquoso e em CRM *Montana soil*. O cálculo da massa característica foi feito em cada ponto das curvas analíticas e representada como a massa característica média. Curvas analíticas de calibração foram construídas com solução padrão aquosas ($250 \mu\text{g L}^{-1}$ Ni) no intervalo de 0,50 – 5,0 ng Ni. Para a construção da curva em meio sólido, diferentes massas de CRM foram depositadas sobre plataforma, resultando no intervalo de 0,71 – 5,76 ng Ni.

4.10 Desenvolvimento de método para a determinação de Sb

4.10.1 AVALIAÇÃO DA CORREÇÃO DE FUNDO

Interferências de fundo estruturado devido a moléculas diatômicas de SiO foram observadas. Para corrigir essa interferência, um estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a eficiência da correção por LSBC quando espectros de referência de SiO foram gerados a partir dos seguintes precursores: SiO₂; mistura SiO₂ + TiO₂ nas proporções 1:1, 1:2, 1:3 1:4 e 1:5 (m/m); mica e zeólita. Também foi avaliado o espectro de referência gerado a partir do somatório dos espectros de SiO e PO gerados a partir de SiO₂ e H₂NH₄PO₄, respectivamente, como proposto por Araujo e colaboradores (25). Para efeito de comparação espectros de referência também foi gerado a partir de uma amostra de sombra de olho contendo Sb < LD. Os fundos foram gerados na presença de 5,0 $\mu\text{g Pd(NO}_3)_2$ + 2,5 $\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em

0,05% (m/v) Triton X-100. Espectros de referência foram gerados com cada precursor utilizando temperaturas de pirólise igual a 1400 °C e atomização de 2000 °C (25,98). Espectros de referência gerados foram armazenados na base de dados e, posteriormente, avaliados individualmente para a correção de fundo. Definido o melhor precursor, o seu espectro foi utilizado para a correção de todas as respostas dos experimentos subsequentes.

4.10.2 OTIMIZAÇÃO DA MASSA DA AMOSTRA, TEMPERATURA DE PIRÓLISE E ATOMIZAÇÃO

Uma amostra de sombra de olho, foi utilizada para a otimização dos fatores que mais afetam os valores de absorvância determinados por DSS HR-CS GF AAS na presença de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico. O processo de otimização foi realizado utilizando o planejamento fatorial completo na linha 217,5815 nm. Os fatores considerados foram temperatura de pirólise, temperatura de atomização e massa da amostra, e foram estudados em dois níveis: alto (+) e baixo (-). Considerando o número de fatores selecionados (3) e seus respectivos níveis (2), oito experimentos foram realizados (2^3). Os experimentos foram conduzidos em triplicata de acordo com a combinação dos diferentes níveis das variáveis selecionadas (Tabela 8).

A resposta monitorada para os experimentos foi à absorvância integrada que após a correção de fundo por LSBC, com o espectro de referência otimizado, foi normalizada pela massa da amostra. Os experimentos foram executados em ordem aleatória, visando minimizar erros sistemáticos, e os dados experimentais foram processados utilizando o programa *Statgraphics Centurion XVI*, versão 16.1.15.

Observando que temperaturas de pirólise e de atomização influenciaram significativamente a absorvância integrada normalizada, um novo planejamento foi feito com o objetivo de melhor avaliar esses fatores. Para isso, um planejamento composto central foi utilizado considerando os seguintes níveis codificados como: alto (+), baixo (-), central (0), $+\sqrt{2}$ e $-\sqrt{2}$. Os valores correspondentes aos níveis dos fatores e suas respectivas combinações são mostrados na Tabela 9. Os experimentos foram feitos em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos e a resposta monitorada foi à absorvância integrada normalizada, em 217,5815 nm,

após a correção de fundo por LSBC. O programa *Statgraphics Centurion XVI*, versão 16.1.15 foi utilizado para o processamento dos dados.

Tabela 8 - Planejamento fatorial 2^3 utilizado para a otimização das condições experimentais para a determinação de Sb em cosméticos faciais por HR-CS GF AAS

Experimento*	Temperatura de Pirólise (°C)	Temperatura de Atomização (°C)	Massa da amostra (mg)
1	+ (1600)	+(2200)	+ (0,45-0,55)
2	+(1600)	+ (2200)	- (0,15-0,25)
3	+(1600)	- (2000)	+ (0,45-0,55)
4	+(1600)	- (2000)	- (0,15-0,25)
5	-(1400)	+ (2200)	+ (0,45-0,55)
6	-(1400)	+ (2200)	- (0,15-0,25)
7	-(1400)	- (2000)	+ (0,45-0,55)
8	-(1400)	- (2000)	- (0,15-0,25)

*n=3. **Fonte:** Autor

Tabela 9 - Planejamento composto central utilizado para a otimização das temperaturas de pirólise e de atomização para a determinação de Sb em cosméticos faciais por HR-CS GF AAS

Experimento*	Temperatura de Pirólise (C)	Temperatura de atomização (C)
1	- (1400)	- (2000)
2	+ (1600)	- (2000)
3	- (1400)	+ (2200)
4	+ (1600)	+ (2200)
5	0 (1500)	0 (2100)
6	0 (1500)	0 (2100)
7	0 (1500)	0 (2100)
8	$-\sqrt{2}$ (1359)	0 (2100)
9	0 (1500)	$-\sqrt{2}$ (1959)
10	$+\sqrt{2}$ (1641)	0 (2100)
11	0 (1500)	$+\sqrt{2}$ (2241)

*n=3

4.10.3 MÉTODO ANALÍTICO: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

Para a determinação de Sb em amostras de sombra de olho e CRM *San Joaquim* foi utilizada a linha 217,581 nm do Sb. Para análise do CRM *Montana soil II*, cuja concentração de Sb estava acima da faixa linear da curva analítica ($23,8 \pm 1,40 \text{ mg kg}^{-1}$) foi utilizada a linha 231,147 nm de 34% de sensibilidade relativa.

Para a calibração utilizando a linha 217,581 nm, diferentes alíquotas da solução padrão $250 \mu\text{g L}^{-1}$ Sb foram depositadas sobre a plataforma de amostragem de sólidos, resultando nas concentrações 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50 e 2,0 ng Sb. Para a calibração utilizando a linha 231,147 nm, diferentes alíquotas da solução padrão $600 \mu\text{g L}^{-1}$ Sb foram depositadas sobre a plataforma de amostragem de sólidos, resultando nas concentrações 1,2; 2,4; 3,6, 4,8 e 6,0 ng de Sb.

Massas características e coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas em meio aquoso e em CRM *Montana soil II* foram comparadas por meio do teste *t-Student* a 95% de confiança. O cálculo da massa característica foi feito em cada ponto das curvas analíticas e representada como a massa característica média. Para a construção da curva em meio sólido, diferentes massas de amostra de CRM foram depositadas sobre plataforma, resultando no intervalo de 1,0 - 6,27 ng Sb.

A influência da natureza do precursor na correção por LSBC e na exatidão do método foi avaliada por meio do teste de adição e recuperação da amostra de sombra de olho, análise do CRM *San Joaquim* (linha 217,581 nm) e análise de CRM *Montana soil II* (Linha 231,147 nm). Para isso os sinais de absorvância obtidos após a correção por LSBC com diferentes precursores foram considerados no cálculo da concentração de Sb. Também foram avaliados como precursores a mistura $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ na proporção da mica (1:1,17 m/m) e na proporção da zeólita (5:1 m/m).

Após a otimização de todos os parâmetros, o método foi aplicado para a determinação de Sb em diferentes amostras de maquiagem. Massas de amostras foram transferidas manualmente das suas embalagens para a plataforma, pesadas e introduzidas no compartimento do atomizador. Padrões aquosos e modificador químico foram injetados manualmente na plataforma utilizando micropipetas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A descrição dos resultados e as respectivas discussões serão feitas seguindo a sequência adotada na parte experimental.

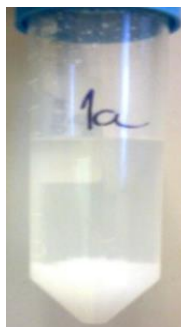
5.1 Desenvolvimento de método para a determinação de Pb

Para avaliar a exatidão do método, foi feita a comparação das concentrações de Pb determinadas pelo método proposto e comparativo. O método comparativo baseou-se na decomposição por via úmida da amostra e determinação por LS GF AAS. Com isso segue a descrição dos resultados obtidos pelo método comparativo e proposto.

5.1.1 MÉTODO COMPARATIVO

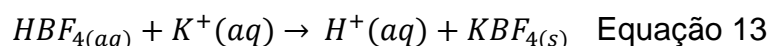
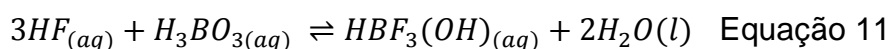
No desenvolvimento do método comparativo, amostras de sombra de olho foram digeridas com $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ em forno de micro-ondas de alta pressão. Após a decomposição por via úmida os digeridos foram aquecidos a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h para a eliminação do HF. Cabe ressaltar que aquecimento por menos que 4 horas não foi suficiente para a completa remoção do HF. Esta remoção foi periodicamente avaliada durante o aquecimento das amostras expondo uma peça de vidro à solução e observando a reação do HF com a superfície do vidro. Ressalta-se que a temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ foi selecionada considerando-se o tempo para remoção do HF e a reduzida probabilidade de perda do analito, devido ao elevado ponto de ebulição para ambos os fluoretos e nitratos de Pb^{2+} (99). Antes da evaporação do HF tentou-se a neutralização com H_3BO_3 como proposto por Hepp e colaboradores (43) com algumas adaptações. No método proposto por Hepp, 30 mL de uma solução 4 % m/v de H_3BO_3 é utilizado na neutralização; no entanto, este volume ultrapassava o limite máximo do micro-ondas, assim foram utilizados 5 mL de uma solução saturada de H_3BO_3 . A adição de H_3BO_3 para neutralização do HF induziu a formação de precipitado, o qual poderia ocluir o analito (Figura 6).

Figura 6 - Mistura resultante após a neutralização do digerido com H_3BO_3



Fonte: Autor

Uma provável explicação para formação do precipitado são os altos teores de íons K^+ nas amostras, derivados do sorbato de potássio utilizado como conservante em amostras de cosméticos faciais (36), que podem ter contribuído para formação de $KBF_{4(s)}$, o qual apresenta solubilidade relativamente baixa. Primeiramente o HF reage com o H_3BO_3 formando o HBF_3 (Equação 11 e 12) que em seguida reage com o K^+ formando o KBF_4 (Equação 13):



O KBF_4 é facilmente formado através da reação do HF com H_3BO_3 e K^+ em solução fortemente ácida (100). O método oficial EPA 3052 (78) para decomposição de matrizes que contêm Si diz que:

O uso tradicional de soluções concentradas de ácido bórico pode causar problemas, transformando a solução do digerido turva ou resultam em uma solução com alto teor de sal que pode interferir em algumas técnicas de análise. Soluções diluídas de ácido bórico, outros métodos de neutralização ou a eliminação do reagente são apropriados para evitar problemas do HF com os dispositivos de introdução de amostras de vidro das instrumentações analíticas.

Com isso, a eliminação do HF foi feita por aquecimento. Após esta etapa os digeridos foram avolumados e foi observado a presença de um precipitado

gelatinoso em digeridos de algumas amostras, como mostrado na Figura 7. Este foi isolado e através do método de peróxido de hidrogênio (101) mostrou ser TiO_2 , uma análise qualitativa do precipitado por HR-CS GF AAS mostrou teores de Pb e Cd menor que o LD da técnica, com isso o método de preparo de amostra pode ser utilizado e então a determinação de Pb foi feita por LS GF AAS com o programa de aquecimento proposto por Fortunato e colaboradores. (96)

Figura 7 - Resultado da decomposição por via úmida de algumas amostras de cosméticos faciais



Fonte: Autor

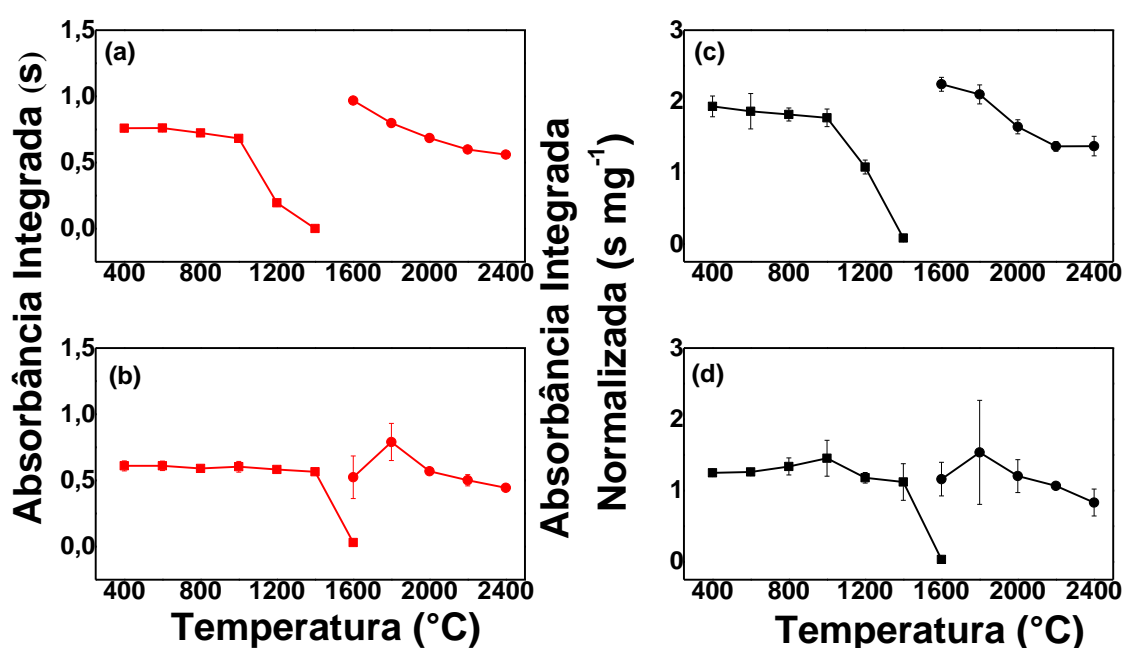
5.1.2 MÉTODO PROPOSTO

Considerando as concentrações relativamente altas de Pb encontradas em amostras de maquiagem (2) e a possibilidade de selecionar linhas analíticas de diferentes sensibilidades, a linha secundária de Pb em 283,306 nm foi selecionada para todos os experimentos.

O programa de aquecimento do atomizador foi otimizado por meio do estudo do comportamento térmico do Pb em meio aquoso e sólido, visando avaliar a influência dos efeitos de matriz. O comportamento térmico do Pb foi investigado por meio de curvas de temperaturas de pirólise e de atomização construídas em meio de HNO_3 1 % (v/v) e de amostra de sombra de olho, tanto na ausência como na presença de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador químico (85). As curvas de pirólise e de atomização obtidas, apresentadas na Figura 8, foram utilizadas para determinar as temperaturas ótimas de pirólise e de atomização para Pb em cada

meio avaliado. A presença do modificador químico foi relevante para estabilizar o analito. Sem a adição do modificador, o Pb é estável na amostra até aproximadamente 1000 °C (Figura 8c) e na presença do modificador até 1400 °C (Figura 8d).

Figura 8 - Curvas de temperaturas de pirólise (■,■) e de atomização (●,●) obtidas para 1,5 ng Pb em solução aquosa (a, b) e 5,18 mg kg⁻¹ Pb em amostra de sombra de olho (c, d) sem (a,c) e com (b,d) Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂. Massas de sombras de sombras de olho (0,2 - 0,4 mg)



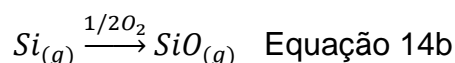
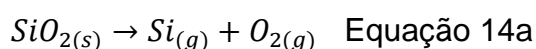
Fonte: Autor

Experimentos preliminares sem a adição de Pd+Mg, mostraram uma ligeira formação de resíduos (recobrimento metálico) após cada ciclo de aquecimento, os quais deterioravam as medidas subsequentes. Provavelmente esses metais depositados estavam agindo como modificador químico. Esses problemas foram contornados pelo uso de Pd+Mg como modificador, uma vez que a ação do Pd+Mg foi superior a do recobrimento metálico formado, devido a elevada concentração depositada e a maior interação do modificador co-injetado com a amostra em comparação com o modificador permanente. (102,103)

Para temperaturas de atomização ≥ 1800 °C os comprimentos de onda registrados e o espectro de absorvância nas vizinhanças da linha de absorção de Pb exibiram estruturas finas devido as moléculas de SiO (Figura 9). O sinal de fundo

não é visível em aproximadamente 1600 °C, mas os sinais transientes não retornavam à linha base, sugerindo que temperaturas mais altas seriam necessárias para a atomização do analito numa etapa única e quantitativa.

Moléculas de $\text{SiO}_{(g)}$ aparecem durante a atomização devido a energia de dissociação da ligação O-Si ($799,6 \pm 13,40 \text{ kJ mol}^{-1}$), estável mesmo em temperaturas elevadas. Para a formação de $\text{SiO}_{(g)}$, o $\text{SiO}_{2(s)}$ se decompõe formando $\text{Si}_{(g)}$ que na presença de oxigênio reage para formar $\text{SiO}_{(g)}$, como mostrado na Equação 14a e b (104):



Apesar destes eventos descontínuos, em temperaturas de atomização maiores que 1600 °C, estas interferências de SiO foram eficientemente removidas usando o método de correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC). Para aplicação do LSBC, como já comentado anteriormente, o software armazena um espectro de referência e subtrai esse espectro dos espectros gravados para as amostras por meio do algoritmo dos mínimos quadrados (86). Assim, o espectro da molécula diatômica SiO, gerado a partir de SiO_2 , foi gravado (Figura 9a) e na sequência foi subtraído de cada amostra (Figura 9b) resultando no espectro corrigido (Figura 9c).

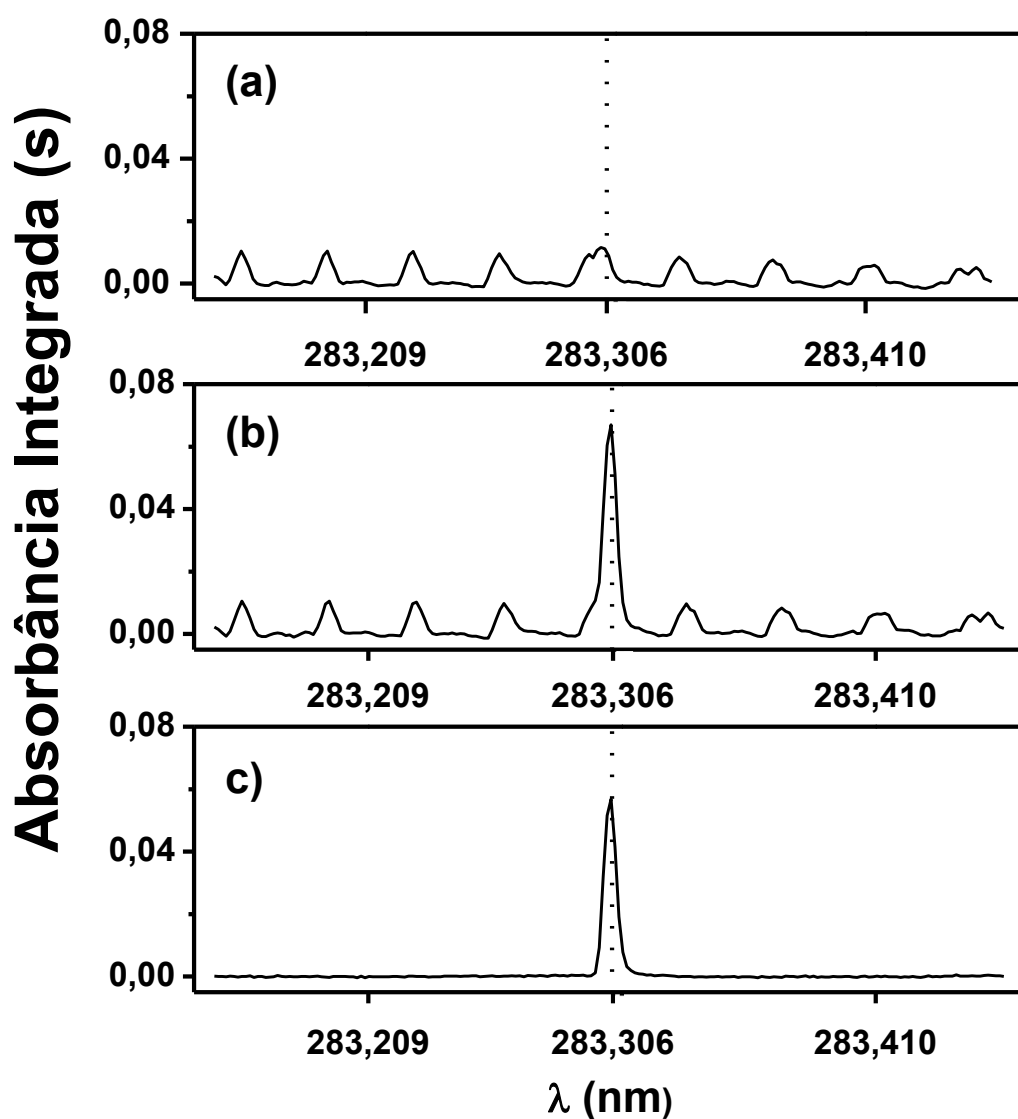
A eficiência da correção também pode ser observada na Figura 10, onde é mostrado o espectro de absorção atômica resolvido no tempo e no comprimento de onda, na vizinhança da linha do Pb 283,306 nm sem aplicação da correção por LSBC (Figura 10a) e após a aplicação (Figura 10b).

Quando amostras de sombra de olho foram analisadas sem correção, a concentração de Pb determinada foi tipicamente 17% maior que a obtida após correção por LSBC. Esses resultados reforçam a necessidade do uso de LSBC para a determinação exata de Pb nas amostras selecionadas.

A inspeção das curvas de atomização na presença de um modificador indica que a sensibilidade máxima foi obtida a 1800 °C (Figuras 8b e d). Contudo, essa temperatura resultou em alargamento dos sinais transientes e baixa precisão. Um melhor perfil do pico transiente de absorção atômica (rápido aparecimento do pico e

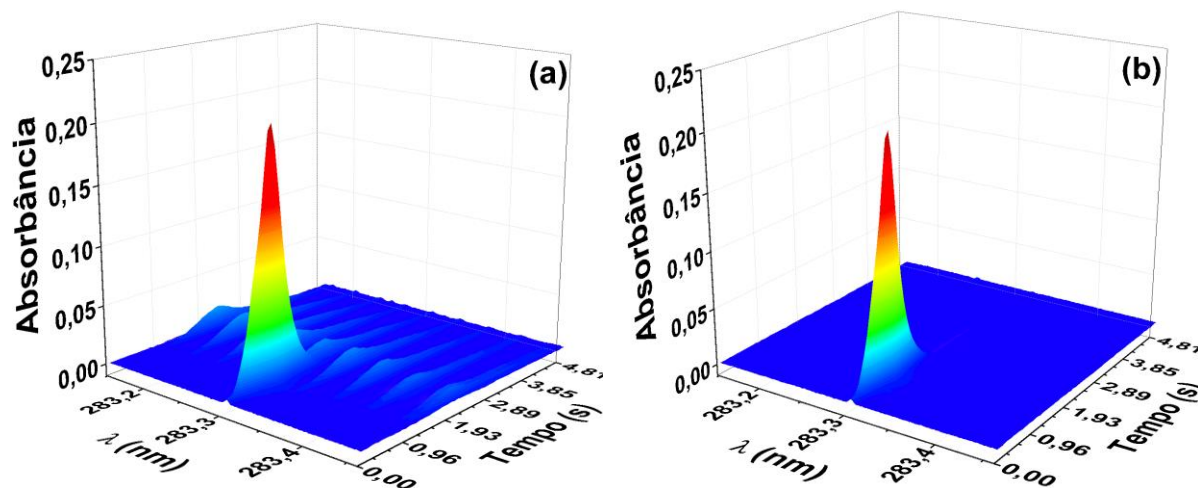
retomada da linha base) e baixos RSDs foram observados para medidas a 2000 °C, sem perda significativa da sensibilidade. Considerando esses aspectos as temperaturas de pirólise e atomização selecionadas foram de 1400 °C e 2000 °C respectivamente. O programa de aquecimento do atomizador para a determinação de Pb em amostras de sombra de olho e blush é mostrado na Tabela 10.

