

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DE Cd, Co, Cr, Cu, Ni E Pb EM  
COSMÉTICOS INFANTIS EMPREGANDO TÉCNICAS  
ESPECTROANALÍTICAS**

**AMANDA DOS SANTOS AUGUSTO\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho**

**\*Bolsista: CAPES/Embrapa**

São Carlos-SP  
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A923dc Augusto, Amanda dos Santos.  
Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em cosméticos infantis empregando técnicas espectroanalíticas / Amanda dos Santos Augusto. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
113 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Quimiometria. 2. Cosméticos. 3. ICP-OES. 4. GFAAS.  
5. LIBS. I. Título.

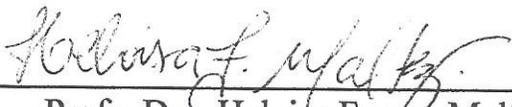
CDD: 543.072 (20ª)

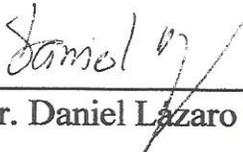
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Amanda dos Santos Augusto, realizada em 18 de julho de 2014:*

  
Prof. Dr. Edenír Rodrigues Pereira Filho

  
Prof. Dr. Heloisa França Maltez

  
Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges

“A vida são as incessantes oportunidades que surgem pela frente,  
jamais os insucessos que ocorreram no passado”

Joanna de Ângelis

Aos meus pais Wilson e Tereza  
e ao meu irmão Fernando, com amor sempre.

Agradeço primeiramente a Deus por estar sempre presente em minha vida, por colocar em meu caminho pessoas maravilhosas e por me dar força para a minha caminhada neste mundo;

À minha família pelo amor, confiança e compreensão dados não só agora, mas em todos os momentos de minha vida;

Ao meu namorado João Paulo pelo carinho, amor, paciência e apoio nesses quase 10 anos de convivência;

Agradeço ao professor Edenir pela orientação, paciência e compreensão demonstrada durante esses dois últimos anos;

Ao professor Joaquim e a professora Ana Rita pelo apoio, críticas e sugestões;

À Érica pela paciência e apoio em todo o desenvolvimento do trabalho e pela amizade cultivada em todos esses meses;

Ao Sidnei pelos ensinamentos e conselhos dados a mim tanto no aspecto profissional quanto pessoal tornando-se um grande amigo;

Às minhas amigas (os) e aos colegas do GAIA pela atenção e por me receberem tão bem em sua “casa”;

Às funcionárias da Secretaria de Pós-graduação do PPGQ Ufscar pela atenção dada nos serviços burocráticos;

À Coordenação de Aperfeiçoamento à Pesquisa e ao Ensino Superior – CAPES e à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- Embrapa pela bolsa de mestrado acadêmico que possibilitou o desenvolvimento de todo o trabalho;

E a todos que de alguma forma contribuíram para mais essa etapa de minha vida.

Obrigada!!!

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABDI - Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial

Anvisa - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BEC - *Background equivalent concentration*

F AAS - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FDA - *Food and Drug Administration*

GF AAS - *Graphite furnace atomic absorption spectrometry*

HPPC - Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ICP-MS - *Inductively coupled plasma–mass spectrometry*

ICP OES - *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

LIBS - *Laser-induced breakdown spectroscopy*

LOD - Limite de Detecção

LOQ - Limite de Quantificação

PCA - *Principal Component Analysis*

PFA - Perfluoroalcoxi

RSD - Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)