Figura 9 - Correção de fundo pelo método dos mínimos quadrados para o Pb em 283,30 nm. **(a)** espectro de referência de SiO, **(b)** espectro da amostra de sombra de olho (1,0 mg kg⁻¹ Pb) – interferência de bandas de SiO de absorção molecular e **(c)** espectro de absorção para o Pb após a correção por LSBC. A linha pontilhada representa a posição da linha do Pb



Fonte: Autor

Figura 10 - Espectro de absorção resolvido no tempo e no comprimento de onda para o Pb na vizinhança da linha secundária 283,306 nm em amostra de sombra de olho contendo $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb sem correção **(a)** e após correção por LSBC **(b)**



Fonte: Autor

Tabela 10 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Pb em amostras de cosméticos faciais

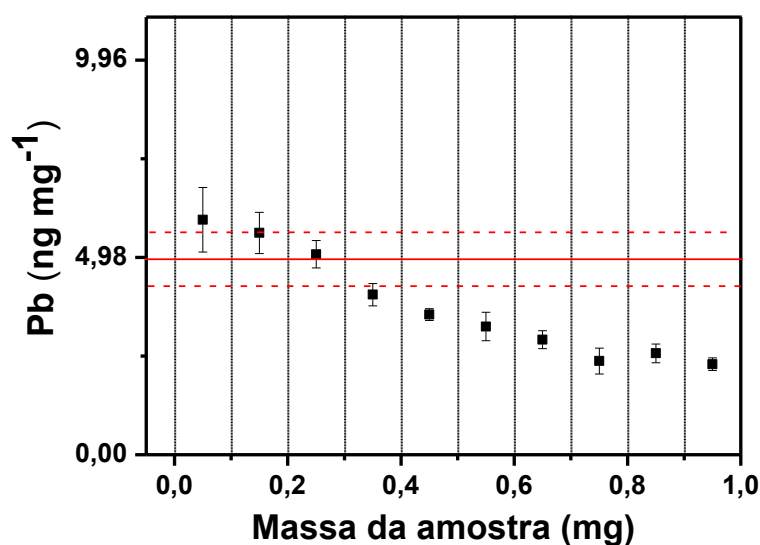
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo de permanência (s)	Vazão de Argônio (L min ⁻¹)
Secagem 1	110	10	10	2,0
Secagem 2	130	5	10	2,0
Pirólise	1400	50	30	2,0
Auto-zero*	1400	0	5	0
Atomização	2000	3000	4	0
Limpeza	2500	500	5	2,0

*Etapa para garantir que a atomização comece sem a presença do fluxo de argônio. **Fonte:** Autor

O tempo de execução desse programa é de 132 s, mas o tempo total para cada medida de absorbância é de 4 min devido ao tempo gasto pesando e transferindo a amostra. Considerando que 4 min do ciclo analítico inclui a preparação *in situ* de amostras difíceis, tais como as maquiagens, esse consumo de tempo é mais favorável comparado a métodos que envolvem o preparo convencional das amostras, baseados em técnicas de preparo por via úmida. (2,39–41)

Na análise direta de sólidos por HR-CS GF AAS, a precisão e exatidão podem ser influenciadas pela massa da amostra e sua homogeneidade. Uma grande quantidade de amostra pode prejudicar a liberação do analito da matriz e/ou dificultar a vaporização do mesmo. Por outro lado, se o analito não estiver homogeneamente distribuído na matriz da amostra, uma pequena quantidade de amostra pode não ser representativa do todo. Assim, estudos de homogeneidade e massa mínima foram conduzidos através da análise de diferentes massas (0,05 - 1,0 mg) de uma amostra de sombra de olho. Um gráfico de concentração de Pb *versus* massa da amostra de sombra de olho Adulto 2, a qual contém $4,98 \pm 0,72 \text{ mg kg}^{-1}$ é mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Influência da massa da amostra sobre a precisão e exatidão da determinação de Pb em amostra de sombra de olho adulto 2 – rosa contendo $4,98 \pm 0,72 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb. A linha contínua e as tracejadas correspondem à média e o desvio padrão (1σ), respectivamente ($n=5$).



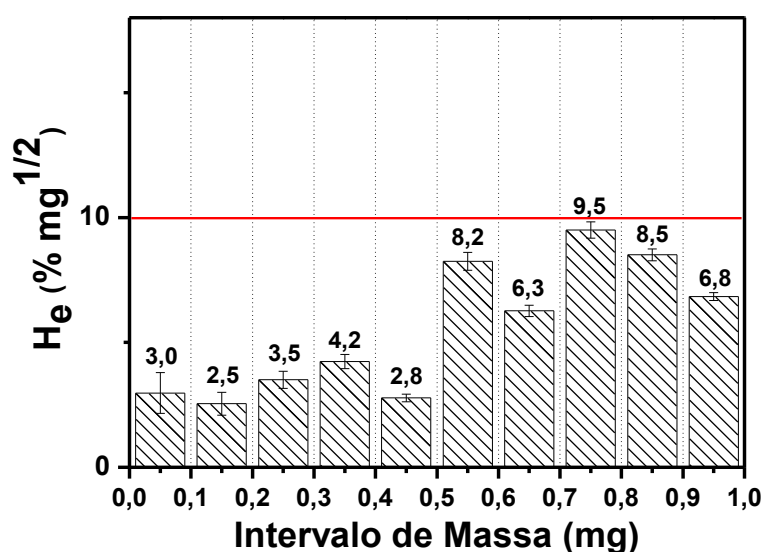
Fonte: Autor

As linhas contínuas e tracejadas correspondem à média e desvio padrão ($\pm 1\sigma$), respectivamente. Massas de amostra no intervalo de 0,05 - 0,4 mg forneceram resultados dentro do intervalo aceitável. No entanto, os resultados mais exatos e precisos foram observados para massas entre 0,2 e 0,3 mg. Em geral, quanto maior a massa da amostra, menores o RSD das medidas. Massas $< 0,05 \text{ mg}$

não foram estudadas devido as dificuldades de manuseio das mesmas. Concentrações abaixo dos valores esperados ($4,98 \text{ mg kg}^{-1}$) foram encontradas para massas $>0,4 \text{ mg}$. Massas maiores de amostras podem alterar a eficiência do processo de atomização pela oclusão do analito. Análise direta de aproximadamente $0,20 - 0,30 \text{ mg}$ foi selecionada após considerar diferentes concentrações de Pb nas amostras, a faixa de trabalho da curva analítica e as medidas que proporcionam altas exatidão e precisão.

A amostra de sombra de olho Adulto 2 apresentou-se homogênea. A homogeneidade foi determinada através do fator de homogeneidade (H_e) (16,84), graficando-se H_e versus intervalo de massas. A amostra de sombra de olho adulto 2 foi considerada homogênea para todo intervalo de massa, uma vez que os fatores H_e calculados foram inferiores a dez (Figura 12).

Figura 12 - Estimativa do fator de homogeneidade (H_e) para Pb em amostra de sombra de olho adulto 2 - rosa contendo $4,98 \pm 0,72 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb



Fonte: Autor

Esses resultados foram também observados para a maioria das amostras que apresentaram concentrações de Pb similares às da amostra de sombra adulto 2. Adicionalmente, quanto mais altas as concentrações de Pb nas amostras, maior a

probabilidade de uma distribuição homogênea do analito em amostras de cosméticos faciais.

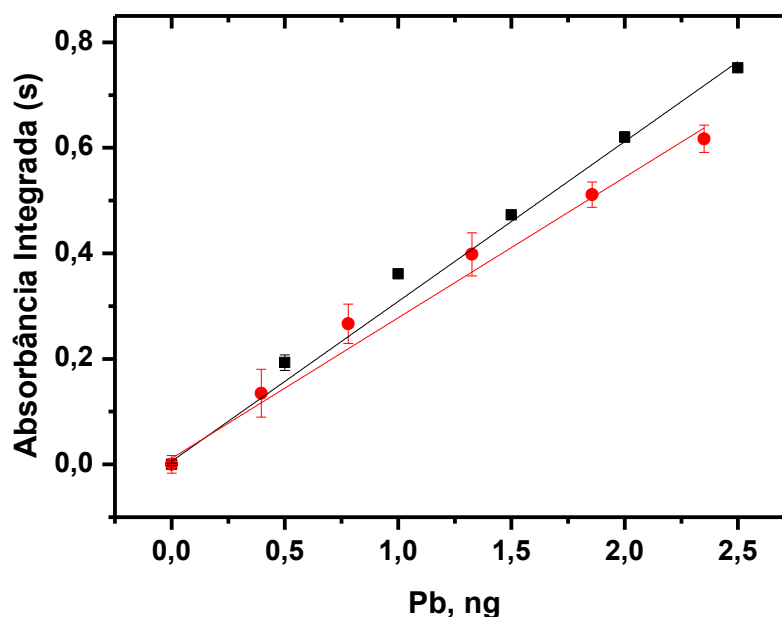
As calibrações mais utilizadas em amostragem direta de sólidos empregam: i) materiais de referência certificados sólidos; ii) amostras sintéticas sólidas; iii) método de adição de analito e iv) padrões aquosos (84). A calibração ideal para amostragem direta de sólidos por DSS HR-CS GF AAS é a calibração aquosa, visto que padrões sólidos possuem elevado custo, não estão disponíveis para todo tipo de amostra e não são homogêneos para a massa de amostra empregada em SS GF AAS. Calibração aquosa é possibilitada quando o programa de aquecimento é eficiente para eliminar a matriz. Assim, o efeito de matriz foi avaliado através das m_0 obtidas em meio aquoso e em amostra de sombra de olho (adulto 11C- Preta, Tabela 13), uma vez que padrões sólidos e materiais de referência certificados para cosméticos faciais como sombra de olho, blush e pó compacto não são comercialmente disponíveis. Quanto mais próximas forem as massas características do meio aquoso e da amostra, melhor será a eficácia dos padrões de calibração aquosos para a análise de amostras sólidas. O conteúdo de Pb na amostra sombra adulto 11C-pretá ($5,18 \pm 0,23 \text{ mg kg}^{-1}$) foi determinado pelo método comparativo (LS GF AAS) após a decomposição por via úmida e foi tomado como referência.

O efeito de matriz também foi avaliado através da comparação do coeficiente angular das curvas analíticas construídas em meio da amostra e em meio aquoso. Para a construção da curva analítica em meio da amostra, é depositada sobre a plataforma massas crescentes da amostra e, conseqüentemente, ocorre o aumento da massa do analito. As curvas analíticas estão apresentadas na Figura 13.

Como pode ser observado na Figura 13, em maiores concentrações de Pb nos meios amostras/solução, as absorvâncias obtidas na amostra foram inferiores a obtidas em solução aquosa resultando em diferenças significativas nos coeficientes angulares, sendo de $0,303 \pm 0,007 \text{ s/ng}$ em meio aquoso e de $0,27 \pm 0,01 \text{ s/ng}$ em meio sólido. O fato de massas maiores resultarem em medidas inexatas já é bem estabelecido na literatura (87), devido à ineficiência da atomização do analito ocluído na matriz. O efeito da oclusão em massas maiores é diferente do efeito de matriz que leva a diferentes mecanismos de atomização em meio aquoso e meio da amostra, nesse último caso a padronização externa é impossibilitada, sendo necessárias estratégias para a calibração, como mostrado por Babos e colaboradores (105). Efeitos de matriz são facilmente visualizados uma vez que

nenhum ponto das curvas analíticas em meio aquoso e meio da amostra são coincidentes (105), o que não ocorre neste caso.

Figura 13 - Curvas analíticas para Pb construídas utilizando (■) diferentes quantidades de solução padrão contendo $250 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb e (●) diferentes massas de amostra de sombra de olho ($0,09 - 0,50 \text{ mg}$) contendo $5,18 \pm 0,23 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb. Programa de Aquecimento indicado na Tabela 10.



Fonte: Autor

Tendo em vista esse efeito de massa, a melhor maneira de avaliar a possibilidade da calibração aquosa para análise direta de sólido é por meio da comparação das massas características apenas no intervalo de massa otimizado. É importante mencionar que não houve diferença significativa entre as massas características obtidas em meio aquoso ($10,8 \pm 0,58 \text{ pg}$) e meio sólido ($10,7 \pm 0,81 \text{ pg}$), aplicando o teste *t* de *Student* com 95% de confiança. A proximidade entre as massas características é indicativa da eficácia do uso de padrões de calibração aquosos para análise de amostras sólidas. Esses resultados sugerem que a otimização do programa de aquecimento foi adequada para minimizar os efeitos de matriz.

Utilizando o programa de aquecimento otimizado (Tabela 10), curvas de calibração utilizando padrões aquosos no intervalo de $0,25 - 2,5 \text{ ng Pb}$ foram

obtidas. As curvas obtidas apresentaram coeficientes de correlação linear superiores a 0,99. O LD e LQ (massa seca) foram de 0,02 e 0,066 ng, respectivamente (Tabela 11).

Tabela 11 - Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Pb em cosméticos faciais empregando HR-CS GF AAS

Parâmetros	LS GF AAS
LD (ng)	0,02
LQ (ng)	0,066
Faixa linear de trabalho (ng)	0,25 – 2,5
r	0,9995

Fonte: Autor

Devido a ausência de CRM de cosméticos faciais, alguns trabalhos vêm utilizando CRM de sedimento para avaliar a exatidão de métodos desenvolvidos para a determinação de metais em maquiagens, devido à similaridade com a matriz (44,88). A fim de avaliar a exatidão do método proposto foi feita a análise de CRM de solo, cuja matriz é similar a matriz da amostra, contendo em sua composição: SiO₂, TiO₂, CaCO₃, MgCO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ e ZnO. A exatidão também foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação e comparação dos valores determinados pelo método proposto com os determinados pelo método comparativo, através de testes estatísticos apropriados.

Para os testes de adição e recuperação foram utilizadas amostras de sombra de olho e zeólita. Amostra de mica neste caso não foi utilizada devido sua elevada concentração de Pb (29,35 mg kg⁻¹). Mica e zeólita foram consideradas nos estudos por serem aluminossilicatos, constituintes majoritários das amostras de maquiagens (2,38). Os resultados obtidos através dos testes de adição e recuperação estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Recuperações (em %) de Pb em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio

Amostra	Fortificação (mg kg ⁻¹)	Recuperação
Sombra 6 - Marrom	4,0	99,5 (10,0)
	8,0	100,7 (3,7)
Zeólita	4,0	108,2 (4,0)
	8,0	103,6 (3,4)

O número indica a marca. B – fabricado no Brasil. **Fonte:** Autor

As recuperações variaram de 99,5 a 108,2%, estando dentro do intervalo aceitável 80 - 115% (106) para este nível de concentração. A concentração de Pb foi determinada em CRM *San Joaquim* e o valor determinado ($18,9 \pm 1,80$ mg kg⁻¹) foi concordante com o valor certificado ($17,3 \pm 0,10$ mg kg⁻¹) ao nível de 95% de confiança. A exatidão do método também foi avaliada através da comparação das concentrações determinadas pelo método proposto e comparativo (LS GF AAS). Não houve diferença significativa entre os teores de Pb determinados pelo dois métodos (Tabela 13).

Através dos resultados obtidos pelos três métodos (teste de adição e recuperação, análise de CRM e comparação com outro método) pode-se concluir que o método é considerado exato. O RSD variou de 3 - 10% (Tabela 12), com isso o método é considerado preciso, uma vez que a precisão aceitável para análise direta da amostra é de até 10%. (84)

Após todos os parâmetros do método serem otimizados, sessenta amostras de sombra de olho e blush destinada ao uso adulto e vinte e quatro destinadas ao uso infantil de diferentes marcas e cores também foram analisadas. Os níveis de Pb encontrados nas sombras de olho infantis ($4,19 - 7,34$ mg kg⁻¹) e adultos ($0,99 - 9,63$ mg kg⁻¹) foram similares. É importante mencionar que os níveis de Pb em todos os blushes infantis ($4,78 - 28,1$ mg kg⁻¹) foram superiores aos dos blushes adultos ($0,362 - 8,37$ ng mg⁻¹). Esses resultados podem ser observados nas Tabelas 14 - 16.

Tabela 13 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação ($n=3$) de Pb em amostras de sombra de olho e blushes empregando DSS HR-CS GF AAS e LS GF AAS

Amostra	DSS HR-CS GF AAS	LS GF AAS
<i>Sombra de olho</i>		
Adulto 2C - rosa	4,75 \pm 0,33	4,98 \pm 0,72
Adulto 4C - rosa	9,63 \pm 0,59	8,63 \pm 0,66
Adulto 11C - preta	5,02 \pm 0,37	5,18 \pm 0,23
Infantil 11C - azul	5,04 \pm 0,35	5,54 \pm 0,31
<i>Blush</i>		
Adulto 4C- Azul	6,90 \pm 0,45	6,31 \pm 0,14
Adulto 11C- Rosa	6,65 \pm 0,82	6,71 \pm 0,74
Infantil 4C- Rosa	7,00 \pm 0,40	7,69 \pm 0,45
Infantil 4C- Azul	7,08 \pm 0,29	7,50 \pm 0,24

O número indica diferentes marcas e as letras indicam diferentes kits de maquiagem. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China. **Fonte:** Autor

Tabela 14 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação ($n=3$) de Pb em amostras de sombra de olho infantil empregando DSS HR-CS GF AAS

Cor*	Amostras		
	2C	11Ca	11Ca
Branca	-	5,19 \pm 0,03	6,47 \pm 0,15
Preta	-	5,02 \pm 0,37	6,46 \pm 0,45
Rosa Claro	7,00 \pm 0,40	5,07 \pm 0,09	6,73 \pm 0,84
Rosa Escuro	-	-	5,09 \pm 0,01
Rosa choque	-	-	4,85 \pm 0,37
Azul Claro	7,08 \pm 0,29	4,27 \pm 0,02	5,08 \pm 0,34
Verde fluorescente	6,74 \pm 0,17	-	-
Lilás	-	-	4,18 \pm 0,15
Roxo	6,91 \pm 0,13	-	5,33 \pm 0,34
Amarelo	7,34 \pm 0,29	-	-
Cinza	-	-	5,34 \pm 0,42

*Kit de maquiagem contendo amostras de diferentes cores. O número indica diferentes marcas e as letras indicam diferentes kits de maquiagem. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China. (–) cor indisponível no kit de maquiagem. **Fonte:** Autor

Considerando que a toxicidade do Pb depende de fatores como idade, sexo e peso, crianças são mais vulneráveis aos efeitos do Pb que os adultos. A FDA estabeleceu a concentração de Pb de 20 mg kg^{-1} como nível máximo aceitável em pigmentos sintéticos e artificiais, utilizados como aditivos coloridos (9). Considerando que a quantidade total de certos contaminantes é dependente das impurezas presentes em cada componente da maquiagem e a alta toxicidade do Pb, entende-se que as agências reguladoras deveriam estabelecer teores máximos para metais pesados aceitáveis na maquiagem final.

Tabela 15 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação ($n=3$) de Pb em amostras de sombra de olho adulto empregando DSS HR-CS GF AAS

Cor*	Amostras										
	1C	2C	3B	4C	5B	6Ba	6Bb	7Ba	7Bb	8B	9B
Branca	8,13 \pm 0,06	8,48 \pm 0,44	-	8,85 \pm 0,43	-	-	5,85 \pm 0,30	-	3,70 \pm 0,18	-	-
Preta	5,42 \pm 0,22	-	-	-	-	-	-	2,10 \pm 0,07	1,22 \pm 0,22	-	-
Rosa Claro	7,27 \pm 0,35	4,75 \pm 0,33	-	9,63 \pm 0,49	-	-	-	1,00 \pm 0,07	1,74 \pm 0,08	2,34 \pm 0,01	-
Rosa Escuro	-	-	-	-	-	-	-	3,68 \pm 0,07	-	-	-
Rosa choque	-	-	-	-	3,97 \pm 0,27	-	-	-	-	2,21 \pm 0,01	-
Azul Claro	7,49 \pm 0,10	6,15 \pm 0,15	5,15 \pm 0,74	6,90 \pm 0,37	-	5,79 \pm 0,05	-	-	3,11 \pm 0,15	-	-
Verde fluorescente	-	6,31 \pm 0,30	4,93 \pm 0,22	-	4,78 \pm 0,17	-	-	-	-	-	-
Lilás	-	6,65 \pm 0,14	-	-	-	-	-	-	1,62 \pm 0,11	-	-
Marrom	-	-	-	-	-	-	2,82 \pm 0,20	-	-	2,27 \pm 0,04	-
Cinza	-	-	-	-	-	6,86 \pm 0,36	-	-	-	-	5,42 \pm 0,27
Salmão	-	-	-	-	-	-	-	5,36 \pm 0,16	-	5,54 \pm 0,10	5,42 \pm 0,10
Bege	-	-	6,36 \pm 0,30	-	-	-	-	-	-	-	-

*Kit de maquiagem contendo amostras de diferentes cores. O número indica diferentes marcas e as letras indicam diferentes kits de maquiagem. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China. (–) cor indisponível no kit de maquiagem. **Fonte:** Autor

Tabela 16 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD ($n=3$) da determinação de Pb em amostras de blush adulto e infantil empregando DSS HR-CS GF AAS

Amostra*	Rosa Claro	Rosa Escuro	Vermelho	Laranja	Coral	Vinho	Marrom	Lilás	Azul
1C	4,53 \pm 0,22	3,97 \pm 0,37	3,74 \pm 0,15	-	-	-	-	-	-
4C	-	7,11 \pm 0,40	-	7,96 \pm 0,27	-	-	-	8,37 \pm 0,55	-
5B	4,07 \pm 0,33	-	-	-	4,11 \pm 0,16	-	5,53 \pm 0,54	-	-
12C	4,49 \pm 0,22	4,81 \pm 0,01	5,38 \pm 0,35	-	-	4,19 \pm 0,25	-	-	-
Adulto 13C	-	5,40 \pm 0,44	-	4,84 \pm 0,08	-	-	-	-	-
7B	-	3,27 \pm 0,02	-	-	-	-	-	-	-
8B	-	-	-	-	1,07 \pm 0,06	2,47 \pm 0,04	-	-	-
14B	0,67 \pm 0,01	-	-	-	-	0,36 \pm 0,02	-	-	-
15B	3,04 \pm 0,26	-	-	-	5,78 \pm 0,42	-	-	-	-
16B	1,88 \pm 0,09	-	-	-	2,11 \pm 0,16	-	-	-	-
10C	-	-	-	7,30 \pm 0,22	-	-	-	-	-
Infantil 11C	4,77 \pm 0,18	-	-	5,61 \pm 0,43	-	-	-	-	-
17C	-	6,63 \pm 0,28	27,08 \pm 0,01	-	-	-	-	-	28,09 \pm 2,28

* Kit de maquiagem contendo amostras de diferentes cores. O número indica diferentes marcas. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China. (-) cor indisponível no kit de maquiagem. **Fonte:** Autor

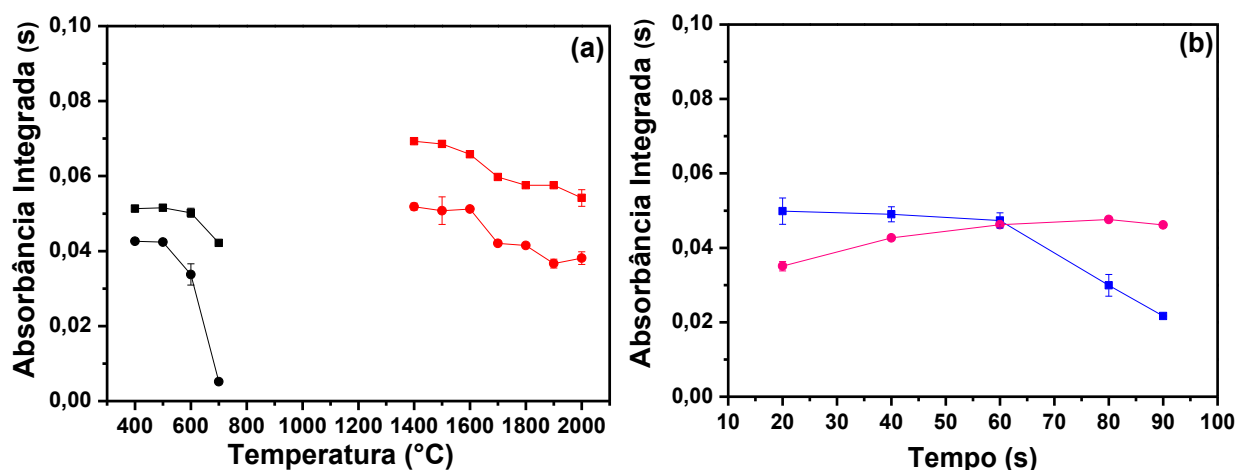
5.2 Desenvolvimento de método para a determinação de Cd

5.2.1 MÉTODO COMPARATIVO

Uma das formas de avaliar a exatidão do método foi por meio da comparação dos teores de Cd determinados pelo método proposto com os teores determinados por outro método. Para isso, um método comparativo baseado na decomposição por via úmida da amostra e determinação de Cd por LS GF AAS, foi desenvolvido e validado.

Primeiramente o comportamento térmico do Cd foi avaliado em meio aquoso e meio de digerido de sombra de olho, através das curvas de temperatura de pirólise e atomização na presença de Pd+Mg como modificador químico (85). As curvas de temperatura de pirólise e de atomização estão apresentadas na Figura 14a e a avaliação da influência do tempo de pirólise é mostrada na Figura 14b.

Figura 14 - Avaliação do comportamento térmico do Cd por meio de curvas de temperatura de pirólise (■, ●) e atomização (■, ●) para Cd por LS GF AAS (a) e tempo de pirólise (b). Os dados referem-se a (■, ■) meio aquoso e (●, ●) meio de digerido de sombra de olho contendo $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Cd e $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ Cd, respectivamente



Fonte: Autor

O Cd em meio aquoso e em meio do digerido da amostra permaneceram estável até 600 °C e 500 °C , respectivamente. A temperatura de pirólise escolhida que permite eliminar a matriz sem perder o analito foi 500 °C . Após a temperatura de pirólise ser

estabelecida foi avaliado o tempo de pirólise (Figura 14b). Como pode ser observado na Figura 14b, a partir de 60 s ocorre à perda do Cd em meio aquoso, com isso esse foi o tempo ótimo de pirólise escolhido. Nas curvas de temperatura de atomização pode-se observar que o Cd permanece estável até 1600 °C, tanto em meio aquoso quanto em meio do digerido. Assim a temperatura ótima de atomização foi de 1600 °C. O programa de aquecimento otimizado está descrito na Tabela 17.

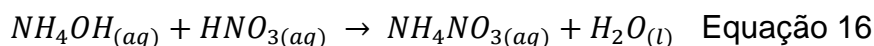
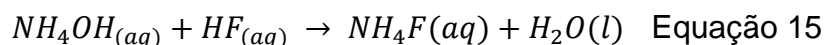
Tabela 17 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cd em amostras de cosméticos faciais empregando LS GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo de permanência (s)	Vazão de Argônio (mL min ⁻¹)
Secagem 1	110	10	30	250
Secagem 2	130	10	30	250
Secagem 3	200	10	30	250
Pirólise	500	5	60	250
Atomização	1600	0	5	0
Limpeza	2500	1	5	250

Fonte: Autor

Como comentado no Item 5.1.1 a adição de H₃BO₃ aos digeridos para neutralização de HF não foi possível devido à formação de precipitados e a estratégia de evaporação do HF aquecendo a 150 °C era inviável uma vez que o Cd(NO₃)₂ é volátil a 132 °C (99). Além disso, aquecimento por 6 h a 120 °C não foi suficiente para eliminar o HF.

Durante a otimização do programa de aquecimento, NH₄OH foi diretamente introduzido no forno de grafite para neutralizar resíduos fortemente ácidos decorrentes do processo de decomposição das amostras e também para prevenir rápido desgaste do tubo de grafite. Foram dispensados no tubo de grafite 15 µL de NH₄OH, seguidos por 20 µL de padrão aquoso ou amostra digerida. Em seguida, a etapa de secagem 1 (Tabela 16) foi executada. Então, 5 µL de modificador de matriz contendo 5,0 µg Pd(NO₃)₂ mais 2,5 µg Mg(NO₃)₂ foram adicionados e as etapas seguintes do programa de aquecimento foram executadas. A sequência de injeções e temperaturas de secagem foram estabelecidas com a proposta de neutralizar a acidez dos digeridos e eliminar as espécies formadas com NH₄OH. Quando a amostra digerida é misturada com NH₄OH, as seguintes reações podem ocorrer (107):



Durante a primeira etapa de aquecimento (secagem 1) a 110 °C o HF remanescente é eliminado e o NH₄F formado é decomposto em NH₃ e HF. Então, ao adicionar o modificador de matriz, o NH₄NO₃ é decomposto e eliminado nas etapas "secagem 2" e "secagem 3". O modificador de matriz foi adicionado após a eliminação do NH₄OH com o objetivo de evitar a formação de [Pd(NH₃)₄]²⁺ (107), o qual poderia interferir na ação do Pd(NO₃)₂ como modificador químico.

A curva analítica foi construída em meio de 0,1% (v/v) de HNO₃ e os parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Cd em digeridos de amostras de cosméticos faciais foram determinados. O LD, LQ, faixa de calibração linear e o coeficiente de correlação linear (r) estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Cd em cosméticos faciais empregando LS GF AAS

Parâmetros	LS GF AAS
LD (µg L ⁻¹)	0,040
LQ (µg L ⁻¹)	0,13
Faixa linear de trabalho (µg L ⁻¹)	0,2 – 4,0
r	0,9942

Fonte: Autor

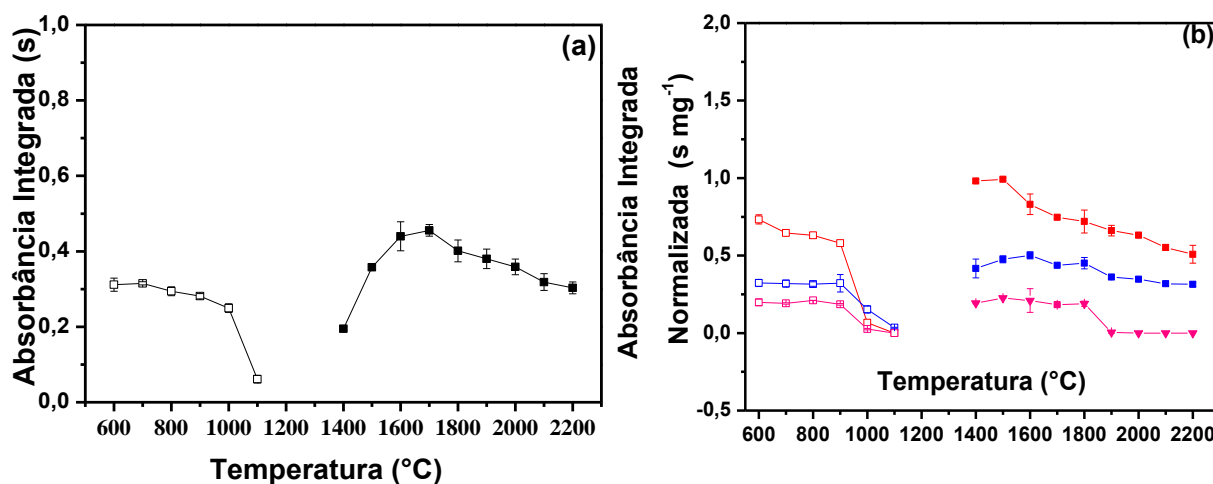
Não houve diferença significativa entre a concentração de Cd determinada no CRM *San Joaquin* (370 ± 11 µg kg⁻¹) e o valor certificado (371 ± 2 µg kg⁻¹) ao nível de 95% de confiança, com isso o método foi considerado exato, podendo então ser utilizado como uma das formas de avaliar a exatidão do método proposto.

5.2.2 MÉTODO PROPOSTO

O comportamento térmico do Cd foi avaliado em meio aquoso e em amostras por meio das curvas de temperaturas de pirólise e de atomização empregando

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador (Figuras 15a e 15b). Como pode ser observado na Figura 15, o Cd permanece estável em meio aquoso e na amostra até aproximadamente 900 °C. No entanto, a temperatura de pirólise de 800 °C foi suficiente para eliminar a matriz complexa das maquiagens faciais.

Figura 15 - Curvas de temperatura de pirólise (símbolo vazio) e atomização (símbolo preenchido) construídas para determinação de Cd por HR-CS GF AAS empregando: solução padrão **(a)** e amostra **(b)**. Os dados se referem a 50 pg Cd (□■) **(a)**, 30 pg Cd em sombra de olho 10 - rosa **(b, □■)**, 15,53 pg Cd em blush 11 – alaranjado **(b, □■)**, e 9,15 pg Cd em pó compacto 1- marrom claro (□■). Massa das amostras: ~0,3 mg



Fonte: Autor

Para a otimização da temperatura de pirólise a temperatura de atomização foi preliminarmente fixada em 1900 °C e foi observado interferência espectral de moléculas diatômicas de SiO (Figura 16a). Neste caso não foi necessário à correção de fundo por LSBC uma vez que o fundo de SiO estava separado temporalmente do sinal do analito. Devido a possibilidade do reprocessamento dos dados posterior as determinações, o sinal de SiO pode ser eliminado através do processamento dos dados reduzindo o tempo de integração de 5,0 s para 2,5 s (Figura 16b).

Durante o estudo da temperatura de atomização foi observado que em temperaturas inferiores a 1900 °C não havia a presença de estruturas rotacionais finas de moléculas diatômicas de SiO. Por essa razão, e devido a temperatura de atomização de 1700 °C proporcionar melhor precisão, essa foi escolhida para os experimentos posteriores. O uso de baixas temperaturas de atomização é justificável uma vez que o mecanismo de atomização do Cd_(g) ocorre predominantemente via óxido

(Equação 18) e a formação de $CdC_{(s)}$ é termodinamicamente desfavorável (85). A energia de dissociação do Cd-O é relativamente baixa ($236 \pm 84 \text{ kJ mol}^{-1}$). O programa de aquecimento usado para determinação de Cd em amostras de maquiagens faciais por DSS HR CS GF AAS esta apresentado na Tabela 19.

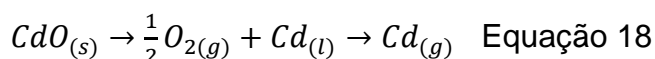
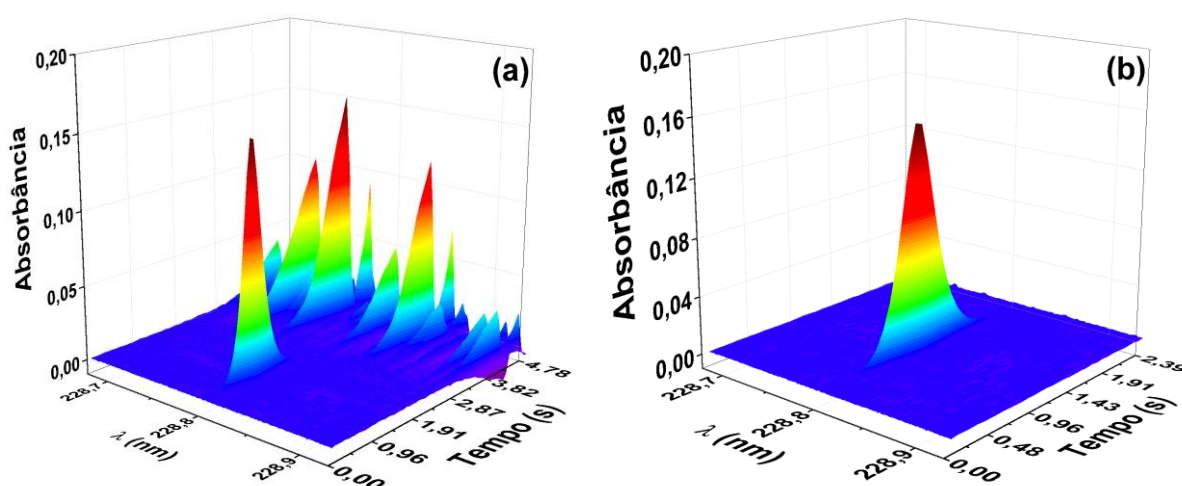


Figura 16 - Espectro de absorção atômica resolvido no tempo e no comprimento de onda para o Cd na vizinhança da linha 228,802 nm, em amostra de sombra de olho 10 - rosa contendo 30 pg Cd, com tempo de integração de 5 (a) e 2,5 s (b). Massa de amostra: ~0,3 mg



Fonte: Autor

Tabela 19 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cd em amostras de cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C / s)	Tempo de permanência (s)	Vazão de Argônio (L min ⁻¹)
Secagem 1	110	10	10	2
Secagem 2	130	5	10	2
Pirólise	800	50	30	2
Auto Zero*	800	0	5	0
Atomização	1700	3000	4	0
Limpeza	2500	500	5	2

*Etapa para garantir que a atomização comece sem a presença do fluxo argônio. Fonte: Autor

Os sinais transientes de absorção atômica do Cd obtidos em solução aquosa, em diferentes amostras de cosméticos faciais e no CRM *San Joaquim* foram semelhantes. Esses resultados indicam que o programa de aquecimento foi eficiente para eliminar a matriz (Figura 17) e mostram efeitos similares entre as matrizes de cosméticos faciais e solo.

Os estudos de massa mínima e homogeneidade envolveram análise de diferentes massas (0,05 - 1,0 mg) de três amostras de maquiagens faciais (sombra de olho, blush e pó compacto). Pode ser observado na Figura 18 o intervalo avaliado de 0,1 a 1,0 mg apresentou resultados exatos e precisos para todas as amostras.

Resultados subestimados obtidos em massas no intervalo de 0,0 - 0,5 mg para amostra de pó compacto é devido a pequena concentração de Cd ($30,51 \pm 3,04 \mu\text{g kg}^{-1}$) presente na amostra, dessa forma para essas massas o analito se encontrava abaixo do LD (2,20 pg Cd). À medida que a massa da amostra aumenta há um aumento correspondente a massa do analito no atomizador e, assim, a concentração determinada se aproxima da concentração de referência. Com isso, para investigações subseqüentes de amostras de sombra de olho, blush e pó compacto foi utilizado o intervalo de 0,3 - 0,4 mg e para amostras de pó compacto foi utilizado o intervalo de 0,5 - 0,6 mg.

A micro-homogeneidade foi avaliada graficando-se H_e versus intervalo de massas para amostra de sombra de olho, blush e pó compacto. As amostras foram consideradas homogêneas para todo intervalo de massa avaliado uma vez que os fatores H_e calculados foram inferiores a dez (Figura 19). Valores de H_e em amostras de pó compacto foram superiores aos obtidos em amostras de sombra de olho e blush uma vez que a concentração de Cd é menor, e quanto menor a concentração do analito maior o RSD.

Figura 17 - Espectro de absorção atômica resolvido no tempo e no comprimento de onda para o Cd na vizinhança da linha 228,802 nm em solução padrão contendo 25 pg Cd **(a)**, blush 11 - alaranjado contendo 15,53 pg Cd **(b)**, sombra de olho 10 - rosa contendo 30 pg Cd **(c)**, pó compacto 1 - marrom claro contendo 9,15 pg Cd **(d)** e CRM *San Joaquim* contendo 37,10 pg Cd **(e)**. Massa das amostras e CRM foram de ~0,3 mg e ~0,1 mg, respectivamente

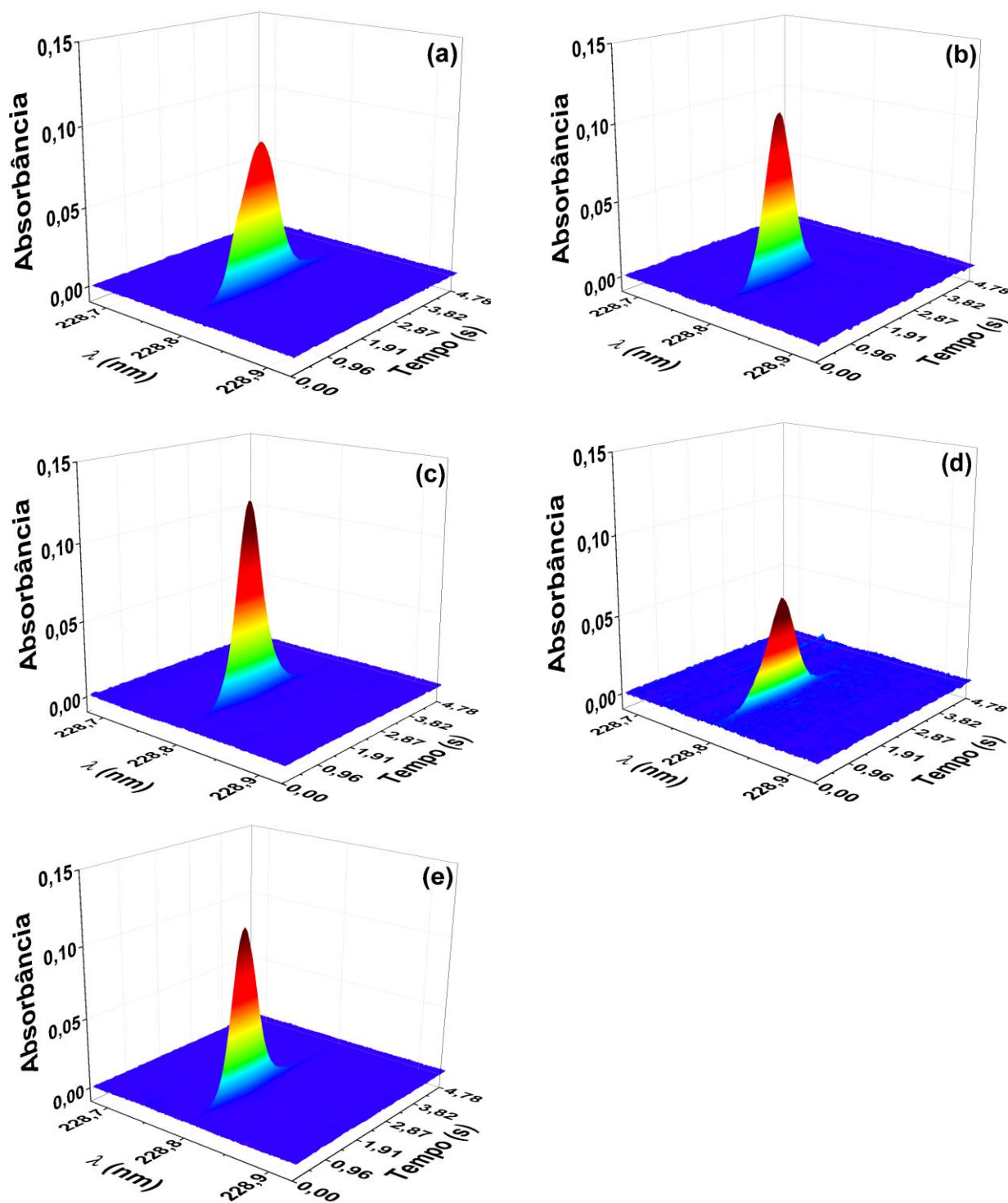
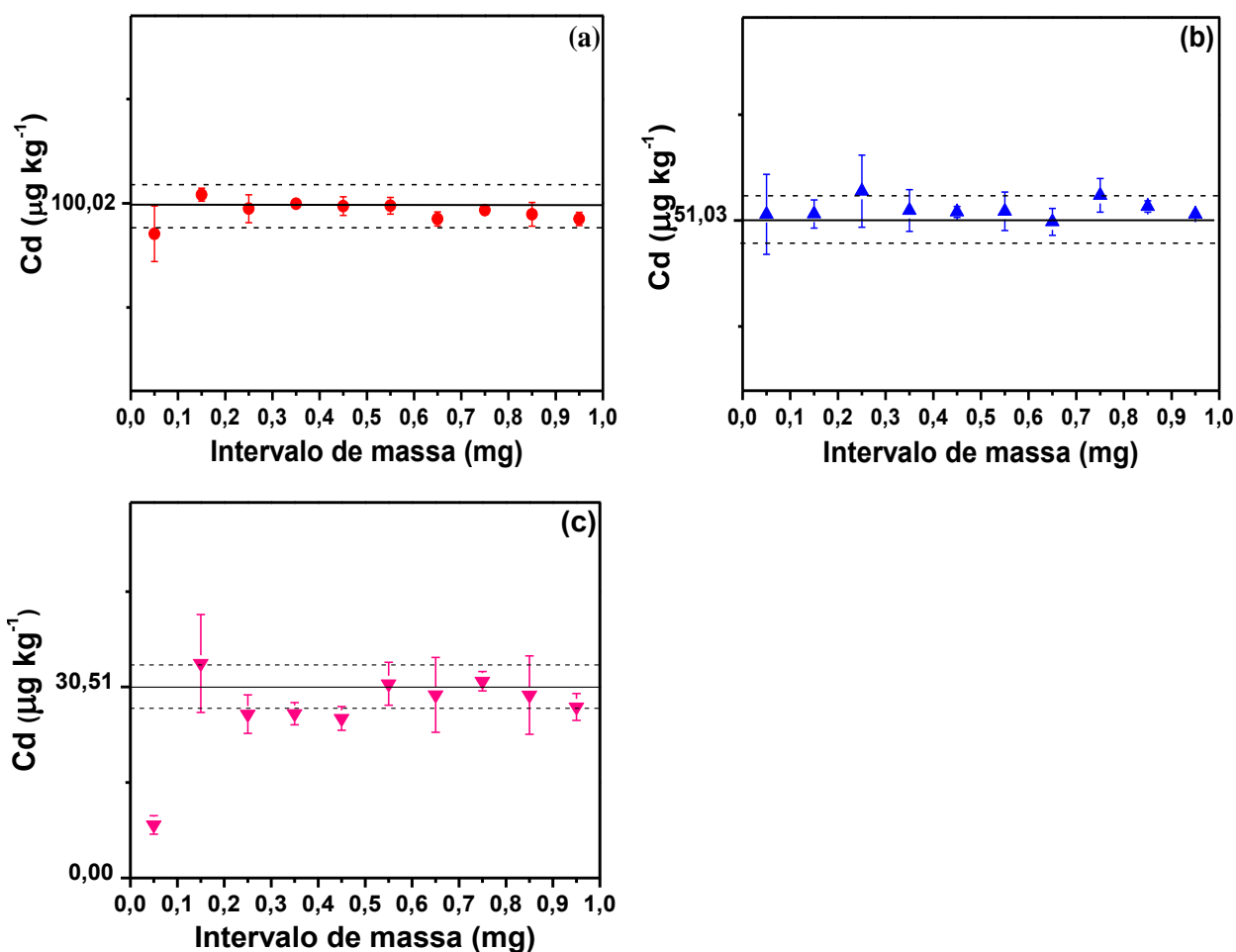
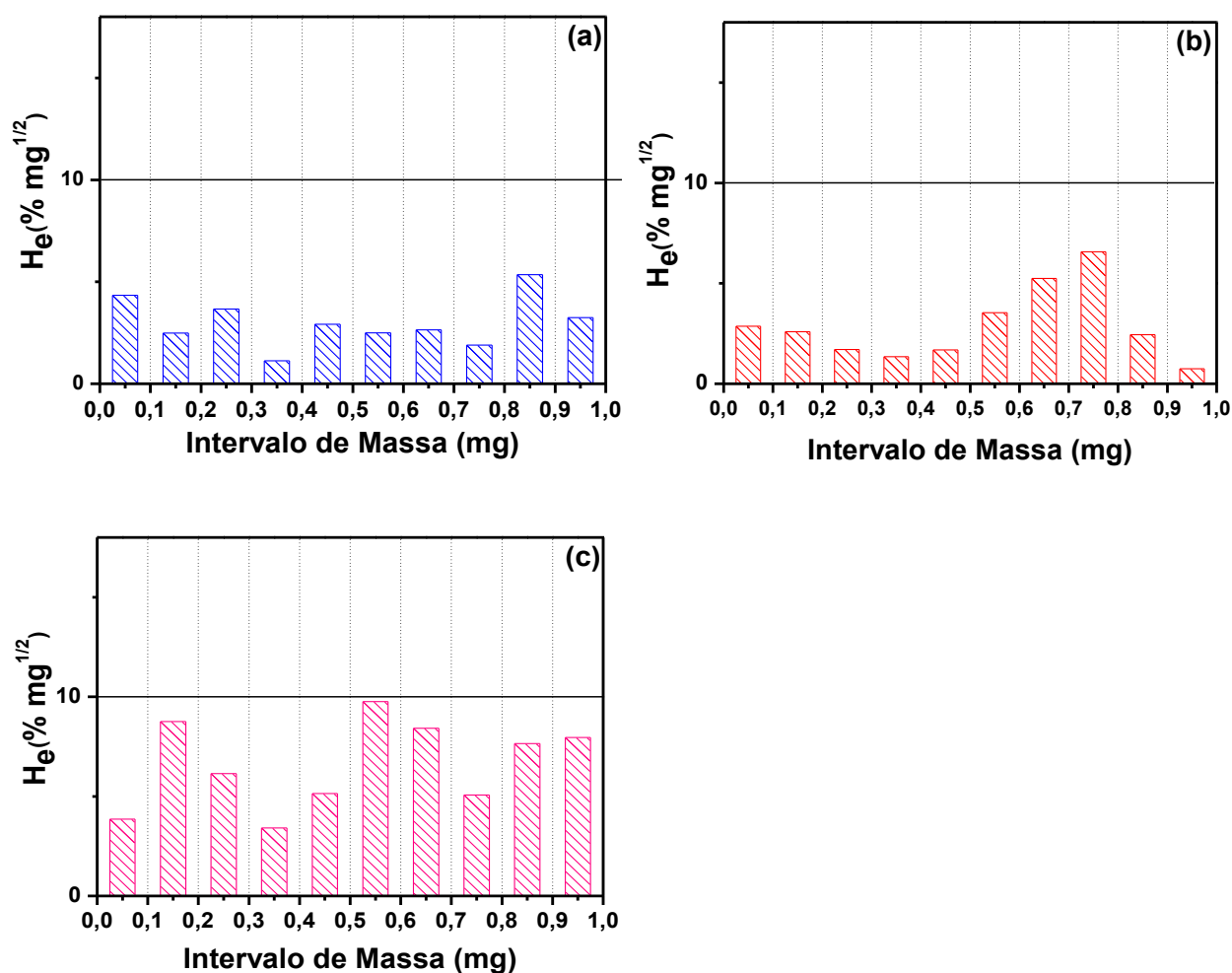