WDXRF - *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*

Triton X-100 - Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 2.1.4.1</b> Valores máximos de concentração (ppm) permitidos para alguns elementos na Alemanha, Canadá, Brasil e Estados Unidos .....	10
<b>TABELA 4.1.1</b> Cores e marcas codificadas das amostras de sombra para os olhos e batom infantil utilizadas no trabalho, assim como suas respectivas imagens.....	21
<b>TABELA 4.3.1</b> Linhas de emissão selecionadas para os analitos de interesse.....	24
<b>TABELA 4.3.2</b> Parâmetros operacionais selecionados após a otimização.....	25
<b>TABELA 4.3.3</b> Programa de aquecimento utilizado na determinação de Pb em GF AAS.....	26
<b>TABELA 4.3.4</b> Parâmetros operacionais do ICP-MS.....	27
<b>TABELA 4.3.5</b> Isótopos determinados em ICP-MS e alguns possíveis interferentes.....	27
<b>TABELA 4.3.6</b> Parâmetros operacionais empregados nas medidas por LIBS..	28
<b>TABELA 4.4.3.1</b> Programa de aquecimento utilizado para a digestão das amostras de sombra em forno micro-ondas empregando HF.....	30
<b>TABELA 5.1.1.1</b> Valores reais dos parâmetros estudados.....	33
<b>TABELA 5.1.1.2</b> Planejamento Fatorial Fracionário $2^{9-5}$ .....	34
<b>TABELA 5.1.1.3</b> Analitos e linhas de emissão estudadas.....	35
<b>TABELA 5.1.1.4</b> Valores de desejabilidade global para os modos axial e radial e axial e radial juntos (ICP OES).....	37
<b>TABELA 5.1.1.5</b> Valores reais das condições experimentais do experimento 5. ....	38
<b>TABELA 5.1.1.6</b> Valores de contrastes calculados .....	40
<b>TABELA 5.1.1.7</b> Planejamento Composto Central.....	43
<b>TABELA 5.1.1.8</b> Planejamento Doehlert.....	44
<b>TABELA 5.1.1.9</b> Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo axial (Composto Central).....	47

<b>TABELA 5.1.1.10</b> Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo radial (Composto Central).....	47
<b>TABELA 5.1.1.11</b> Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo axial (Doehlert). .....	48
<b>TABELA 5.1.1.12</b> Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo radial (Doehlert). .....	48
<b>TABELA 5.1.1.13</b> Valores de F calculados e tabelados para os 4 modelos propostos. ....	50
<b>TABELA 5.1.1.14</b> Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo axial (Composto Central) com coeficientes significativos. ....	51
<b>TABELA 5.1.1.15</b> Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo axial (Doehlert) com coeficientes significativos. ....	52
<b>TABELA 5.1.1.16</b> Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo radial (Doehlert) com os coeficientes significativos.....	52
<b>TABELA 5.1.1.17</b> Valores de F calculados e tabelados com coeficientes significativos. ....	53
<b>TABELA 5.1.1.18</b> Parâmetros operacionais otimizados. ....	55
<b>TABELA 5.1.2.1</b> Planejamento fatorial completo + 3 réplicas no ponto central (experimento 1 a 3).....	57
<b>TABELA 5.2.1.1</b> Planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) para as amostras de sombra.....	62
<b>TABELA 5.2.1.2</b> Valores de Desejabilidade Global (Amostras de sombra). ...	63
<b>TABELA 5.2.2.1</b> Planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) para as amostras de batom infantil.....	65
<b>TABELA 5.2.2.2</b> Valores de Desejabilidade Global (1ºPlanejamento para amostras de batom infantil).....	66
<b>TABELA 5.2.2.3</b> Planejamento fatorial completo ( $2^2$ ) para as amostras de batom infantil .....	67