Figura 18 - Influência da massa da amostra sobre a precisão e exatidão das determinações de Cd em amostras de sombra de olho 10 – rosa contendo $100,0 \pm 2,06 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd (a) blush contendo 11 - alaranjado $51,0 \pm 1,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd (b) e pó compacto 1 – marrom claro contendo $30,5 \pm 3,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd (c). A linha contínua e as tracejadas correspondem à média e desvio padrão (1σ), respectivamente



Fonte: Autor

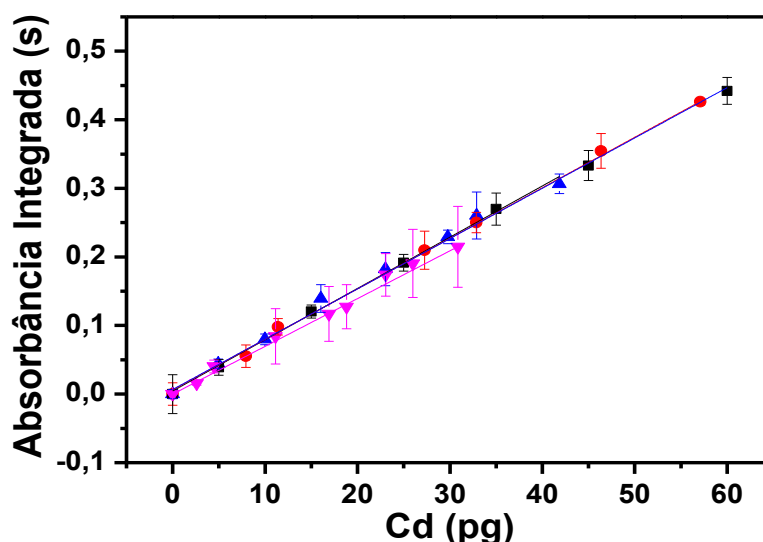
Figura 19 - Estimativa do fator de homogeneidade (H_e) para Cd em amostra de sombra de olho 10 – rosa contendo $100,0 \pm 2,06 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd **(a)** blush 11 – alaranjado contendo $51,0 \pm 1,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd **(b)** e pó compacto 1 - marrom claro contendo $30,5 \pm 3,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd **(c)**



Fonte: Autor

Diferente do estudo de massa para o Pb, intervalos de massa de 0,1 a 1,0 mg avaliados apresentaram resultados precisos e exatos, dessa forma a avaliação do efeito de matriz também pode ser feita através da comparação dos coeficientes angulares das curvas analíticas. Para o cálculo das massas características e construção das curvas analíticas, as concentrações de referência de Cd nas amostras foram determinadas pelo método comparativo. As curvas analíticas estão apresentadas na Figura 20 e os coeficientes angulares e as massas características apresentados na Tabela 20.

Figura 20 - Curvas analíticas para Cd construídas a partir de diferentes quantidades de solução padrão contendo $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd (■), diferentes massas de amostra de sombra de olho 10 – rosa contendo $100,0 \pm 2,06 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd (●), diferentes massas de blush 11 – alaranjado contendo $51,0 \pm 1,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd (▲) e diferentes massas de pó compacto 1- marrom claro contendo $30,5 \pm 3,04 \mu\text{g kg}^{-1}$ Cd (▼). Programa de aquecimento indicado na Tabela 18



Fonte: Autor

Tabela 20 - Massas características e coeficientes angulares das curvas analíticas construídas em solução aquosa, sombra de olho, blush e pó compacto para o Cd

Meio	*Massa característica \pm SD	Coeficiente angular \pm SD	r
	pg		
Aquoso	$0,58 \pm 0,03$	$0,00733 \pm 1,10 \times 10^{-04}$	0,9994
Sombra de olho	$0,57 \pm 0,01$	$0,00737 \pm 8,58 \times 10^{-05}$	0,9997
Blush	$0,61 \pm 0,05$	$0,00747 \pm 1,62 \times 10^{-04}$	0,9986
Pó Compacto	$0,60 \pm 0,06$	$0,00697 \pm 3,20 \times 10^{-04}$	0,9927

*Massa característica representa à média e o desvio das massas características calculadas em todos os pontos da curva analítica

Aplicando o teste *t* de *Student* para 95% de confiança, não houve diferença significativa entre o coeficiente angular da curva analítica construída em meio aquoso e os coeficientes angulares das curvas analíticas construídas em meio das amostras. As massas características em meio aquoso e em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto para o Cd foram significativamente iguais ao nível de 95% de confiança, com

isso a calibração externa pode ser utilizada nas determinações. A faixa linear da curva analítica variou de 5,0 - 60 pg e os LD e LQ foram de 2,2 pg e 6,7 pg, respectivamente.

Para validação do método proposto, a exatidão foi avaliada por meio de análise de CRM *San Joaquin*, comparação dos teores determinados pelo método proposto e pelo método comparativo e testes de adição e recuperação. Os resultados da determinação de Cd no CRM e em seis amostras de maquiagens faciais pelo método comparativo e pelo método proposto estão descritos na Tabela 21. De acordo com os resultados obtidos para o CRM, ambos os métodos com calibração empregando padrões aquosos proporcionaram resultados exatos. A aplicação de um teste *t* pareado para comparação das concentrações médias determinadas em cada método mostrou que os resultados obtidos com o método proposto e o método de referência são concordantes a um nível de confiança de 95%. O RSD variou de 2 a 10 % para o método comparativo (LS GF AAS) e de 1 a 11% para o método proposto (DSS HR-CS GF AAS). As recuperações variaram de 86 a 115% estando dentro do intervalo aceitável (106) (Tabela 22).

Tabela 21 - Resultados ($\mu\text{g kg}^{-1}$) expresso como média \pm SD da determinação (n=3) de Cd em CRM San Joaquin e em amostras de cosméticos faciais empregando LS GF AAS e DSS HR-CS GF AAS

Amostra	Teor certificado	LS GF AAS	DSS HR-CS GF AAS
CRM 2709a	371 \pm 2,00	370 \pm 11,0	373 \pm 1,80
Sombra de olho 10C - rosa	-	100,0 \pm 2,20	98,0 \pm 5,03
Sombra de olho 10C - azul	-	86,1 \pm 4,32	87,1 \pm 2,10
Blush 11C - alaranjado	-	51,0 \pm 1,05	51,7 \pm 0,52
Blush 11C - rosa	-	38,0 \pm 2,12	40,4 \pm 2,30
Pó compacto 1C - marrom claro	-	30,5 \pm 3,04	33,0 \pm 3,55
Pó compacto 1C - marrom escuro	-	31,1 \pm 2,34	27,5 \pm 3,01

Os números indicam as marcas. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China. **Fonte:** Autor

Tabela 22 - Recuperações (em %) de Cd em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio.

Amostras	Fortificação ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recuperação
Pó 20B - marrom	66,7	86,7 (6,8)
	100	102,6 (2,2)
Blush 15B - rosa	66,7	111,8 (3,4)
	100	105,1 (0,9)
Sombra de olho 3B - amarelo	66,7	114,9 (5,7)
	100	100,7 (3,7)
Mica	66,7	100,3 (10,2)
	100	92,3 (5,4)
Zeólita	66,7	96,2 (2,2)
	100	92,7 (4,5)

Os números indicam as marcas. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China. **Fonte:** Autor

Considerando as facilidades do método proposto este foi aplicado para determinação de Cd em amostras de blush, sombra de olho e pó compacto de diferentes cores e marcas. Os resultados obtidos estão nas Tabelas 23 e 24. Cd foi determinado em 57,1% das amostras de blush e em 75,5% das amostras de sombra de olho. As concentrações de Cd em amostras de pó compacto avaliadas estavam abaixo do LD. A concentração de Cd variou de 12 a 111 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em amostras de blush e de 5,1 a 198 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em amostras de sombra de olho. Esses valores não excedem a concentração máxima de Cd como impurezas em cosméticos, estabelecida no Canadá (3 mg kg^{-1}) onde a legislação é mais rigorosa que as existentes no Brasil, EUA e Alemanha.

Tabela 23 - Concentrações de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$) expressa como média \pm SD da determinação (n=3) de Cd em amostras de blush e pó compacto empregando DSS HR-CS GF AAS

Amostras*	Rosa Claro	Rosa Escuro	Vermelho	Coral	Marrom	
Pó compacto	1C	<3,67	-	-	<3,67	<3,67
	20B	-	-	-	<3,67	
	21B	-	-	-	<3,67	<3,67
	14B	29,1 \pm 0,89	-	111,4 \pm 7,36	-	-
Blush Adulto	1C	<3,67	<3,67	-	-	-
	4C	<3,67	-	-	-	-
	8B	15,5 \pm 0,75	-	-	16,8 \pm 1,3	-
	17C	<3,67	-	-	27,1 \pm 1,3	-
	16B	<3,67	-	-	-	-
	15B	12,4 \pm 1,20	-	-	40,9 \pm 1,49	13,6 \pm 0,23
	12C	23,3 \pm 2,06	32,0 \pm 0,01	23,6 \pm 1,33	-	-
	13C	-	<3,67	-	<3,67	-
	7B	-	<3,67	-	-	-
Blush Infantil	4C	-	<3,67	-	-	-
	11C	37,8 \pm 2,21	-	-	-	-

*Kit de maquiagem contendo diferentes cores. Os números indicam as marcas. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China. – Cores indisponíveis nos kits. **Fonte:** Autor

Tabela 24 - Concentrações de Cd ($\mu\text{g kg}^{-1}$) expressa como média \pm SD da determinação (n=3) de Cd em amostras de sombra de olho adulto e infantil empregando DSS HR-CS GF AAS

Cor	Adulto								Infantil			
	1C	10C	3B	4C	5B	6Ba	7Ba	7Bb	8B	9B	4C	11Cb
Branco	8,13 \pm 0,06	133 \pm 2,39	-	-	-	-	-	5,06 \pm 0,42	-	-	-	50,1 \pm 3,75
Preto	5,42 \pm 0,22	34,7 \pm 3,34	-	-	-	-	<3,67	32,8 \pm 1,40	-	-	-	44,5 \pm 4,99
Rosa Claro	7,27 \pm 0,35	-	-	-	-	-	<3,67	-	<3,67	-	-	29,2 \pm 1,10
Rosa Escuro	-	-	-	-	-	-	-	-	15,5 \pm 0,97	-	-	41,8 \pm 2,31
Rosa choque	-	-	-	-	22,2 \pm 1,05	-	<3,67	-	<3,67	-	-	20,7 \pm 0,37
Azul claro	7,49 \pm 0,10	108 \pm 3,21	<3,67	6,90 \pm 0,47	-	5,79 \pm 0,05	-	64,3 \pm 0,40	-	-	-	31,8 \pm 6,73
Verde	-	86,2 \pm 2,54	<3,67	13,6 \pm 0,43	22,2 \pm 1,15	-	-	-	-	-	11,6 \pm 0,13	-
Lilás	-	198 \pm 5,57	-	11,7 \pm 0,47	-	-	-	14,4 \pm 1,50	-	-	10,6 \pm 1,15	60,7 \pm 4,82
Roxo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35,1 \pm 1,65
Amarelo	-	-	<3,67	5,54 \pm 0,48	-	-	-	-	41,0 \pm 2,85	-	<3,67	-
Marrom	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47,7 \pm 2,84
Cinza	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,5 \pm 0,39	-	-
Salmão	-	-	-	-	-	-	<3,67	14,93 \pm 1,02	5,54 \pm 0,10	<3,67	-	-
Vinho rosado	-	-	-	-	-	-	<3,67	-	-	5,63 \pm 0,31	-	-

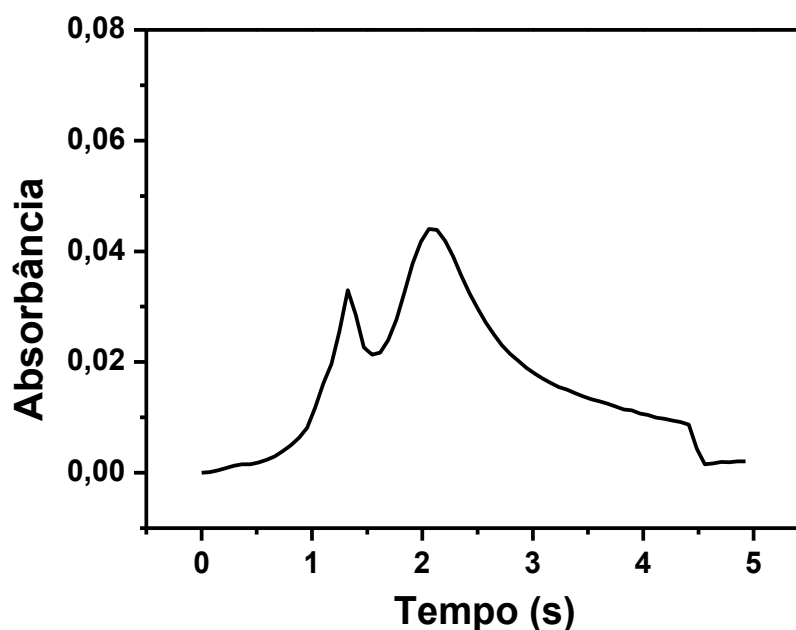
*Kit de maquiagem contendo amostras de diferentes cores. O número indica diferentes marcas e as letras indicam diferentes kits de maquiagem. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China. (–) cor indisponível no kit de maquiagem. **Fonte:** Autor

5.3 Desenvolvimento de método para a determinação de Cr

Em LS GF AAS em caso de altas concentrações do analito é preferível à diluição das amostras, uma vez que linhas secundárias tem baixa intensidade. No caso de CS GF AAS o uso de linhas alternativas é mais adequado, pois o instrumento fornece uma intensidade de emissão contínua e elevada em toda a faixa de 190 - 900 nm, portanto, como consequência, todas as linhas, ressonantes ou não, irão mostrar uma alta e semelhante energia da lâmpada (87). Devido à concentração de Cr comumente encontrada em cosméticos faciais ser relativamente alta (39,44,108) e devido à possibilidade da utilização de linhas de absorção atômica alternativas com diferentes sensibilidades relativas, a linha 428,976 nm com sensibilidade relativa de 22% foi selecionada.

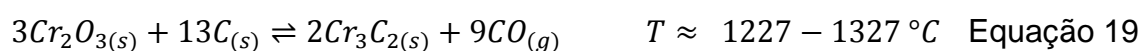
Durante a otimização do método foi observado que os sinais transientes do Cr apresentavam picos duplos, como mostrado na Figura 21. Segundo Fonseca e colaboradores (109), o aparecimento de picos duplos pode estar relacionado com diferentes mecanismos de atomização. Wendel e Muller-Vogt (110) estudaram os mecanismos de atomização avaliando a plataforma do tubo de grafite por difração de raios X, adicionando CrCl_3 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, após diferentes etapas de aquecimento. Segundo os autores após aquecimento a 1027 °C por 3 min detectava-se Cr_2O_3 ; após aquecimento a 1327 °C por 30 segundos e 3 min detectava-se $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_3\text{C}_2$, respectivamente, e após aquecimento a 1527 °C por 30 s detectava-se apenas Cr_3C_2 .

Figura 21 - Sinal transiente de absorção atômica para o Cr em amostra de sombra de olho 1 - preta contendo $5,41 \pm 0,48 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$. Massa de amostra: 0,2 - 0,3 mg. Pirólise a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização a $2700 \text{ }^\circ\text{C}$

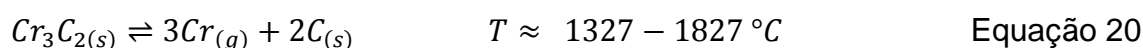


Fonte: Autor

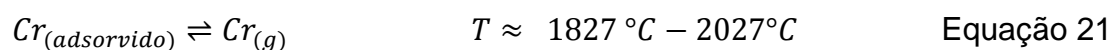
Além da presença de Cr_2O_3 e Cr_3C_2 , outros estudos relataram que na temperatura de 1827 a $2027 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a dessorção térmica do Cr adsorvido (109,111). Com base nesses estudos, os dois mecanismos mais prováveis de atomização do Cr seriam a decomposição do carbeta de cromo, produzido por redução do Cr_2O_3 , e a dessorção térmica do $\text{Cr}_{\text{adsorvido}}$, cujas reações são mostradas abaixo (109,111):



Reação mecanismo 1:



Reação mecanismo 2:



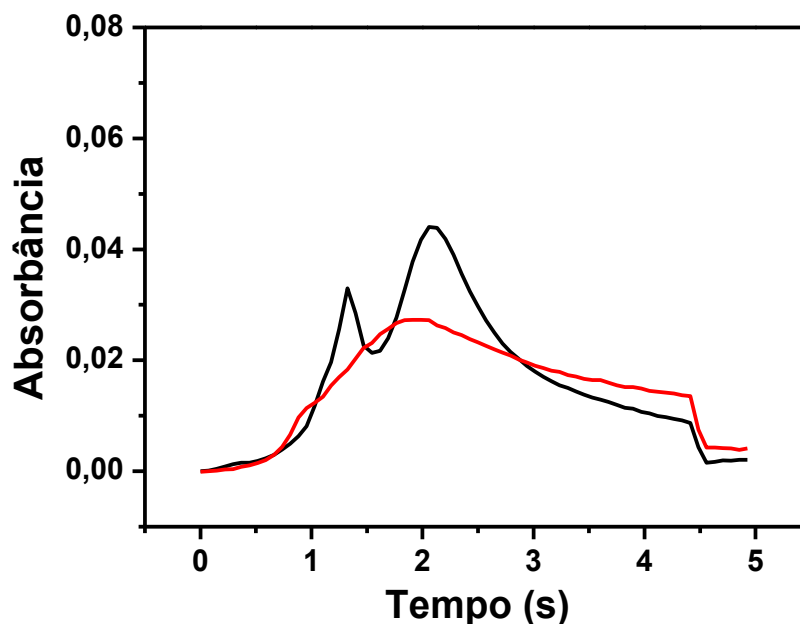
Maiores temperaturas são necessárias para vaporizar o Cr adsorvido, devido este caráter mais refratário a atomização se inicia em tempos maiores, com isso acredita-se que o primeiro pico de absorção atômica que aparece no espectro da amostra de sombra de olho, seja decorrente da dissociação do Cr_3C_2 e o segundo da dessorção térmica do Cr adsorvido.

Com o objetivo de facilitar a liberação do analito, de forma que esse atomizasse em uma única via, Intima e colaboradores (112) utilizaram a fusão *in situ* para a completa dissolução da amostra de cimento, diminuindo assim a complexidade da matriz e possibilitando a liberação de Co, Cr e Mn para a atomização. Visando facilitar a liberação do Cr a fim de atomizá-lo em uma única etapa, foi avaliada a fusão da amostra *in situ* utilizando os seguintes fundentes: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{KNO}_3$ (1:1), $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{ZnO}$ (1:1) e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. O perfil do pico manteve-se o mesmo com todos os fundentes avaliados.

Outra estratégia avaliada foi o uso de modificadores químicos com o intuito de formar uma ligação intermetálica com o Cr, impedindo a formação do carbeto e, assim, favorecendo a atomização em uma única via. Os modificadores químicos avaliados foram: Rh – co-injetado e permanente; Ru – co-injetado; W - co-injetado e Ir - co-injetado. No entanto, mesmo com o uso de modificadores químicos co-injetados e permanente não houve mudança no sinal transiente de absorção atômica do Cr.

Assim, o próximo passo foi tentar reduzir o Cr_2O_3 diretamente para Cr adsorvido, favorecendo o mecanismo 2 (Figura 22). Para isso, foi avaliado o uso de SnCl_2 como agente redutor e como pode ser observado na Figura 22 houve um favorecimento do segundo mecanismo de atomização e uma diminuição do primeiro.

Figura 22 - Sinal transiente de absorção atômica para o Cr em amostra de sombra de olho 1 - preta contendo $5,41 \pm 0,48 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr na ausência (-) e presença de 1 mg SnCl_2 (-). Massa de amostra 0,2 - 0,3 mg. Pirólise a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e atomização a $2700 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Autor

Não foi observado sinal transiente de pico duplo do Cr em solução padrão (Figura 23). Devido o Cr estar “livre” provavelmente o primeiro mecanismo de atomização foi favorecido. Com a presença de SnCl_2 há um atraso no tempo de atomização do Cr em solução, favorecendo, provavelmente, o segundo mecanismo. Como o segundo mecanismo de atomização do Cr na amostra é mais proeminente, para obter mecanismos similares do Cr em meio aquoso e na amostra, o SnCl_2 foi utilizado como modificador químico. A provável reação entre o Cr_2O_3 e o SnCl_2 é mostrada na Equação 22.

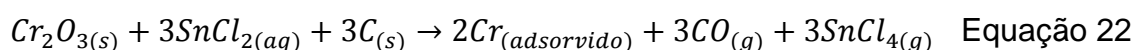
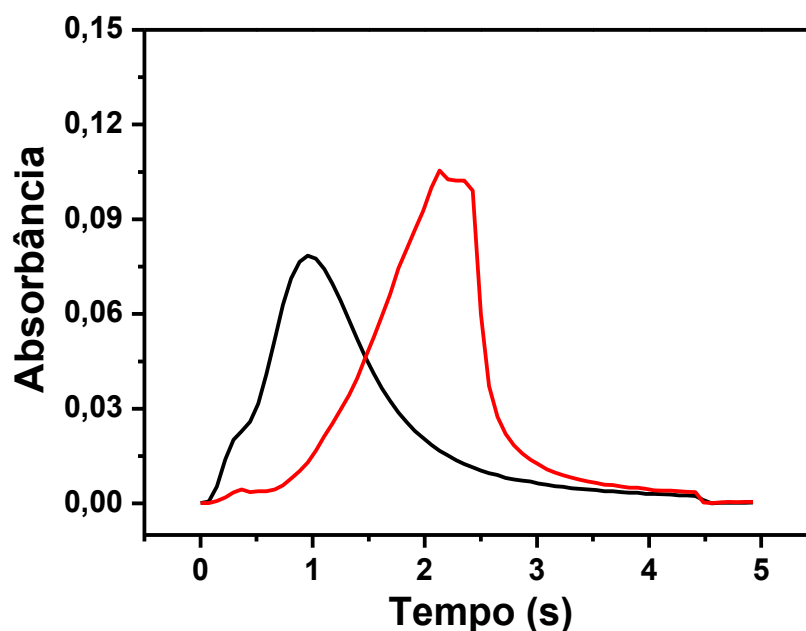


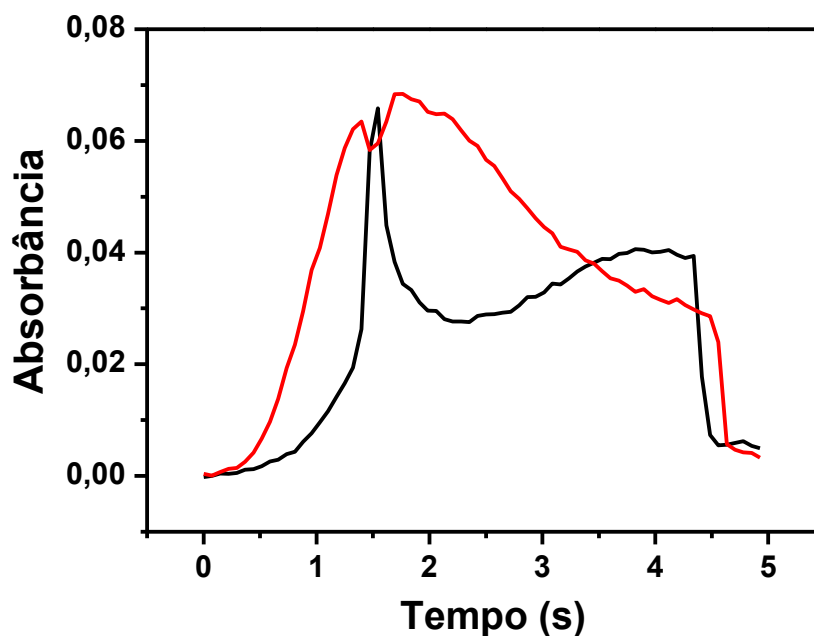
Figura 23 - Sinal transiente de absorção atômica para 1,5 ng Cr em solução padrão (-) sem e (-) com a presença de 1 mg SnCl₂. Pirólise a 1600 °C e atomização a 2700 °C



Fonte: Autor

Após a escolha da linha de absorção e da escolha do modificador, foi avaliado o comportamento térmico do Cr em solução aquosa, amostras de sombra de olho e em CRM de solo *San Joaquim*, por meio das curvas de temperaturas de pirólise e atomização construídas na ausência e presença de 1 mg SnCl₂. Estudos com CRM foram realizados na linha 302,156 nm de 1,4% de sensibilidade relativa, devido à elevada concentração de Cr ($130 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1}$). O mesmo perfil do sinal transiente de absorção atômica do Cr obtido nas amostras com e sem SnCl₂ foi obtido no CRM de solo (Figura 24).

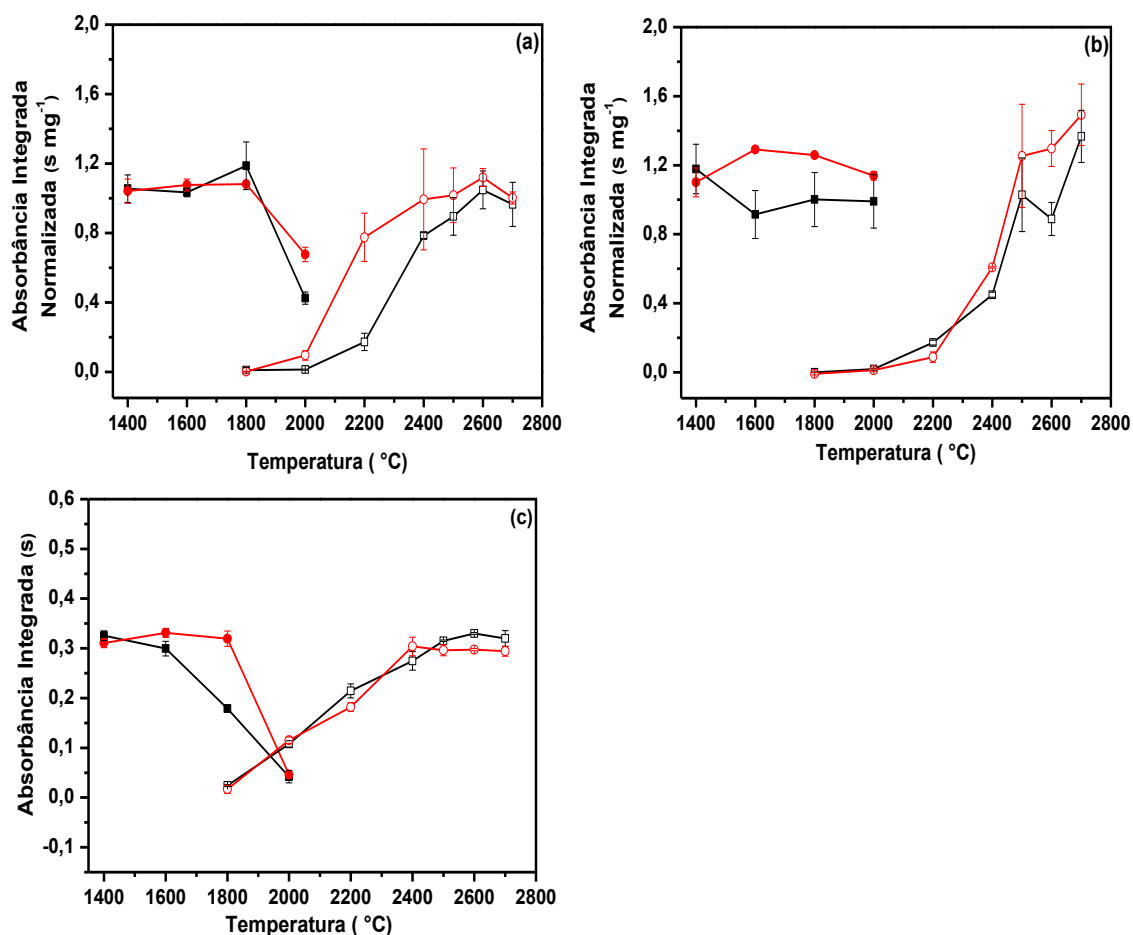
Figura 24 - Sinal transiente de absorção atômica para o Cr em CRM *San Joaquim soil* contendo $130 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$, sem (-) e com a presença de 1 mg SnCl_2 (-). Massa de CRM 0,2 - 0,3 mg. Pirólise a 1600 °C e atomização a 2700 °C



Fonte: Autor

Para a otimização da temperatura de pirólise, a temperatura e o tempo de atomização foram preliminarmente fixados em 2700 °C e 10 s, respectivamente. Esses elevados valores de temperatura e tempo de atomização são devidos ao Cr ser um elemento refratário cujo ponto de ebulição é de 2671 °C (99). As curvas de temperatura de pirólise e atomização obtidas sem e com a presença de SnCl_2 estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25 - Curva de temperatura de pirólise (●,■) e de atomização (○,□) para o Cr em amostra de sombra de olho 1 - preta contendo de 1,94 a 2,91 ng Cr **(a)** CRM 2709a *San Joaquin soil* contendo de 26 a 39 ng Cr **(b)** e solução padrão contendo 1,4 ng Cr **(c)**. (●○) com 1 mg de SnCl₂ e (■□) sem SnCl₂. Massas de sombra de olho e de CRM: 0,2 - 0,3 mg



Fonte: Autor

Como pode ser observado na Figura 25 o sinal de Cr em meio aquoso e na amostra de sombra de olho permaneceu estável até a temperatura de pirólise de 1800 °C, e no CRM permaneceu estável até a temperatura de pirólise de 2000 °C. No entanto o melhor perfil do sinal transiente, maior sensibilidade e menor desvio padrão, em todos os meios avaliados, foram observados nas temperaturas de pirólise de 1600 °C na presença de SnCl₂.

A temperatura ótima de pirólise foi fixada, e então a temperatura de atomização foi avaliada de 1800 °C a 2700 °C. O melhor perfil do sinal

transiente, maior sensibilidade e menor desvio padrão, em todos os meios avaliados, foram observados nas temperaturas de atomização de 2600 °C na presença de SnCl₂. O programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cr em amostra de sombra de olho, blush e pó compacto é descrito na Tabela 25.

Tabela 25 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Cr em cosméticos faciais por DSS HR-CS GF AAS co-injetado com SnCl₂

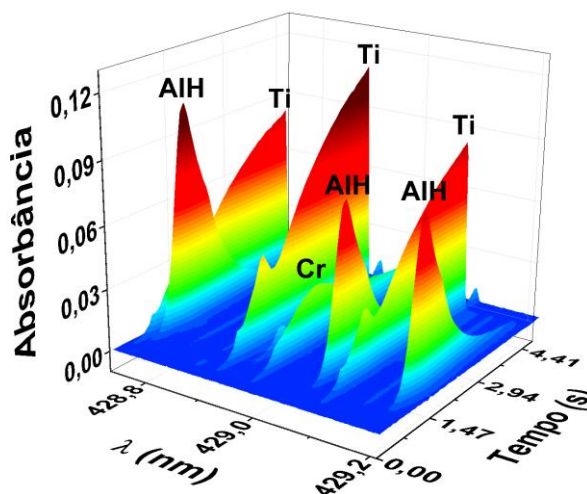
Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo de Permanência (s)	Vazão de Argônio (L min ⁻¹)
Secagem 1	110	10	10	2,0
Secagem 2	130	5	10	2,0
Pirólise	1600	50	30	2,0
Auto-zero*	1600	0	5	0
Atomização	2600	2600	4	0
Limpeza	2650	500	5	2,0

*Etapa para garantir que a atomização comece sem a presença do fluxo de argônio.

Fonte: Autor

Devido a possibilidade da visualização espectral na vizinhança da linha do Cr em 428,976 nm ± 0,2 nm, foi observado a presença de estruturas rotacionais finas da molécula AlH e a presença do tripleto do Ti (Figura 26) identificadas a partir do *software* do equipamento. Deste modo poderia ser feita a determinação simultânea de Cr, Ti e Al. Devido o Al e o Ti serem constituintes majoritários dos cosméticos faciais (37), optou-se por não determiná-los.

Figura 26 - Espectro de absorção atômica resolvido no tempo e no comprimento de onda para o Cr na vizinhança da linha 428,976 nm em amostra de sombra de olho 1 – preta contendo $5,41 \pm 0,48 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr. Massa da amostra: $\sim 0,25 \text{ mg}$

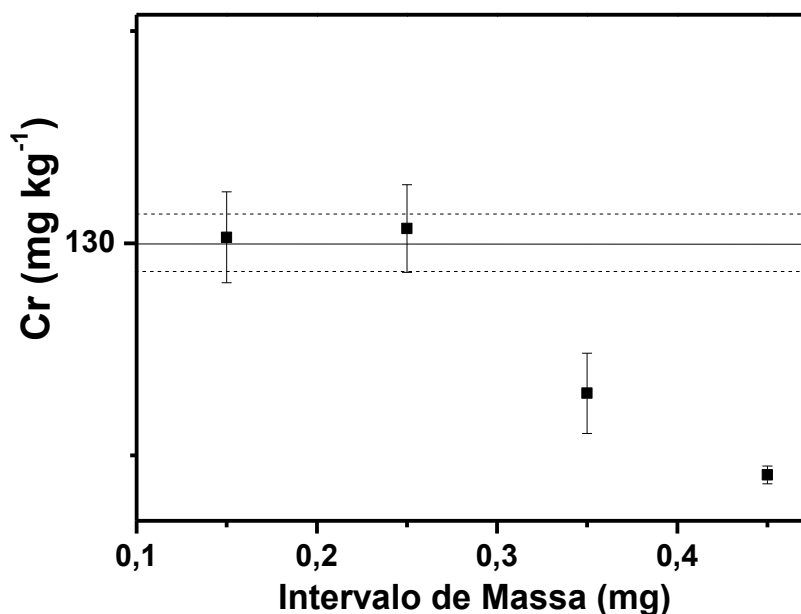


Fonte: Autor

Para o estudo da massa mínima foram avaliadas diferentes massas do CRM de solo em um intervalo de 0,1 - 0,5 mg. Massas $< 0,1 \text{ mg}$ não foram estudadas devido às dificuldades de lidar com pequena quantidade de amostra de solo manualmente. Como pode ser observado na Figura 27, o estudo indicou que massas entre 0,1 a 0,3 mg podem ser consideradas exatas e precisas.

Concentrações abaixo do valor esperado foram encontradas com massas superiores a 0,3 mg. Como maior quantidade de massa pode alterar a eficácia do processo de atomização, o intervalo de massa de 0,10 a 0,30 mg foi o escolhido para as determinações de Cr em amostras de sombra e olho, blush e pó compacto.

Figura 27 - Influência da massa da amostra sobre a precisão e exatidão da determinação de Cr em CRM de solo contendo $130 \pm 9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Cr}$. A linha contínua e as tracejadas correspondem respectivamente à media e o desvio padrão (1σ)



Fonte: Autor

A construção da curva analítica em meio de CRM foi inviável uma vez que apenas dois intervalos de massa apresentaram resultados exatos. Assim, o efeito de matriz foi avaliado somente por meio das massas características e não houve diferença significativa entre as mesmas obtidas em meio aquoso ($0,2762 \pm 0,0009 \text{ ng}$) e em CRM ($0,2796 \pm 0,0314 \text{ ng}$), com isso a calibração aquosa pode ser utilizada nas determinações.

Com o programa de aquecimento otimizado e tendo verificado que a calibração aquosa poderia ser utilizada, o próximo passo foi avaliar os parâmetros de desempenho analítico, os quais estão descritos na Tabela 26. A faixa linear da calibração aquosa variou de 0,2 a 30 ng Cr na linha 428,976 nm e de 14 a 70 ng Cr na linha 302,156 nm com coeficientes de correlação linear superiores a 0,99, indicando uma boa linearidade (106). O LD na linha 428,976 foi de 0,44 ng e na linha 302,156 nm de 3,39 ng. Considerando a maior massa do intervalo de massa otimizado (0,3 mg) o LD pode ser expresso em mg kg^{-1} ,

sendo de $0,50 \text{ mg kg}^{-1}$ e de $11,3 \text{ mg kg}^{-1}$ nas linhas $428,976 \text{ nm}$ e $302,156 \text{ nm}$, respectivamente.

Tabela 26 - Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Cr em cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS

Parâmetros	428,976 nm	302,156 nm
LD (ng)	0,15	3,39
LQ (ng)	0,44	10,19
Faixa linear de trabalho (ng)	0,4 - 3,0	14 - 70
r	0,9976	0,9984

Fonte: Autor

A exatidão do método foi avaliada utilizando material de referência certificado de solo e testes de adição e recuperação. Não houve diferença significativa entre a concentração de Cr determinada ($134 \pm 13 \text{ mg kg}^{-1}$) e a concentração de referência (130 mg kg^{-1}) ao nível de 95% de confiança (teste *t-Student*). As recuperações variaram de 105 a 115% (Tabela 27), um intervalo considerado aceitável (106). O RSD variou de 0,9 a 6,0%, inferindo-se que o método pode ser considerado preciso. (106)

Tabela 27 - Recuperações (em %) de Cr em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio

Amostra	Adição (mg kg^{-1})	Recuperação
Zeólita	4,66	112,9 (5,2)
	9,33	108,1 (0,5)
Mica	4,66	114,9 (0,9)
	9,33	105,7 (2,1)

Fonte: Autor

Após a otimização e definição de todos os parâmetros de desempenho analítico, esse foi aplicado para determinação de Cr em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto. As concentrações de Cr encontradas variaram de $2,37$ a $21,96 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 28).

Tabela 28 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação ($n=3$) de Cr em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto, empregando DSS HR-CS GF AAS

Sombra de Olho		Blush		Pó Compacto	
Amostra-cor	Cr \pm SD	Amostra-cor	Cr \pm SD	Amostra-cor	Cr \pm SD
5B - rosa choque	7,26 \pm 0,40	18B - rosa	9,72 \pm 0,13	21B - coral	<0,5
5B - adulto Verde	9,64 \pm 0,28	15B - coral	16,3 \pm 1,26	21B - marrom	<0,5
4C - branca	5,11 \pm 10,01	14B - rosa	10,2 \pm 0,03	20B - moral	<0,5
3B - bege	6,36 \pm 0,01	14B - vinho rosado	22,0 \pm 0,52		
4C infantil - verde	8,88 \pm 0,83	17C - vermelho	18,5 \pm 1,33		
4C infantil - roxo	14,4 \pm 0,34	15B a- rosa	6,18 \pm 0,58		
3Ba - verde	3,16 \pm 0,004	15B b- coral	18,7 \pm 1,26		
3Bb - azul	5,14 \pm 0,45	13C - alaranjado	8,38 \pm 0,17		
4C infantil - amarela	8,14 \pm 0,11	13C - rosa	4,74 \pm 0,07		
4C Infantil - alaranjada	2,87 \pm 0,27	12C - rosa claro	15,2 \pm 1,52		
4C Infantil - rosa	18,1 \pm 0,97	12C - rosa escuro	12,7 \pm 1,26		
11C - branca	9,87 \pm 0,049	12C - vermelho claro	15,2 \pm 0,58		
1C – preta	5,41 \pm 0,48	12C - vermelho claro	17,0 \pm 1,92		
9B - vermelho	23,6 \pm 0,65	8B - rosa	6,52 \pm 0,62		
9B - salmão	6,60 \pm 0,29	8B - coral	20,3 \pm 1,67		

* kit de maquiagem contendo amostra de diferentes cores, o número indica diferentes marcas e a letra indica diferente kit de maquiagem. B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China **Fonte:** Autor

Não existem legislações que regulamentem o teor máximo permitido de Cr em cosméticos faciais, apesar do seu potencial risco a saúde humana. Para minimizar o risco de dermatite de contato, alguns estudos sugerem como boas práticas de fabricação, níveis de Cr inferior a 5 mg kg^{-1} . Além disso, tendo em conta indivíduos sensíveis a Cr, o nível não deve exceder 1 mg kg^{-1} , em produtos de consumo (39,72,73). Considerando a importância desses limites para a saúde humana enfatiza-se a necessidade do controle de qualidade de cosméticos faciais uma vez que as concentrações de Cr em amostras de sombra de olho e blush foram superiores a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$.

5.4 Desenvolvimento de método para a determinação de Ni

Devido à concentração de Ni comumente encontrada em cosméticos faciais ser relativamente alta (39,44,108) foi utilizada a linha de absorção atômica do Ni em $341,477 \text{ nm}$ de 21% de sensibilidade relativa.

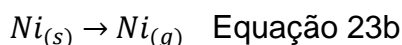
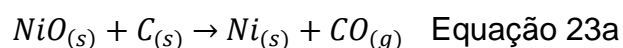
A otimização das condições experimentais utilizando estratégias multivariadas é mais rápida, mais econômica e mais eficaz do que o tradicional "um parâmetro de cada vez". Além disso, a avaliação dos resultados otimizados de forma multivariada torna possível entendimento de certas circunstâncias que não são explicadas pela abordagem tradicional como, por exemplo, quando existem interações entre os parâmetros avaliados (113). Com isso e devido à busca crescente por economia de tempo e custo no desenvolvimento de métodos (12,13,114), optou-se por realizar a otimização multivariada.

A otimização da temperatura de pirólise, atomização e massa da amostra foi feita utilizando o planejamento fatorial do tipo 2^n , sendo n o número de variáveis. As variáveis operaram em dois níveis, alto e baixo e o planejamento experimental para otimização das temperaturas de pirólise, atomização e massa da amostra foram executados conforme descritos na Tabela 7. Os níveis avaliados para a temperatura de atomização foi de $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ e o tempo de atomização foi de 10 s devido o Ni ser um elemento refratário cujo ponto de ebulição é de $2913 \text{ }^\circ\text{C}$ (99). Os valores da absorbância integrada normalizada decorrentes de cada experimento são apresentados na Tabela 29.

Para a avaliação estatística dos efeitos das variáveis estudadas, bem como de suas interações sobre as respostas, foi utilizado o programa computacional *Statgraphics Centurion XVI*. A partir da análise, foram construídos os gráficos de significância dos efeitos, apresentados na Figura 28.

A análise do gráfico de Pareto indica que nenhuma das variáveis avaliadas apresentou efeitos significativos ao nível de confiança de 95%. Embora não tenham apresentado efeitos significativos, foi observada maior resposta e melhor perfil do sinal transiente de absorção atômica para a maior temperatura atomização. Isto ocorre devido o Ni apresentar caráter refratário, cujo precursor atômico é provavelmente o $NiO_{(s)}$, e a entalpia de atomização ser relativamente alta ($428 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$). (99)

Segundo Cathum (115) após aquecimento de uma solução de Ni, este é termicamente decomposto em $NiO_{(s)}$ que é reduzido por carbono para $Ni_{(s)}$, que, em seguida, sublima (Equação 23a e b).