<b>TABELA 5.2.2.4</b> Valores de Desejabilidade Global (2ºPlanejamento para amostras de batom infantil).....	69
<b>TABELA 5.2.2.5</b> Condições experimentais de compromisso para as amostras de batom infantil .....	70
<b>TABELA 5.3.1</b> Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb* no modo axial, após a otimização do método para sombras. .	72
<b>TABELA 5.3.2</b> Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu e Ni no modo radial, após a otimização do método para sombras. ....	73
<b>TABELA 5.3.3</b> Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb* no modo axial, após a otimização do método para batons. ....	74
<b>TABELA 5.3.4</b> Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu e Ni no modo radial, após a otimização do método para batons. ....	75
<b>TABELA 5.4.1.1</b> Comprimentos de onda utilizados para a determinação dos analitos nas amostras de sombra.....	77
<b>TABELA 5.4.1.2</b> Concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb* obtida no modo axial para as amostras de sombra (n=3). ....	78
<b>TABELA 5.4.1.3</b> Continuação. ....	79
<b>TABELA 5.4.1.4</b> Concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni obtida no modo radial para as amostras de sombra (n=3). ....	80
<b>TABELA 5.4.1.5</b> Continuação. ....	81
<b>TABELA 5.4.2.1</b> Comprimentos de onda utilizados para a determinação dos analitos nas amostras de batom.....	87
<b>TABELA 5.4.2.2</b> Concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb* obtida no modo axial para as amostras de batom (n=3). ....	88
<b>TABELA 5.4.2.3</b> Concentração de Cd, Co, Cr, Cu e Ni obtida no modo radial para as amostras de batom.....	89
<b>TABELA 5.6.1.1</b> Comparação entre métodos para amostra 2 de sombra.....	100
<b>TABELA 5.6.1.2</b> Comparação entre métodos para amostra 12 de sombra .....	100

<b>TABELA 5.6.2.1</b> Comparação entre métodos para amostra de batom (axial).....	103
<b>TABELA 5.6.2.2</b> Comparação entre métodos para amostra de batom (radial).....	103

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.1.1</b> Evolução do faturamento da Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos no período de 1996 a 2012.....	2
<b>FIGURA 4.3.1</b> Esquema do bloco digestor e frascos fechados utilizados nesse trabalho.....	23
<b>FIGURA 5.1.1.1</b> Gráfico dos planejamentos Composto Central e Doehlert. ....	44
<b>FIGURA 5.1.1.2</b> Gráficos de contorno dos modelos gerados (a,b e c) e sobreposição dos mesmos (d).....	54
<b>FIGURA 5.1.2.1</b> Espectro de LIBS obtido a partir da análise de uma amostra de sombra preta.....	58
<b>FIGURA 5.1.2.2</b> Gráfico de Scores dos experimentos realizados em LIBS (planejamento fatorial completo $2^3$ ).....	59
<b>FIGURA 5.1.2.3</b> Gráfico de Loadings dos experimentos realizados em LIBS (planejamento fatorial completo $2^3$ ).....	59
<b>FIGURA 5.4.1.1</b> Gráfico de scores para a PC1 x PC2 (sombras).....	83
<b>FIGURA 5.4.1.2</b> Gráfico de loadings para a PC1 x PC2 .....	84
<b>FIGURA 5.4.1.3</b> Gráfico de scores para a PC1 x PC3 (sombras).....	84
<b>FIGURA 5.4.1.4</b> Gráfico de loadings para a PC1 x PC3 .....	85
<b>FIGURA 5.4.2.1</b> Gráfico de scores PC1xPC2 (batons).....	91
<b>FIGURA 5.4.2.2</b> Gráfico de loadings PC1xPC2.....	91
<b>FIGURA 5.4.2.3</b> Gráfico de scores PC1xPC3 (batons) .....	92
<b>FIGURA 5.4.2.4</b> Gráfico de loadings PC1xPC3 .....	93
<b>FIGURA 5.5.1</b> Gráfico de scores PC1XPC2 (todas as amostras).....	95
<b>FIGURA 5.5.2</b> Gráfico de loadings PC1XPC2.....	95
<b>FIGURA 5.5.3</b> Gráfico de scores PC1XPC2 (sombras).....	97
<b>FIGURA 5.5.4</b> Gráfico de loadings PC1XPC2.....	97
<b>FIGURA 5.5.5</b> Gráfico de scores PC1XPC2 (batons).....	98
<b>FIGURA 5.5.6</b> Gráfico de loadings PC1XPC2.....	98