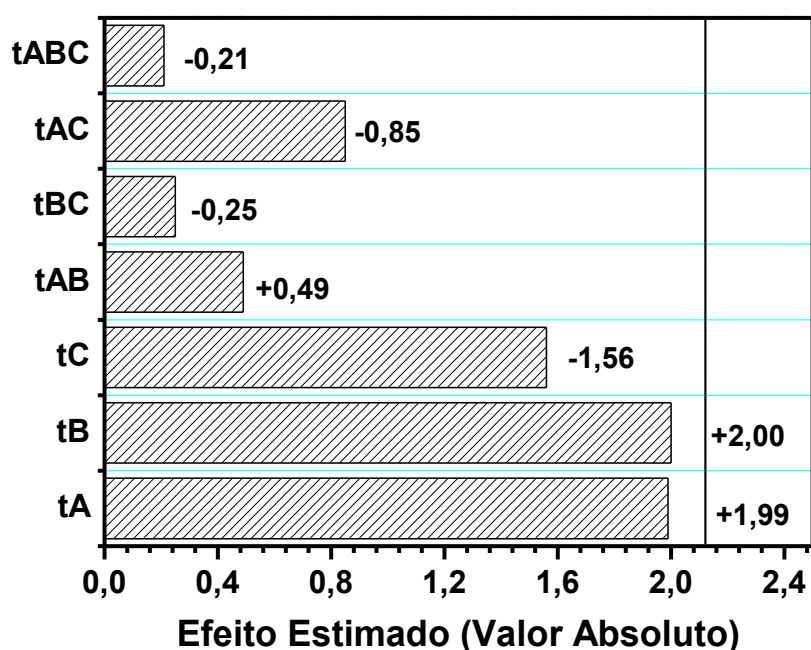
Para a Equação 23a a energia requerida é de $129,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e para a sublimação do Ni são requeridos $430,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. A concordância entre a entalpia determinada experimentalmente e a entalpia de sublimação do Ni puro sugere que átomos de Ni sejam formados pela sublimação do metal reduzido e não pela vaporização do metal puro (375 kJ mol^{-1}) (115). O que justifica a obtenção de melhores perfis em maiores temperaturas de atomização.

Tabela 29 - Respostas do planejamento fatorial 2^3 para otimização do método para a determinação de Ni em cosméticos faciais, empregando DSS HR-CS GF AAS

Experimento	Resposta
	*Absorbância integrada normalizada (s/mg) \pm variância
1	0,2979 \pm 0,0001
2	0,3649 \pm 0,0065
3	0,2608 \pm 0,0010
4	0,2780 \pm 0,0007
5	0,2531 \pm 0,0003
6	0,2984 \pm 0,0009
7	0,2249 \pm 0,0030
8	0,2406 \pm 0,0004

*Média das medidas feitas em triplicata. **Fonte:** Autor

Figura 28 - Gráfico de significância dos efeitos gerado a partir das condições experimentais e respostas do planejamento fatorial 2^3 para a otimização do método para Ni



Fonte: Autor

Temperatura de pirólise no maior nível e massa da amostra no menor nível também proporcionaram maiores respostas, além disso, proporcionaram

melhores perfis do sinal transiente de absorção atômica. Assim as determinações seguintes foram feitas utilizando as condições que proporcionaram a maior resposta, descritas no Experimento 2, temperatura de pirólise de 1600 °C, temperatura de atomização de 2600 °C e massa da amostra de 0,15 a 0,25 mg. O programa de aquecimento otimizado está descrito na Tabela 30.

Após otimizar o programa de aquecimento, estudos foram conduzidos para escolha do método de calibração, através da avaliação do efeito de matriz. Não houve diferença significativa entre as massas características obtidas em meio aquoso ($47,6 \pm 1,32$ pg) e em CRM ($45,5 \pm 5,73$ pg) e entre os coeficientes angulares das curvas analíticas construídas em meio aquoso ($0,0893 \pm 0,045$ s/ng) e em CRM ($0,0830 \pm 0,047$ s/ng), ao nível de 95% de confiança, mostrando que o programa de aquecimento foi eficiente para corrigir efeitos de matriz e a calibração aquosa pode ser utilizada.

Tabela 30 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Ni em cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS

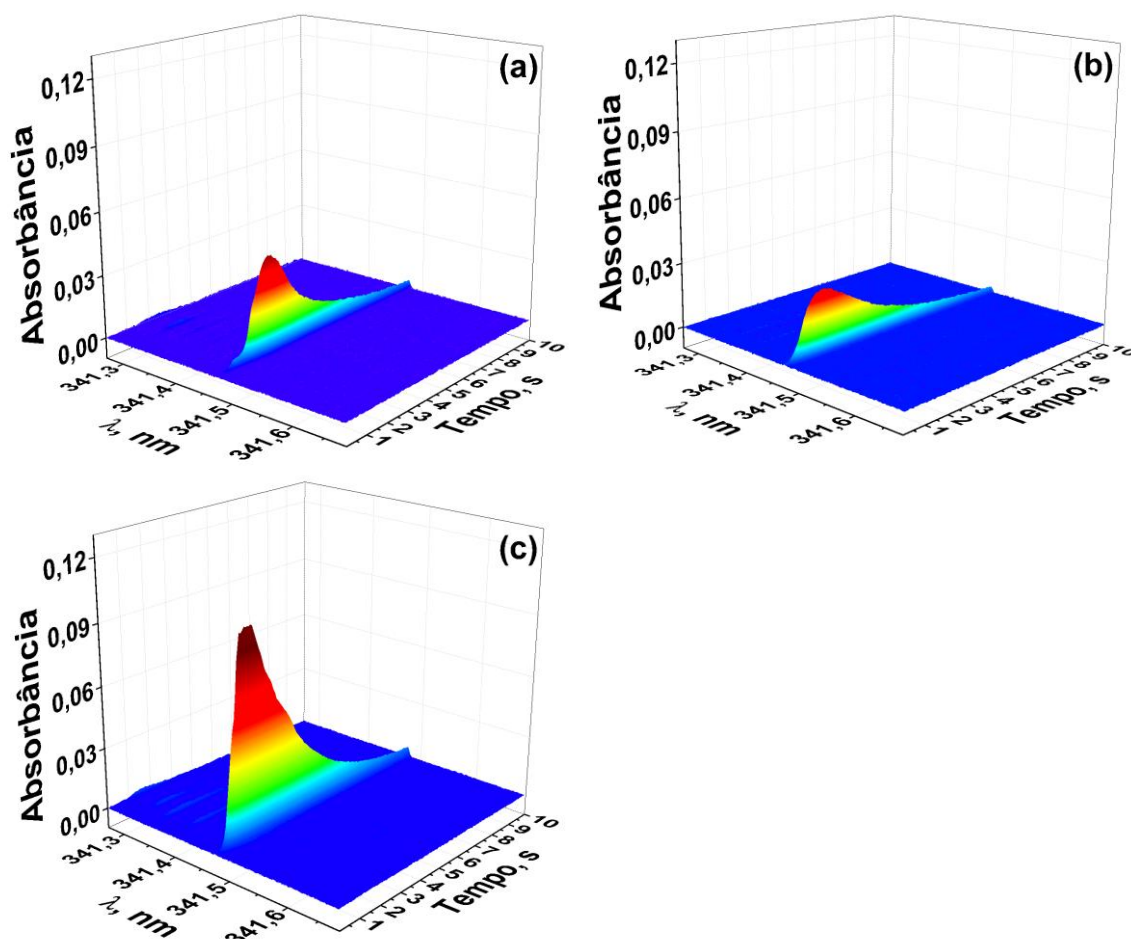
Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo de Permanência (s)	Vazão Argônio (L min ⁻¹)
Secagem 1	110	10	10	2,0
Secagem 2	130	5	10	2,0
Pirólise	1600	50	30	2,0
Auto-zero*	1600	0	5	0
Atomização	2600	2600	10	0
Limpeza	2650	500	5	2,0

*Etapa para garantir que a atomização comece sem a presença do fluxo de argônio.

Fonte: Autor

O perfil do sinal transiente de absorção atômica para o Ni em amostra de sombra de olho, meio aquoso e CRM *Montana soil* II foram similares (Figura 29). Estes perfis sugerem novamente a semelhança entre as matrizes (maquiagem e solo) e mostra a eficiência do programa de aquecimento em eliminar a matriz, uma vez que os perfis em meio das amostras e CRM foram semelhantes ao obtido em meio aquoso.

Figura 29 - Espectro de absorvância resolvido no tempo e no comprimento de onda em amostra de sombra de olho 4 - rosa contendo 1,4 ng Ni **(a)**, solução padrão contendo 0,75 ng Ni **(b)** e CRM *Montana soil II* contendo 4,34 ng Ni **(c)**. Massa de amostra e CRM: ~ 0,20 mg



Fonte: Autor

Tendo otimizado o programa de aquecimento e definido a calibração aquosa, o próximo passo foi avaliar os parâmetros de desempenho analítico. Esses parâmetros estão descritos na Tabela 31. A calibração aquosa na linha de absorção atômica utilizada apresentou coeficiente de correlação linear superior a 0,99, indicando uma boa linearidade (106). O LQ foi inferior a $0,92 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 31 - Parâmetros de desempenho analítico para determinação de Ni em cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS

Parâmetros	
LD (ng)	0,073
LQ (ng)	0,22
Faixa linear de trabalho (ng)	0,5 - 5,0
r	0,9991

Fonte: Autor

A exatidão do método foi avaliada utilizando material de referência certificado de solo e por meio de testes de adição e recuperação em amostras de blush, sombra de olho e mica. Zeólita não foi utilizada devido a elevada concentração de Ni ($9,44 \pm 0,81 \text{ mg kg}^{-1}$). Os níveis de fortificação, as porcentagens de recuperação estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Recuperações (em %) de Ni em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio

Amostra	Fortificação (mg kg^{-1})	Recuperação
Pó 20B - Coral	5,0	105,6 (9,0)
	15,0	83,6 (8,4)
Blush 13C - Rosa	5,0	97,5 (9,1)
	15,0	104,2 (9,4)
Sombra 2C - Lilás	5,0	96,4 (9,3)
	15,0	99,3 (1,9)
Mica	5,0	94,1 (9,5)
	15,0	99,4 (4,0)

*O número representa a marca, B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China.

Fonte: Autor

Como podem ser observadas na Tabela 32, as recuperações variaram de 83 a 106% estando dentro do intervalo aceitável (106). Além disso, não houve diferença significativa aplicando o teste *t Student* a 95 % de confiança,

entre a concentração de Ni determinada no CRM *Montana soil II* ($20,4 \pm 1,32 \text{ mg kg}^{-1}$) e a concentração certificada ($21,7 \pm 0,70 \text{ mg kg}^{-1}$). Com isso o método pode ser considerado exato (106). O RSD variou de 4,0 a 9,5%, indicando a boa precisão do método desenvolvido. (84)

O método então foi aplicado para a determinação de Ni em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto. Como não foi necessário nenhuma preparação da amostra, as amostras foram transferidas diretamente ao forno de grafite. As concentrações variaram $1,36$ a $15,92 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni (Tabela 33).

Tabela 33 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação ($n=3$) de Ni em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto empregando DSS HR-CS GF AAS

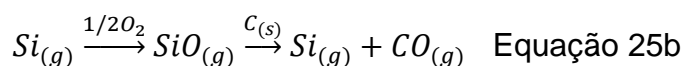
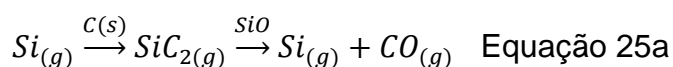
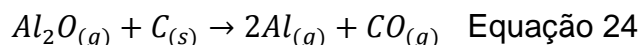
Amostras*	Ni
Zeólita	$9,44 \pm 0,81$
Blush 8C - Vinho rosado	$15,9 \pm 0,50$
Blush 13C - Rosa	$1,36 \pm 0,08$
Blush 15B - Rosa	$9,03 \pm 0,57$
Pó 21B - Coral	$7,54 \pm 0,18$
Pó 21B - Marrom	$12,1 \pm 0,70$
Pó 20B - Coral	$7,38 \pm 0,52$
Sombra de olho 1C - preta	$2,76 \pm 0,01$
Sombra de olho 2C - Lilás	$2,36 \pm 0,06$
Sombra de olho 4C - Rosa	$9,38 \pm 0,87$

*O número representa a marca, B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China.

Fonte: Autor

O Ni não é limitado como impureza em cosméticos por nenhuma das legislações (7,8,10). No entanto, Goh e colaboradores em 1989 (116) relataram casos de eczemas em pacientes que utilizaram sombra de olho contendo $15,9 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni, mostrando com isso a necessidade da regulamentação deste elemento e a fiscalização destes produtos.

O número de experimentos realizados foi em torno de 3,5 vezes menor que o número de testes que são necessários em uma otimização univariada. Assim, os custos com plataformas e tubos de grafite foram minimizados, principalmente se tratando de matriz como a maquiagem que contém em sua composição SiO_2 e Al_2O_3 que reagem fortemente com o grafite deteriorando os tubos (87), como mostrado nas Equações 24, 25a e b. (85)



5.5 Desenvolvimento de método para a determinação de Sb

Para melhor compreensão, os resultados estão separados em tópicos. Primeiramente foi avaliada a correção espectral por LSBC, com diferentes precursores para a geração do espectro de referência de SiO. Em seguida foi feito a otimização das condições experimentais, utilizando o planejamento fatorial 2^3 e, por último, a avaliação dos parâmetros de desempenho analítico, seguida da aplicação do método.

5.5.1 AVALIAÇÃO DA CORREÇÃO DE FUNDO

Espectros de absorção de cosméticos faciais e de CRM *San Joaquim* e *Montana soil* mostraram interferência de fundo estruturado nas linhas avaliadas, essas interferências foram atribuídas a absorção molecular de estruturas rotacionais finas de SiO. Esse tipo de interferência não é corrigido automaticamente em HR-CS AAS, mas essa pode ser realizada após aquisição dos dados. Para esse objetivo um ou mais espectros de referência gerados com o precursor da molécula é medido, armazenado e, em seguida, subtraído

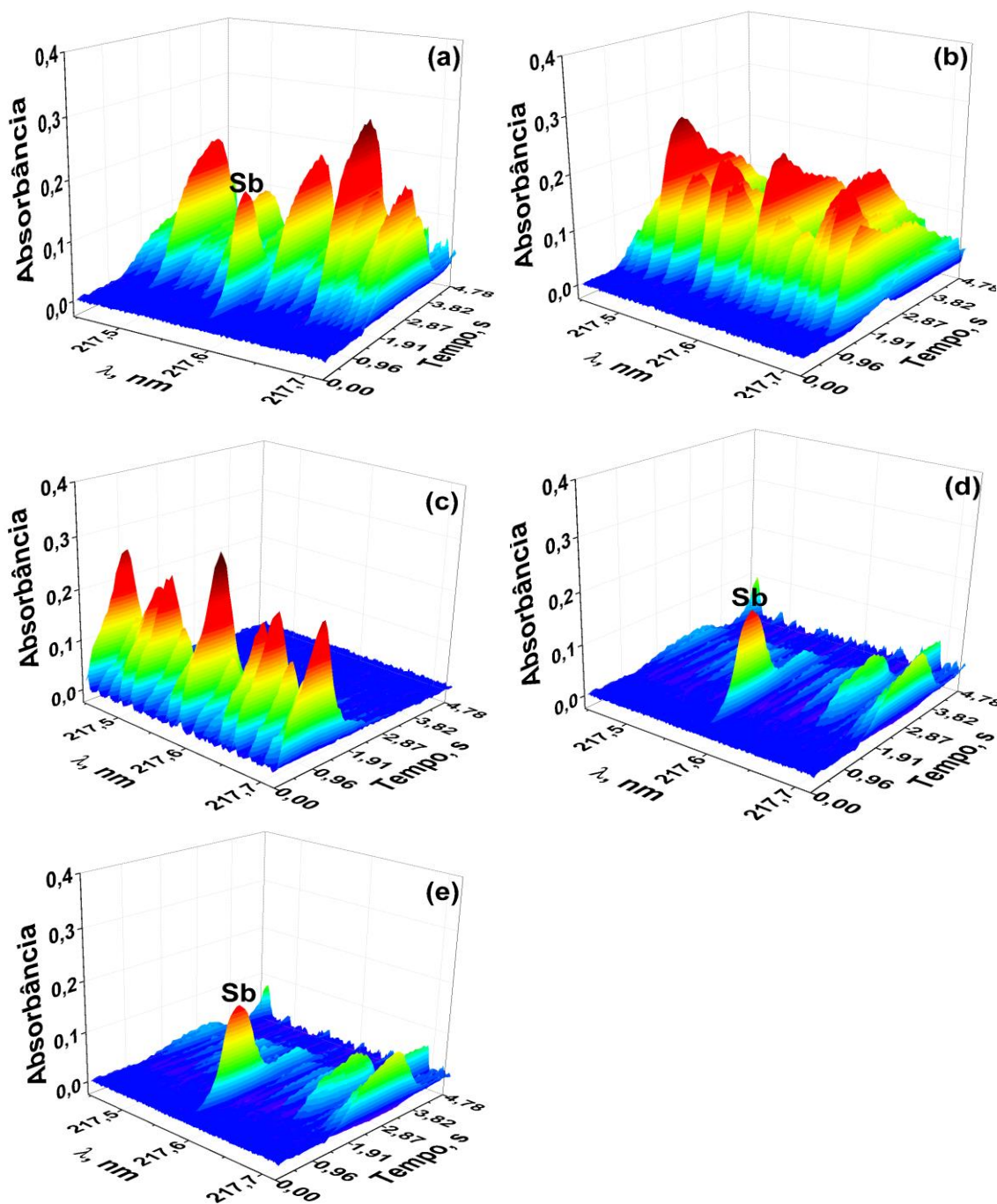
do espectro da amostra, usando LSBC. Uma inspeção visual do espectro corrigido é realizada para decidir sobre a eficiência da correção.

Neste contexto, diferentes precursores foram testados com objetivo de gerar um espectro adequado para correção de fundo da maquiagem. A correção do sinal de absorção de Sb foi necessária para avaliação correta da influência dos fatores no planejamento fatorial.

A primeira tentativa foi aplicar LSBC com o espectro de fundo de referência gerado a partir de $\text{SiO}_{2(s)}$ (25) e a partir do somatório dos espectros de SiO e PO gerados a partir de SiO_2 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, respectivamente. Na Figura 30 é mostrado o espectro em 3 dimensões na janela espectral da linha do Sb 217,5815 nm obtidos com a amostra de sombra de olho sem correção (Figura 30a), com SiO_2 (Figura 30b), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Figura 30b) e com a amostra de sombra de olho após correção por LSBC com os dois modelos de referência avaliados (Figura 30c e d). A inspeção visual mostrou que as estratégias utilizadas não foram bem sucedidas.

Esta correção inadequada provavelmente ocorreu devido ao efeito de matriz que influencia na geração da molécula de SiO, mostrando com isso a importância de avaliar os efeitos de matriz no fundo estruturado. Influência do efeito de matriz na geração do espectro de referência já foi comentada anteriormente por Borges e colaboradores (26) na geração do espectro de referência de NO e PO em amostras de calcário e fertilizante e por Dittert e colaboradores na determinação de SH em amostras geológicas. (27)

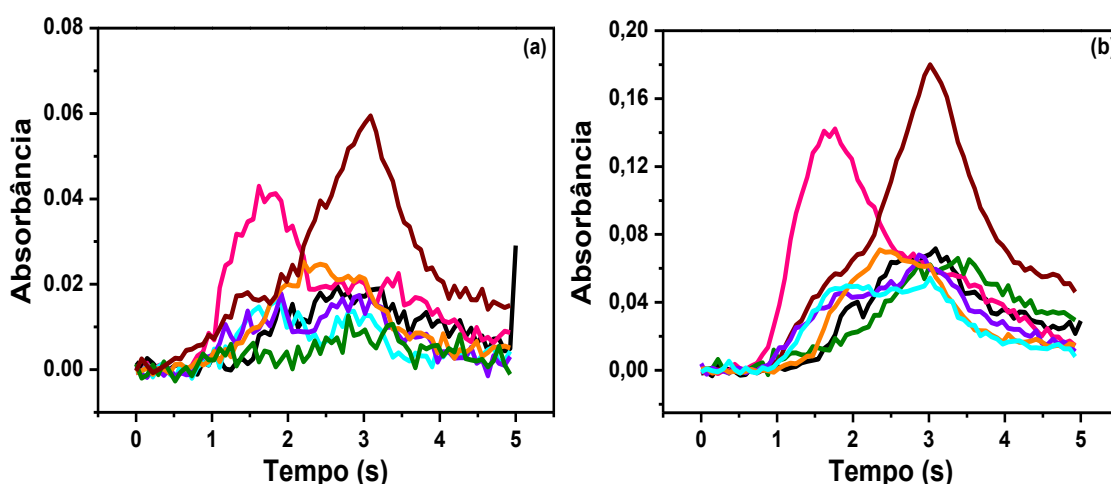
Figura 30 - Espectro de absorvância resolvido no tempo e no comprimento de onda na vizinhança da linha do Sb 217,581 nm em: amostra de sombra de olho 2 - lilás contendo $9,14 \pm 0,91 \text{ mg kg}^{-1}$ Sb sem correção **(a)**, SiO gerado a partir de SiO_2 **(b)**, PO gerado a partir de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ **(c)**, amostra de sombra de olho 2 lilás após correção por LSBC com espectro de referência gerado a partir de SiO_2 **(d)** e amostra de sombra de olho 2 lilás após correção por LSBC com espectro de referência gerado a partir de SiO+PO **(e)**. Massa da amostra: 0,2 – 0,3 mg



Fonte: Autor

Cosméticos faciais como sombra de olho contêm cerca de 5% de TiO_2 e 56 % de mica ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) (37,38). A fim de avaliar a influência da composição da matriz no fundo estruturado SiO , espectros de referência foram gerados a partir de misturas de $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ em diferentes proporções (1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e 1:5 m/m) e de amostras de mica e zeólita. Na Figura 31 é possível visualizar o sinal de absorbância pelo tempo, da molécula de SiO gerada a partir de SiO_2 , amostra de sombra de olho e da mistura de $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$, em diferentes proporções.

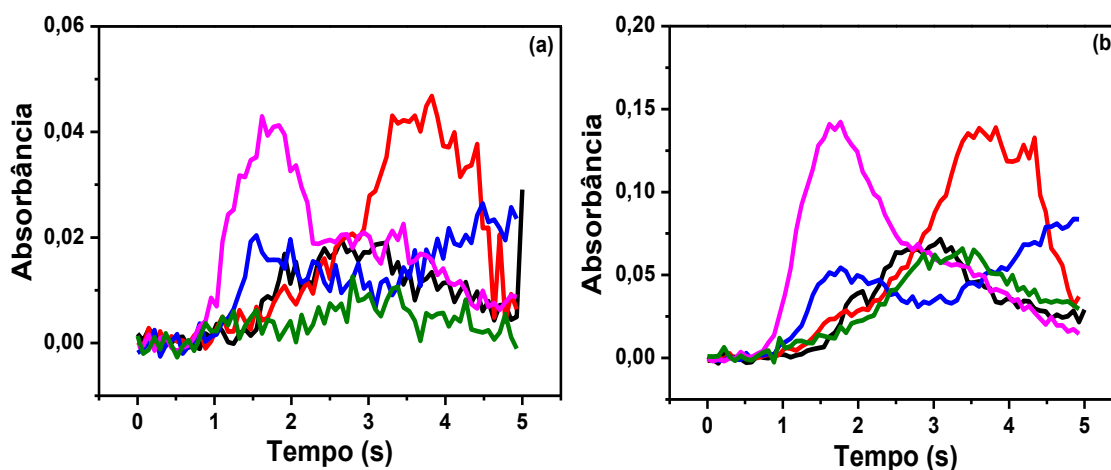
Figura 31 - Espectros de referência (absorbância *versus* tempo) da molécula diatômica SiO , gerados usando diferentes precursores: (-) amostra de sombra de olho ($\text{Sb} < \text{LD}$), (-) SiO_2 e diferentes proporções da mistura $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ (m/m): (-) 1:1, (-) 1:2, (-) 1:3, (-) 1:4 e (-) 1:5. Linha do Sb 217, 581 nm **(a)** e linha ao lado da linha do Sb (217, 564 nm) **(b)**



Fonte: Autor

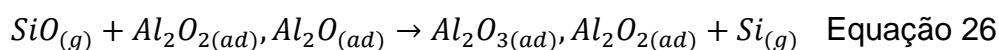
A análise da Figura 31 mostra que o aparecimento de absorbância transiente máxima de $\text{SiO}_{(g)}$ gerada a partir de SiO_2 é mais rápido do que o obtido a partir da amostra. À medida que TiO_2 na mistura aumenta, o tempo no qual é obtido o maior sinal também aumenta e a proporção de $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ 1:3 m/m possibilitou obter o máximo de sinal no mesmo tempo que da amostra. Este atraso na formação de SiO também foi observado quando mica e zeólita foram utilizadas como precursores (Figura 32). Provavelmente o TiO_2 e o Al_2O_3 estão agindo como modificadores químicos atrasando a formação de SiO .

Figura 32 - Espectros de referência (absorbância *versus* tempo) da molécula diatômica SiO, gerados com diferentes precursores: (-) amostra de sombra de olho (Sb < LD), (-) SiO₂, (-) SiO₂:TiO₂ 1:3, (-) mica e (-) zeólita. Linha do Sb 217, 581 nm **(a)** e Linha ao lado da linha do Sb (217, 564 nm) **(b)**



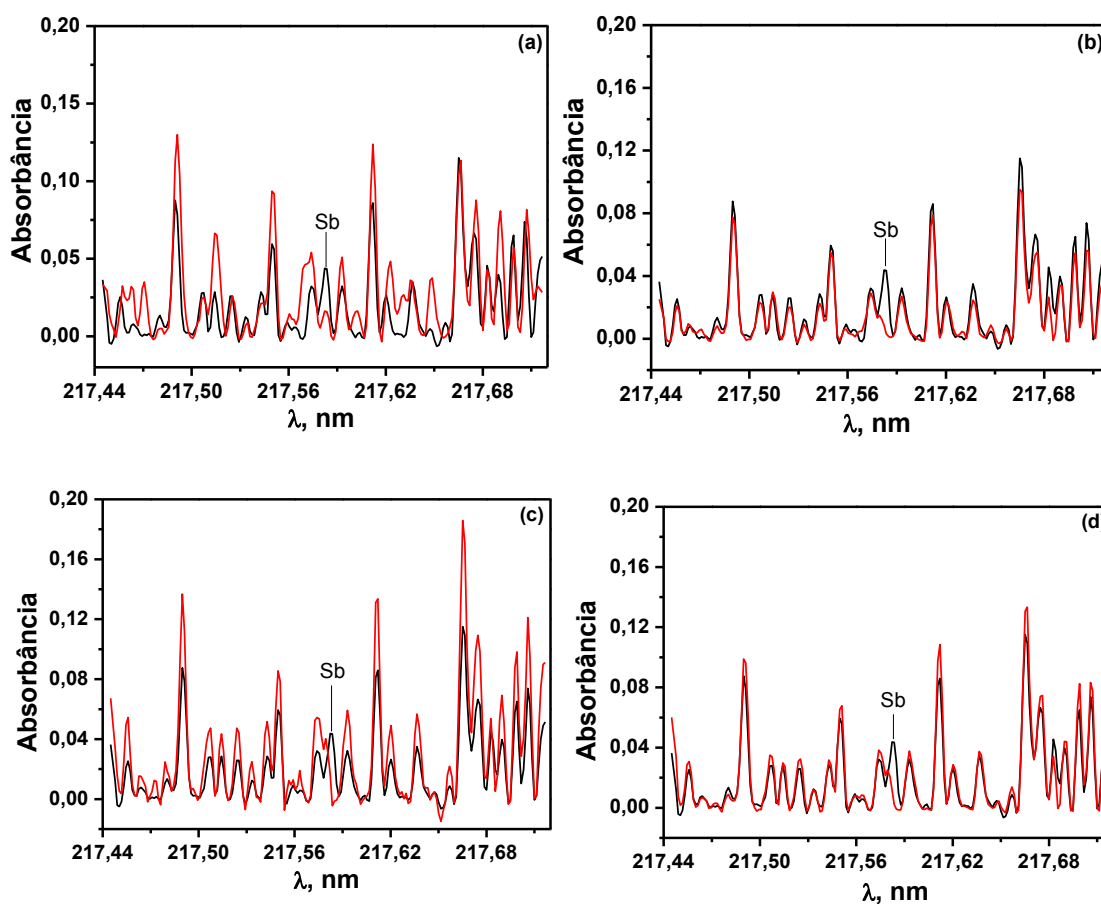
Fonte: Autor

Com base em dados da literatura alguns mecanismos são propostos para justificar a ação do Al₂O₃ como modificador. Primeiramente ocorre a decomposição térmica do Al₂O_{3(s)} antes da decomposição de SiO_{2(s)}, uma vez que são necessários 501,6 e 799,6 ± kJ mol⁻¹ de energia para quebrar a ligação Al-O e Si-O, respectivamente (99). Na decomposição de Al₂O₃ são gerados Al₂O_{2(g)}, Al₂O_(g) e Al_(g) (117) que devido a presença de Mg(NO₃)₂ como modificador são oxidados formando Al₂O_{3(ad)}, Al₂O_{2(ad)} e Al₂O_(ad) (85,117). Acredita-se que quando SiO_(g) é formado, os óxidos de alumínio adsorvidos reduzem o SiO_(g) para gerar Si_(g) (Equação 26). O Si_(g) em seguida pode ser oxidado a SiO_(g) pelo oxigênio, desta forma ocorre um atraso no tempo de formação em relação ao tempo quando SiO₂ é utilizado como precursor. Quando a mistura SiO₂:TiO₂ 1:3 (m/m) é utilizada como precursor, acredita-se que o TiO₂ atua da mesma forma que o Al₂O₃ no atraso da formação da molécula de SiO_(g).



Na Figura 33 é mostrado o perfil da molécula de SiO gerada a partir da amostra em comparação com os perfis da molécula gerada a partir dos precursores SiO₂, mistura SiO₂:TiO₂ (1:3 m/m), mica e zeólita. Como pode ser observado, os perfis dos espectros de SiO correspondentes ao fundo estruturado em amostras de maquiagem são os mesmos que os obtidos a partir dos precursores SiO₂: TiO₂ (1:3 m/m), mica e zeólita (Figura 33 b c e d).

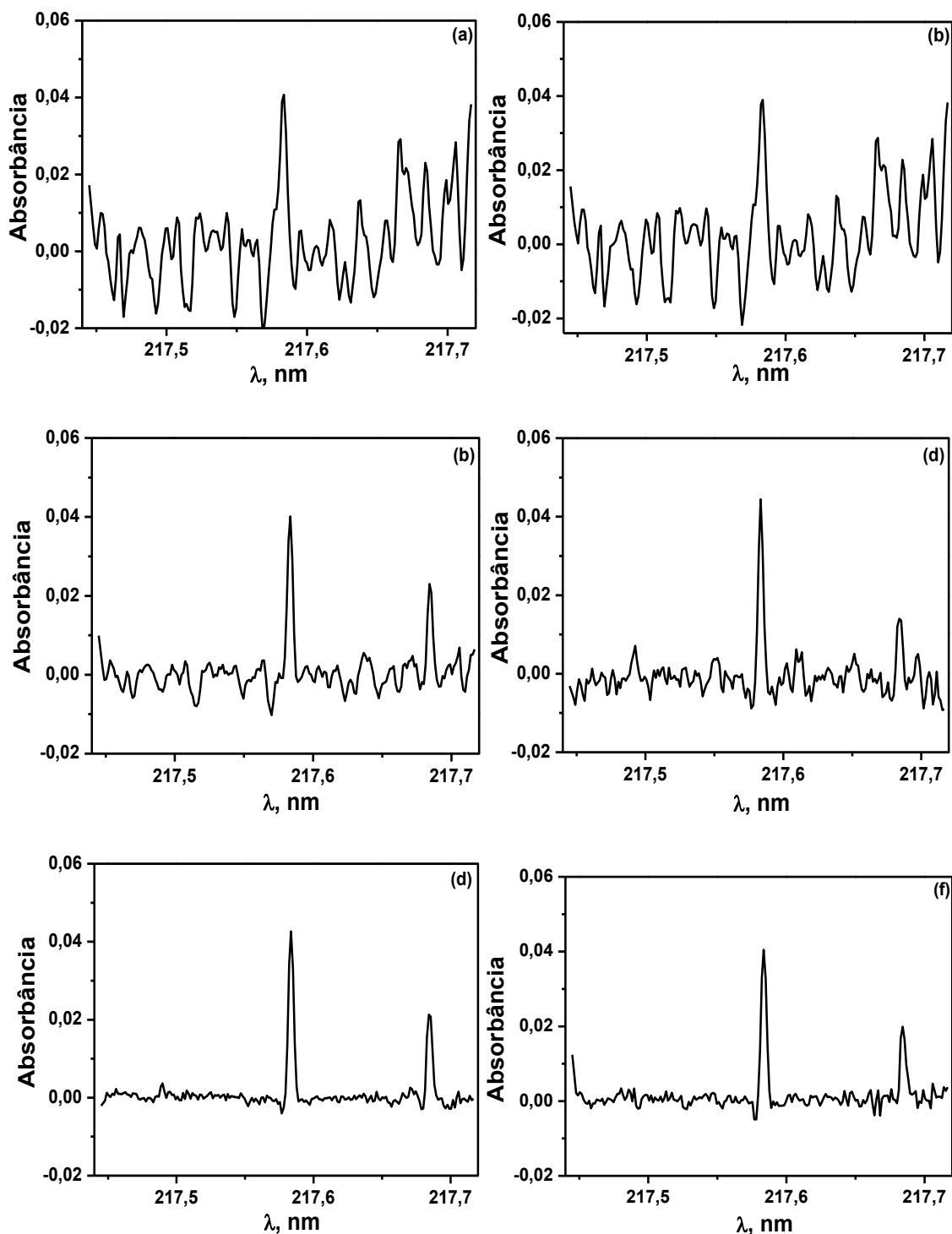
Figura 33 - Espectro de SiO gerado a partir de amostra de sombra de olho 2 - lilás contendo $9,14 \pm 0,91 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Sb}$ (-) e espectro de SiO gerado a partir de diferentes precursores (-): SiO₂ **(a)**, SiO₂:TiO₂1:3 (m/m) **(b)**, mica **(c)** e zeólita **(d)**



Fonte: Autor

Esses resultados são destacados na Figura 34, onde LSBC baseado em diferentes modelos de espectros foi aplicado para a correção de fundo da amostra.

Figura 34 - Espectro de absorção atômica da amostra de sombra de olho 2 – lilás contendo $9,14 \pm 0,91 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Sb}$, após correção por LSBC, com o espectro de referência de SiO_2 gerado a partir de SiO_2 (a), $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ (b) $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ (1:3 m/m) (c), mica (d), zeólita (e) e amostra de sombra de olho ($\text{Sb} < \text{LD}$) (f)



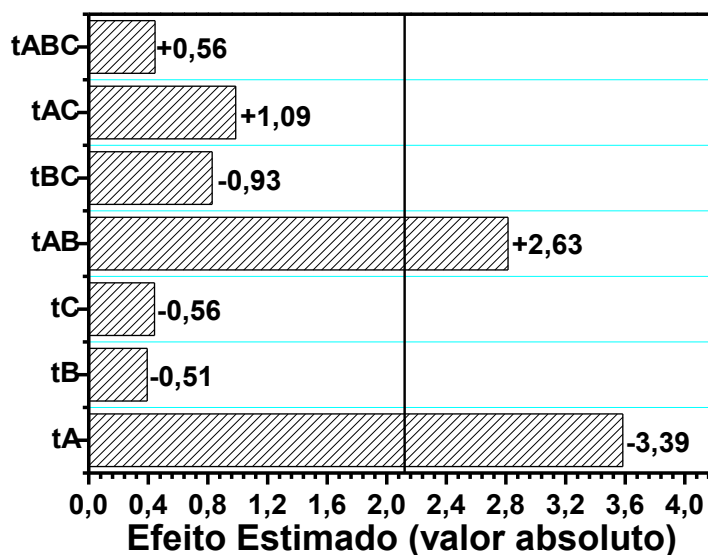
Fonte: Autor

Espectro mais limpo foi observado quando a zeólita foi utilizada como precursor de SiO (Figura 34e), comparável ao obtido quando a própria amostra (Sb < LD) foi utilizada como precursora (Figura 34f). Com isso, este modelo de correção foi utilizado para corrigir os sinais de absorbância obtidos na otimização das temperaturas de pirólise, atomização e massa da amostra. Encontrar uma amostra cuja concentração do analito seja <LD para ser utilizada como precursora é uma tarefa difícil, e nem sempre pode ser alcançada, com isso a avaliação de outros precursores similares a matriz da amostra é mais viável.

5.5.2 OTIMIZAÇÃO DA MASSA DA AMOSTRA, TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E DE ATOMIZAÇÃO

Considerando que a temperatura de pirólise, temperatura de atomização e massa da amostra são os fatores que mais afetam as absorbâncias determinadas por DSS HR-CS GF AAS, esses foram primeiramente avaliados em dois níveis utilizando planejamento fatorial completo 2^3 . Para cada condição do planejamento fatorial a absorbância integrada foi medida, o fundo foi corrigido por LSBC com o espectro de referência gerado com zeólita e, em seguida, a absorbância foi normalizada pela massa da amostra pesada. A partir da condição experimental e suas respectivas respostas (absorbância integrada normalizada) uma análise estatística da influência dos fatores foi realizada e os resultados foram representados como gráfico de significância dos efeitos, mostrado na Figura 35.

Figura 35 - Gráfico de significância dos efeitos gerado a partir das condições experimentais e respostas do planejamento fatorial 2^3 para a otimização do método para Sb. tA: *t - Student* para a temperatura de pirólise, tB: *t - Student* para a temperatura de atomização, tC: *t - Student* para a massa da amostra e tAB, tBC, tAC e tABC: *t - Student* dos efeitos combinados



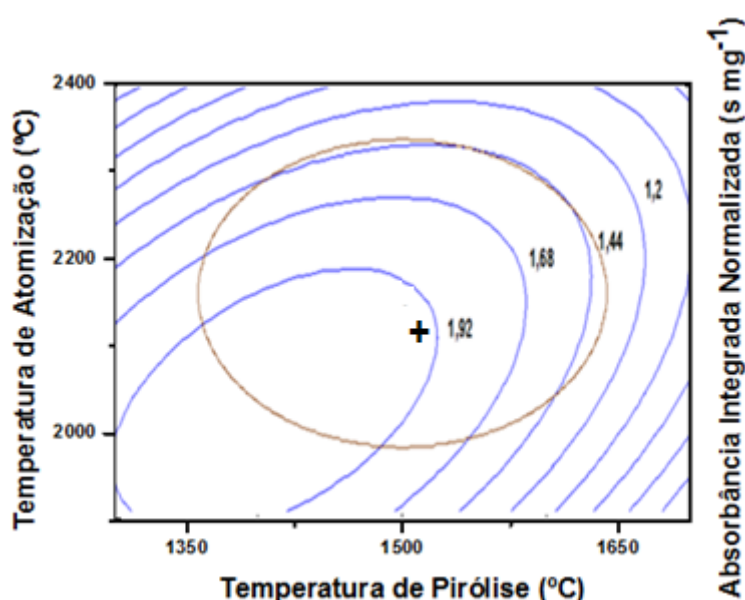
Fonte: Autor

No gráfico de Pareto, fatores cujo valor de *t* é maior que 2,12 (barras transpõe a linha vertical) causam efeitos significativos nas respostas a um nível de 95% de confiança. Como pode ser observado o efeito da temperatura de pirólise (tA) e o efeito combinado da temperatura de pirólise e atomização (tAB) são fatores significativos para as respostas avaliadas. O sinal negativo de tA significa que a diminuição da temperatura de pirolise há um aumento na resposta observada. O efeito positivo entre a interação da temperatura de pirólise e atomização (tAB) indica que esses fatores são dependentes um do outro e devem ser otimizados juntos.

Considerando os resultados acima, um novo planejamento experimental foi feito para encontrar a melhor combinação entre a temperatura de pirólise e atomização. Para esse objetivo um planejamento composto central foi utilizado (Tabela 9). Neste novo experimento o intervalo de massa foi fixado de 0,15 a 0,25 mg.

Na Figura 36 é mostrado um gráfico de superfície de contorno sobreposto, resultante da análise conjunta dos fatores em diferentes combinações dos níveis e respectiva absorção integrada normalizada após correção do fundo por LSBC com o espectro de referência gerado com zeólita. A região circulada em marrom corresponde à faixa onde a combinação de temperaturas de pirólise e atomizações geraram maior resposta.

Figura 36 - Gráfico de contorno sobreposto obtido por meio do planejamento composto central para otimização das condições experimentais para a determinação de Sb em cosméticos faciais, empregando DSS HR-CS GF AAS



Fonte: Adaptado de *Statgraphcs Centurion XVI*, versão 16.1.15

A maior resposta é obtida no lugar marcado com o símbolo "+". Portanto, a condição ideal para a determinação de Sb em amostras de cosméticos faciais é usando a temperatura de pirólise de 1500 °C e de atomização de 2100 °C. O programa de aquecimento completo para a determinação de Sb em amostras de sombra, blush e pó compacto é descrito no Tabela 34.

Na otimização univariada, os fatores são avaliados individualmente e independentemente. No planejamento fatorial é possível realizar o estudo simultâneo de vários fatores e assim obter uma redução do número de ensaios, sem prejudicar a qualidade das informações. Para este estudo, o número de

ensaios realizados foi em torno de duas vezes menor que o número de testes que são necessários em uma otimização univariada. Assim, os custos e o tempo gasto em medidas são minimizados contribuindo para a química analítica verde.

Tabela 34 - Programa de aquecimento otimizado para a determinação de Sb em amostras de cosméticos faciais empregando DSS HR-CS GF AAS

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo de Permanência (s)	Vazão de Argônio (L min ⁻¹)
Secagem1	110	10	10	2,0
Secagem 2	130	5	10	2,0
Pirólise	1500	50	30	2,0
Auto-zero*	1500	0	5	0
Atomização	2100	2100	5	0
Limpeza	2650	500	5	2,0

*Etapa para garantir que a atomização comece sem a presença do fluxo de argônio.

5.5.3 MÉTODO ANALÍTICO: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

Para avaliar o efeito de matriz, massas características obtidas em meio aquoso e em CRM *Montana soil II* e coeficientes angulares das curvas analíticas construídas nos dois meios foram comparadas. Para este estudo foi utilizada a linha do Sb 231,147 nm de 34% de sensibilidade relativa, devido à elevada concentração de Sb ($23,8 \pm 1,4 \text{ mg kg}^{-1} \text{ Sb}$) no CRM. Essa linha também apresentava interferência de moléculas de SiO e as absorvâncias integradas foram consideradas após a correção de fundo por LSBC, utilizando o espectro de referência gerado com zeólita. Não houve diferenças significativas entre as massas características obtidas em meio aquoso ($30,9 \pm 1,9 \text{ pg}$) e no CRM ($29,9 \pm 3,8 \text{ pg}$) e entre os coeficientes angulares das curvas analíticas construídas em meio aquoso ($0,1440 \pm 0,0020 \text{ s ng}^{-1}$) e meio de CRM ($0,1503 \pm 0,0044 \text{ s ng}^{-1}$), ao nível de 95% de confiança (teste - *t* pareado). Assim, foi confirmada a eficiência do programa de aquecimento em eliminar a matriz e viabilizar o uso de padrões de calibração aquosos.

Os parâmetros de desempenho analítico do método proposto para a determinação de Sb utilizando a linha de absorção em 217,581 nm foram: faixa linear de trabalho variou de 0,50 a 2,25 ng Sb, coeficiente de correlação linear de 0,9995, LD representado em termos de concentração (dividido pela maior massa de amostra utilizada) foi de 0,076 mg kg⁻¹ e LQ de 0,26 mg kg⁻¹. Na linha 231,147 nm os parâmetros foram: faixa linear de trabalho variou de 0,00 – 5,0 ng Sb, coeficiente de correlação linear de 0,9998, LD representado em termos de concentração foi de 0,32 mg kg⁻¹ e LQ de 0,96 mg kg⁻¹.

Para avaliar a influência da correção com diferentes precursores na exatidão do método foi feito teste de adição e recuperação com amostra de sombra de olho e análise dos CRMs *San Joaquim* e *Montana soil*. Também foram avaliadas como precursores a mistura SiO₂:Al₂O₃ na proporção da mica (1:1,17 m/m) e da zeólita (5:1 m/m). Recuperações foram obtidas sem correção e após a correção de fundo por LSBC utilizando diferentes modelos de fundo gerados a partir de SiO₂, mistura SiO₂:TiO₂ (1:3, m/m), mica, zeólita, SiO₂:Al₂O₃ (1:1,17 e 1:5 m/m), amostra de sombra de olho (Sb <LD) e SiO + PO (Tabela 35).

Tabela 35 - Recuperação (%) ± SD de Sb em amostra de sombra de olho fortificada (6,0 mg kg⁻¹ Sb) e CRMs *San Joaquim* e *Montana soil* II, sem e com correção de fundo por LSBC com diferentes precursores

Precursores	Recuperação ± SD		
	217,582 nm		231,147 nm
	Sombra de olho	<i>San Joaquim</i>	<i>Montana soil</i> II
Sem LSBC	154,7 ± 9,4	144,4 ± 12,3	162,2 ± 5,5
SiO ₂	127,8 ± 8,4	115,4 ± 4,8	90,1 ± 6,3
SiO+PO	98,7 ± 1,0	110,4 ± 2,4	100,6 ± 6,7
SiO ₂ :TiO ₂ 1:3 (m/m)	107,8 ± 0,3	98,5 ± 8,1	86,0 ± 1,4
Mica	111,3 ± 7,4	95,0 ± 7,3	101,9 ± 7,4
zeólita	112,4 ± 6,1	100,4 ± 3,0	97,3 ± 3,3
Sombra de olho	96,7 ± 2,9	94,5 ± 5,6	111,3 ± 9,6
SiO ₂ :Al ₂ O ₃ 1:1,17 (m/m)	127,7 ± 6,8	118,1 ± 3,0	90,2 ± 7,1
SiO ₂ : Al ₂ O ₃ 5:1 (m/m)	107,1 ± 5,5	100,8 ± 4,9	100,5 ± 8,6

Fonte: Autor

Como pode ser observado na Tabela 34, recuperações obtidas quando a mistura $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ 1:3 (m/m), mica, zeólita e sombra de olho foram utilizadas como precursores, estavam dentro do intervalo aceitável. Embora recuperações aceitáveis foram obtidas pelo emprego dos espectros de referência gerados a partir de SiO_2 (CRMs) e de $\text{SiO}+\text{PO}$ (amostra e CRMs), essas são obtidas devido a uma sobrecorreção do sinal analítico, como pode ser observado nas Figuras 34 a e b. Este mesmo comportamento foi observado nas correções da amostra e dos CRMs com a mistura $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ na proporção 1:1,17 e 1:5 m/m, nas duas linhas do Sb avaliadas. Com isso, o modelo gerado com a zeólita foi utilizado para correções subsequentes.

Após a escolha do melhor precursor, testes de adição e recuperação foram feitos em dois níveis de fortificação em amostras de blush, sombra de olho, mica e zeólita. Como mostrado na Tabela 36 as recuperações variaram de 82,5 a 107,8% estando dentro do intervalo aceitável (106) e o RSD variou de 0,5 a 7,1%, com isso, o método pode ser considerado exato e preciso (84).

Tabela 36 - Recuperações (em %) de Sb em diferentes amostras fortificadas. Números entre parênteses representam o RSD médio.

Amostras*	Fortificação (mg kg ⁻¹)	Recuperação
Pó compacto 21B - Coral	6,25	82,5 (3,3)
	8,75	90,1 (4,5)
Blush 2C - Rosa	6,25	91,4 (4,9)
	8,75	86,7 (5,9)
Sombra de olho 4C - Lilás	6,25	107,8 (4,5)
	8,75	91,8 (4,2)
Mica	6,25	94,1 (0,5)
	8,75	97,6 (6,6)
Zeólita	6,25	89,8 (2,7)
	8,75	91,6 (7,1)

*O número representa a marca, B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China **Fonte:**
Autor

Após a definição do desempenho do método, esse foi aplicado para a determinação de Sb em um conjunto de amostras comerciais de sombra de olho, blush e pó compacto. As concentrações de Sb foram menores que o LD em dez das treze amostras analisadas. O Sb determinado em duas amostras de blush e uma amostra de sombra de olho é mostrado na Tabela 37. De acordo com a legislação da Alemanha (7) e do Canadá (8), somente duas amostras de blush a partir do conjunto selecionado apresentaram concentrações de Sb acima do nível recomendado.

Tabela 37 - Resultados (mg kg^{-1}) expressos como média \pm SD da determinação ($n=3$) de Sb em amostras de sombra de olho, blush e pó compacto, empregando DSS HR-CS GF AAS

Amostras*	Sb
Blush 4C - laranja	$12,7 \pm 0,16$
Blush 4C - rosa	$14,5 \pm 1,21$
Sombra de olho 2C - lilás	$9,14 \pm 0,91$
Pó compacto 21B - coral	$<0,32$
Blush 2C - rosa	$<0,32$
Sombra de olho 4C - lilás	$<0,32$
Blush 8B - vinho rosado	$<0,32$
Blush 13C - rosa	$<0,32$
Blush 15B - rosa	$<0,32$
Pó 21B - coral	$<0,32$
Pó 21B - marrom	$<0,32$
Pó 20B - coral	$<0,32$
Sombra 1C - preta	$<0,32$

*O número representa as marcas, B – fabricado no Brasil e C- fabricado na China

Fonte: Autor

6 CONCLUSÕES

O algoritmo LSBC é uma ferramenta valiosa para a correção de fundo na técnica HR CS GF AAS, desde que precursores apropriados sejam utilizados

para gerar espectros de referência. A determinação precisa de Sb nas amostras foi possível usando precursores contendo óxidos de alumínio ou titânio, que funcionaram como modificadores químicos, retardando os sinais de absorbância de SiO observados nas amostras.

Na janela espectral do Pb (283,148 – 283,462 nm) a matriz não influenciou na correção, de forma que a molécula de SiO gerada a partir da amostra e da substância pura SiO₂ tiveram o mesmo perfil, provavelmente devido a baixa probabilidade de transição do SiO nesta região e consequente baixa intensidade.

O uso do planejamento multivariado para a otimização das temperaturas de pirólise, atomização e massa da amostra mostrou ser adequado e apresentou vantagens como redução do tempo, custos, bem como a possibilidade de avaliar a interação entre as variáveis, impossibilitada na otimização univariada.

Os métodos desenvolvidos são alternativas simples e rápidas para a determinação de metais em maquiagens, uma vez que a geração de resíduos é mínima e o tempo gasto entre colocar a amostra na plataforma, pesar e analisar foi de apenas 4 min. A possibilidade do uso da calibração aquosa torna os métodos bem atraentes, considerando a dificuldade de outras técnicas envolvidas em análise direta de sólidos como LIBS e XRF, no que se refere a disponibilidade de padrões sólidos adequados para calibração em análises quantitativas.

As concentrações de Pb determinadas em algumas amostras estavam acima do máximo recomendado pelas legislações. Das amostras avaliadas a concentração de Cd estava abaixo do limite recomendado. Apesar das legislações não estabelecerem limites para Cr e Ni, as concentrações encontradas nas amostras estavam acima do máximo recomendado como boa prática de fabricação, e apenas duas amostras continham teor de Sb acima do máximo permitido pela legislação do Canadá. A determinação desses elementos em cosméticos faciais é necessária visando à segurança do consumidor, tendo em vista os riscos que esses apresentam a saúde humana.

REFERÊNCIAS

- 1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do setor de HPPC**. São Paulo, 2015. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/2015-PANORAMA-DO-SETOR-PORTUGU%C3%8AS-11ago2015.pdf>>. Acesso em: 28 maio. 2016.
- 2 BOCCA, B. et al. Toxic metals contained in cosmetics: a status report. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 68, n. 3, p. 447-467, 2014.
- 3 ANTIGNAC, E. et al. Safety of botanical ingredients in personal care products/cosmetics. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 2, p. 324-341, 2011.
- 4 IWEGBUE, C. M. A. Evaluation of metals exposure from some popular brands of underarm cosmetics in Nigeria. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 72, n. 3, p. 630-638, 2015.
- 5 BOROWSKA, S.; BRZÓSKA, M. M. Metals in cosmetics: implications for human health. **Journal of Applied Toxicology**, v. 35, n. 6, p. 551-572, 2015.
- 6 MURUBE, J. Ocular cosmetics in ancient times. **Ocular Surface**, v. 11, n. 1, p. 2-7, 2013.
- 7 BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG. **Kosmetische mittel**: BfR empfiehlt schwermetallgehalte über reinheitsanforderungen der ausgangsstoffe zu regeln. 2006. Stellungnahme Nr. 025/2006. Disponível em: <http://www.bfr.bund.de/cm/343/kosmetische_mittel_bfr_empfiehl_t_schwermetallgehalte_ueber.pdf>. Acesso em: 03 dez. 2012.
- 8 HEALTH CANADA. **Guidance on heavy metal impurities in cosmetics**. Ottawa, 2012. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy_metals-metaux_lourds/index-eng.php>. Acesso em: 03 dez. 2012.
- 9 U. S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Federal food, drug, and cosmetic act (FD&C Act)**. Silver Spring. Disponível em: <<http://www.fda.gov/regulatoryinformation/legislation/federalfooddrugandcosmeticActFDCA/default>>. Acesso em: 03 dez. 2012.
- 10 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000**. Adota a definição de produtos cosméticos e estabelece normas e procedimentos para registro de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. 2000. 5 p.

- 11 GLOBO COMUNICAÇÃO E PARTICIPAÇÕES. Jornal Nacional. **Cosméticos piratas podem fazer mal à saúde, alertam especialistas**. Rio de Janeiro, 16 jan. 2016. Disponível em: <<http://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2016/01/cosmeticos-piratas-podem-fazer-mal-saude-alertam-especialistas.html>>. Acesso em: 28 maio 2016.
- 12 ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green chemistry: principles and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301-312, 2010.
- 13 ARMENTA, S.; GUARDIA, M. de la. Direct analysis of samples. In: GUARDIA, M. de la; GARRIGUES, S. (Ed.). **Handbook of green analytical chemistry**. Chichester; Hoboken: John Wiley, 2012. Chap 6, p. 85-98.
- 14 LENARDÃO, E. J. et al. "Green chemistry" - os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.
- 15 WELZ, B. et al. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry - an analytical and diagnostic tool for trace analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 873-883, 2007.
- 16 WELZ, B. et al. High-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry-a review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 5, p. 327-354, 2010.
- 17 BECKER-ROSS, H. et al. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: a historical perspective. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 9, p. 1015-1030, 2006.
- 18 WELZ, B. et al. **High-resolution continuum source AAS**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 282 p.
- 19 RESANO, M. et al. Solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry to monitor the biodistribution of gold nanoparticles in mice tissue after intravenous administration. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 12, p. 1864-1873, 2010.
- 20 RESANO, M. et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of boron in plant tissues. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, p. 214-222, 2010.
- 21 RESANO, M. et al. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 321-327, 2011.
- 22 BORGES, D. L. G. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 1, n. 18, p. 58-67, 2005.

23 LEMAIRE, R. et al. Determination of lead in lipstick by direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: comparison of two digestion methods. **Analytical Letters**, v. 46, n. 14, p. 2265-2278, 2013.

24 GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Investigation of lead contents in lipsticks by solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 65, n. 1, p. 34-37, 2013.

25 ARAUJO, R. G. O. et al. Correction of structured molecular background by means of high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry-determination of antimony in sediment reference materials using direct solid sampling. **Talanta**, v. 80, n. 2, p. 846-852, 2009.

26 BORGES, A. R. et al. Investigation of spectral interferences in the determination of lead in fertilizers and limestone samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 101, p. 213-219, 2014.

27 DITTERT, I. M. et al. Determination of silver in geological samples using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Microchimica Acta**, v. 167, n. 1, p. 21-26, 2009.

28 HARDY, A. D. et al. Egyptian eye cosmetics ("Kohls"): past and present. In: CREAGH, D.; BRADLEY, D. (Ed.). **Physical techniques in the study of art, archaeology and cultural heritage**. Amsterdam: Elsevier, 2006. v. 1, Chap. 5, p. 173-203.

29 ZAKARI, I. Y. et al. Radiological and toxic risk assessment of Nigerian Kohl as cosmetic compared with imported Kohl cosmetics. **Research Journal of Applied Sciences: Engineering and Technology**. v. 7, n. 14, p. 2970-2975, 2014.

30 U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Kohl, Kajal, Al-Kahal, or Surma: by any name, a source of lead poisoning**. Silver Spring, 2006. Disponível em: <<http://www.fda.gov/cosmetics/productsingredients/products/ucm137250.htm>>. Acesso em: 04 abr. 2016.

31 EUROPEAN UNION. Council Directive of 27 July 1976 on the approximation of the laws of the member states relating to cosmetic products (76/768/EEC). **Official Journal of the European Communities**, 27 Sept. 1976. L 262, p. 169. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31976L0768&from=EN>>. Acesso em: 04 abr. 2016.

32 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Higiene pessoal, perfumaria e cosméticos**. São Paulo. 38 slides. Disponível em: <<http://extrair.com.br/site/index.php/trabalhos-cientificos?download=10:estudos-sobre-o-mercado-de-cosmeticos-anvisa-2010>>. Acesso em: 05 maio 2016.

33 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Setor brasileiro de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos sofre queda real de 8% em 2015**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/2016/04/setor-brasileiro-de-higiene-pessoal-perfumaria-e-cosmeticos-sofre-queda-real-de-8-em-2015/>>. Acesso em: 05 maio 2016.

34 CHIARI, B. G. et al. Estudo da segurança de cosméticos: presente e futuro. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 33, n. 3, p. 323-330, 2012.

35 MALIK, A.; CLAOUÉ, C. Transport and interaction of cosmetic product material within the ocular surface: beauty and the beastly symptoms of toxic tears. **Contact Lens and Anterior Eye**, v. 35, n. 6, p. 247-259, 2012.

36 DRAELOS, Z. O. E. D. Special considerations in eye cosmetics. **Clinics in Dermatology**, v. 19, p. 424-430, 2001.

37 MAKING COSMETICS. **Pressed powder eye shadow "nude glitter"**. Renton. Disponível em: <<http://www.makingcosmetics.com/recipes/46-Pressed-Powder-Eye-Shadow-Nude-Glitter.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2016.

38 LOPES, C. A. M. **Cosmética decorativa: caracterização e aspectos tecnológicos**. 2010. 85 f. Monografia (Licenciatura em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2010.

39 VOLPE, M. G. et al. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. **Microchemical Journal**, v. 101, p. 65-69, 2012.

40 PICCININI, P.; PIECHA, M.; TORRENT, S. F. European survey on the content of lead in lip products. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 76, p. 225-233, 2013.

41 AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S.; SHINWARI, N. Assessment of lead in cosmetic products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 54, n. 2, p. 105-113, 2009.

42 SOARES, A. R.; NASCENTES, C. C. Development of a simple method for the determination of lead in lipstick using alkaline solubilization and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 105, p. 272-277, 2013.

- 43 HEPP, N. M.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. Determination of total lead in lipstick: development and validation of a microwave-assisted digestion, inductively coupled plasma-mass spectrometric method. **Journal of Cosmetic Science**, v. 60, n. 4, p. 405-414, 2009.
- 44 HEPP, N. M. et al. Survey of cosmetics for arsenic, cadmium, chromium, cobalt, lead, mercury, and nickel content. **Journal of Cosmetic Science**, v. 65, n. 3, p. 125-145, 2014.
- 45 SAINIO, E. L. et al. Metals and arsenic in eye shadows. **Contact Dermatitis**, v. 42, n. 1, p. 5-10, 2000.
- 46 BESECKER, K. D.; RHOADES, C. B.; JONES, B. T. A simple closed-vessel nitric acid digestion method for cosmetic samples. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, n. 2, p. 48-54, 1998.
- 47 ATZ, V. L.; POZEBON, D. Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) methodology for trace element determination in eye shadow and lipstick. **Atomic Spectroscopy**, v. 30, n. 3, p. 82-91, 2009.
- 48 ZAKARIA, A.; HO, Y. B. Heavy metals contamination in lipsticks and their associated health risks to lipstick consumers. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 73, n. 1, p. 191-195, 2015.
- 49 FILON, A. et al. Skin absorption of inorganic lead (PbO) and the effect of skin cleansers. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, v. 48, n. 7, p. 692-699, 2006.
- 50 STAUBER, J. L. et al. Percutaneous absorption of inorganic lead compounds. **Science of the Total Environment**, v. 145, n. 1/2, p. 55-70, 1994.
- 51 AL-SALEH, I. et al. Determinants of blood lead levels in Saudi Arabian schoolgirls. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, v. 5, n. 2, p. 107-114, 1999.
- 52 SATARUG, S.; HASWELL-ELKINS, M. R.; MOORE, M. R. Safe levels of cadmium intake to prevent renal toxicity in human subjects. **The British Journal of Nutrition**, v. 84, n. 6, p. 791-802, 2000.
- 53 LAVILLA, I. et al. Ultrasound-assisted emulsification of cosmetic samples prior to elemental analysis by different atomic spectrometric techniques. **Talanta**, v. 80, n. 1, p. 109-116, 2009.
- 54 U. S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Agency for toxic substances and disease registry. **Toxicological profile for chromium**. Atlanta, 2012. Disponível em: <[tp://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf)>. Acesso em: 04 maio 2014.

- 55 WESTER, R. C. et al. In vitro percutaneous absorption of cadmium from water and soil into human skin. **Toxicological Sciences**, v. 19, n. 1, p. 1-5, 1992.
- 56 GEBEL, T. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. **Chemico-Biological Interactions**, v. 107, n. 3, p. 131-144, 1997.
- 57 DE BOECK, M.; KIRSCH-VOLDERS, M.; LISON, D. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity. **Mutation Research: Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 533, n. 1/2, p. 135-152, 2003.
- 58 TOBERGTE, D. R.; CURTIS, S. Toxicological profile for antimony. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 9, p. 1689-1699, 2013.
- 59 BRANDÃO, M. H. T.; GONTIJO, B. Contact sensitivity to metals (chromium, cobalt and nickel) in childhood. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 87, n. 2, p. 269-276, 2012.
- 60 KANERVA, L. Incidence rates of occupational allergic contact dermatitis caused by metals. **American Journal of Contact Dermatitis**, v. 11, n. 3, p. 155-160, 2000.
- 61 THYSSEN, J. P.; MENNE, T. Metal allergies: a review on exposures, penetration, genetics, prevalence, and clinical implications. **Chemical Research in Toxicology**, v. 23, n. 2, p. 309-318, 2010.
- 62 DUARTE, I. et al. Metal contact dermatitis: prevalence of sensitization to nickel, cobalt and chromium. **Anais Brasileiro de Dermatologia**, v. 80, n. 2, p. 137-142, 2005.
- 63 PIELA, Z.; KIEC-SWIERCZYNSKA, M. Skin reactivity in subjects sensitive to different concentrations of nickel, chromium and cobalt. **Medycyna Pracy**, v. 49, p. 457-463, 1998.
- 64 JÄGER, C.; JAPPE, U. Manifestation einer nickelallergie als kontaktdermatitis auf permanent-make-up. **Journal der Deutschen Dermatologischen Gesellschaft**, v. 3, n. 7, p. 527-529, 2005.
- 65 ADAMS, R. M.; MAIBACH, H. I. A five-year study of cosmetic reactions. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 13, n. 6, p. 1062-1069, 1985.
- 66 GONZÁLEZ-MUÑOZ, P.; CONDE-SALAZAR, L.; VAÑO-GALVAN, S. Allergic contact dermatitis caused by cosmetic products. **Actas Dermo-Sifiliográficas**, v. 105, n. 9, p. 822-832, 2014.
- 67 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, 2014.

68 BRASCH, J. et al. Guideline contact dermatite. **Allergo Journal**, v. 23, n. 4, p. 30-43, 2014.

69 GAMMELGAARD, B. et al. Permeation of chromium salts through human skin in vitro. **Contact Dermatitis**, v. 27, p. 302-310, 1992.

70 HANSEN, M. B. et al. Quantitative aspects of contact allergy to chromium and exposure to chrome-tanned leather. **Contact Dermatitis**, v. 47, n. 3, p. 127-134, 2002.

71 MARINOVICH, M. et al. Metals in cosmetics: an a posteriori safety evaluation. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 69, n. 3, p. 416-424, 2014.

72 BASKETTER, D. A. et al. Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium. **Contact Dermatitis**, v. 49, n. 1, p. 1-7, 2003.

73 CORAZZA, M. et al. Measurement of nickel, cobalt and chromium in toy make-up by atomic absorption spectroscopy. **Acta Dermato-Venereologica**, v. 89, n. 2, p. 130-133, 2009.

74 INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Os impactos do câncer no SUS**. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www.inca.gov.br/releases/press_release_view_arq.asp?ID=1611>. Acesso em: 06 mar. 2016.

75 KRUG, F. J. (Ed.). **Método de preparo de amostras**: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba: [s.n], c2008. 340 p.

76 OMOLAOYE, J.; UZAIRU, A.; GIMBA, C. E. Heavy metal assessment of some ceramic products imported into Nigeria from China. **Archives of Applied Science Research**, v. 2, n. 5, p. 120-125, 2010.

77 BATISTA, É. F.; AUGUSTO, A. D. S.; PEREIRA FILHO, E. R. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb in cosmetic samples using a simple method for sample preparation. **Analytical Methods**, v. 7, n. 1, p. 329-335, 2015.

78 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3052**: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, DC: 1996. 20 p.

79 BELARRA, M. A. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 828-839, 2002.

80 NOMURA, C. S.; SILVA, C. S. da; OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 104-113, 2008.

- 81 JACKSON, K. W. **Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry**. New York: Wiley, 1999. 484 p.
- 82 ARAUJO, R. G. O. et al. Determination of silver in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 36-40, 2013.
- 83 ARAUJO, R. G. O. et al. Comparison of direct solid sampling and slurry sampling for the determination of cadmium in wheat flour by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 400-406, 2008.
- 84 KURFUST, U. (Ed.). **Solid sample analysis: direct and slurry sampling using GF-AAS and ETV-ICP**. Berlin: Springer, 1998. 423 p.
- 85 WELZ, B.; SPERLING, M. The techniques of atomic absorption spectrometry. In:_____. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. completely rev. Weinheim: Wiley-VCH. 1999. Chap. 8, p. 335-475.
- 86 RIBEIRO, A. S. et al. Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 693-698, 2005.
- 87 RESANO, M.; ARAMENDÍA, M.; BELARRA, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 12, p. 2229-2250, 2014.
- 88 BORGES, A. R. et al. Fluorine in eye shadow: development of method using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry via calcium mono-fluoride with direct solid sample introduction. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 410-415, 2016.
- 89 PEARSE, R. W. B.; GAYDON, A. G. **The identification of molecular spectra**. 4th ed. London: Chapman and Hall; New York: John Wiley, 1976. 407 p.
- 90 BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS - determination of selenium and arsenic in human urine. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 137-141, 2000.
- 91 LEPRI, F. G. et al. Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black for lyocell fiber production using direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 980-987, 2010.

- 92 GÓMEZ-NIETO, B. et al. Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 116, p. 860-865, 2013.
- 93 SHALTOUT, A. A.; WELZ, B.; CATILHO, I. N. B. Determinations of Sb and Mo in Cairo's dust using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. **Atmospheric Environment**, v. 81, p. 18-24, 2013.
- 94 SANTOS, L. M. G. et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 78, n. 2, p. 577-583, 2009.
- 95 BORGES, G. D. L. et al. Determination of lead in biological samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling. **Microchimica Acta**, v. 154, n. 1/2, p. 101-107, 2006.
- 96 FORTUNATO, F. M.; FRESCHI, G.; GOMES NETO, J. A. Simultaneous determination of cadmium and lead in medicinal plants using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct slurry sampling. **Atomic Spectroscopy**, v. 33, p. 138-142, 2012.
- 97 CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 586-593, 1968.
- 98 JESUS, A. et al. Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 222-227, 2016.
- 99 LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics: a read-reference book of chemical and physical data**. 88th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008, 2649 p.
- 100 ALFASSI, Z. B.; PEISASH, M. **CRC elemental analysis by particle accelerators**. Boca Raton: CRC Press. 1992. 475 p.
- 101 MARCZENKO, Z. **Separation and spectrophotometric determination of elements**. New York: John Wiley, 1986. 678 p.
- 102 VOLYNSKY, A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 2, p. 103-150, 2000.
- 103 TSALEV, D. L. et al. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry - advances, anticipations and reality. **Atomic Spectroscopy**, v. 55, n. 5, p. 473-490, 2000.

104 RADEMEYER, C. J.; VERMAAK, I. Atomization mechanisms of silicon in a graphite furnace atomizer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, p. 347-351, 1992.

105 BABOS, D. V. et al. Cobalt internal standard for Ni to assist the simultaneous determination of Mo and Ni in plant materials by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sample analysis. **Talanta**, v. 152, p. 457-462, 2016.

106 AOAC INTERNATIONAL. **AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals**. Rockville, 2002. 38 p. Disponível em: <http://www.aoac.org/imis15_prod/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/SLV_Guidelines_Dietary_Supplements.pdf>. Acesso em: 03 dez. 2012.

107 VOGEL, A. I.; SVEHIA, G. **Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis**. 5th. ed. New York: Longman, 1996. 605 p.

108 BOCCA, B. et al. Heavy metals in powder-based cosmetics quantified by ICP-MS: an approach for estimating measurement uncertainty. **Analytical Methods**, v. 5, n. 2, p. 402-408, 2013.

109 FONSECA, R. W.; WOLFE, K. I.; HOLCOMBE, J. A. Mechanisms of vaporization for Cr using electrothermal atomization. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 49, n. 4, p. 399-408, 1994.

110 WENDL, W.; MÜLLER-VOGT, G. Chemical reactions of chromium and vanadium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 40, n. 3, p. 527-531, 1985.

111 STURGEON, E.; CHAKRABARTI, C. L.; LANGFORD, C. H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 1792-1807, 1976.

112 INTIMA, D. P.; OLIVEIRA, E.; OLIVEIRA, P. V. Feasibility of using in situ fusion for the determination of Co, Cr and Mn in Portland cement by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 610-614, 2009.

113 FERREIRA, E. C. et al. Multiple response optimization of laser-induced breakdown spectroscopy parameters for multi-element analysis of soil samples. **Applied Spectroscopy**, v. 63, n. 9, p. 1081-1088, 2009.

114 ANASTAS, P. T. Green chemistry and the role of analytical methodology development. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 167-175, 1999.

115 CATHUM, S. J. Mechanism of atomization in a massmann-type graphite furnace using the basic principles of thermodynamics. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 21-28, 1993.

116 VAN KETEL, W. G.; BRUYNZEEL, D. P. Allergic contact dermatitis from nickel in eye shadows. **Contact Dermatitis**, v. 21, n. 5, p. 380-381, 1989.

117 STYRUS, D. L.; REDFIELD, D. A. Mechanism of graphite furnace atomization of aluminum by molecular beam sampling mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 24, p. 2891-2897, 1987.