## RESUMO

### DETERMINAÇÃO DE Cd, Co, Cr, Cu, Ni E Pb EM COSMÉTICOS INFANTIS EMPREGANDO TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS

Neste trabalho foram desenvolvidos dois métodos de preparo de amostra, uma para amostras de sombra infantil para os olhos e outro para amostras de batom infantil. Na otimização desses métodos estudou-se variáveis como: concentração de ácido nítrico (2 ou 7 mol L<sup>-1</sup>), massa de amostra (100 ou 250 mg), tempo de aquecimento (1 ou 3 horas) e concentração de Triton X-100 (5 ou 25%). Os parâmetros instrumentais do ICP OES foram otimizados visando encontrar uma condição ótima de trabalho para os analitos nas amostras a serem analisadas. Foi realizado primeiramente um planejamento fatorial fracionário 2<sup>9-5</sup> (nove variáveis) e posteriormente um ajuste fino das variáveis considerados mais importantes (potência de radiofrequência e vazão do gás de nebulização). Para o ajuste fino do ICP OES foi realizado um planejamento Composto Central e um Doehlert. Após a realização dos experimentos gerou-se modelos com as respostas de LOQ e de recuperação para cada analito e para cada modo de visão (radial e axial). A partir dos modelos gerados foi possível chegar à condição de compromisso de uma potência de radiofrequência de 1200 W e uma vazão do gás de nebulização de 0,825 L min<sup>-1</sup>. Para o tratamento dos dados obtidos em todos os processos de otimização deste trabalho foi utilizada a função de desejabilidade como ferramenta quimiométrica.

Os métodos desenvolvidos para o preparo das amostras foram aplicados para 22 amostras de cosméticos infantis (14 sombras e 8 batons). Os analitos foram determinados em ICP OES (Cd, Co, Cr, Cu e Ni) e GF AAS (Pb).

Para a maioria dos casos as concentrações obtidas foram inferiores àquelas das normativas, porém para o Pb os valores variaram de <LOQ até 44 mg kg<sup>-1</sup> em algumas amostras. Análise exploratória utilizando espectros de emissão do LIBS mostrou uma similaridade entre as amostras.

## ABSTRACT

### DETERMINATION OF Cd, Co, Cr, Cu, Ni AND Pb IN CHILDREN COSMETICS USING ESPCTROANALYTICAL METHODS

In this study were developed two methods for sample preparation: one for children's eye shadow and another for children's lipstick. In the optimizing process, variables such as nitric acid concentration (2 or 7 mol L<sup>-1</sup>), sample mass (100 or 250 mg), heating time (1 or 3 hours) and concentration of Triton X-100 (5 or 25%) were investigated. The instrumental parameters of ICP OES were optimized in order to find a good working condition for the analytes determination. In the beginning it was performed a fractional factorial design 2<sup>9-5</sup> (nine variables) and, after variables selection, a fine adjustment using Central Composite and Doehlert designs was made to study the most important variables (radio frequency power and nebulizer gas flow rate). In order to evaluate the regression models proposed, responses like LOQ and recovery for each analyte and in each view mode (radial and axial) were taken into consideration using desirability function. From the generated models it was possible to find the compromise condition with radio frequency power of 1200 W and a nebulizer gas flow rate of 0.825 L min<sup>-1</sup>. The methods developed for the preparation of the samples were applied to 22 samples of children cosmetics (14 eye shadows and 8 lipsticks). The analytes were determined using ICP OES (Cd, Co, Cr, Cu and Ni) and GF AAS (Pb). The majority of the concentrations obtained were lower than the international normatives, but the Pb values ranged from <LOQ to 44 mg kg<sup>-1</sup> in some samples. Exploratory analysis using the emission spectra from LIBS was performed and similarity among the samples was observed.

## SUMÁRIO

1-Introdução .....	1
2-Revisão Bibliográfica.....	3
2.1-Cosméticos .....	3
2.1.1-Histórico .....	4
2.1.2-Composição química.....	5
2.1.3-Alergias e metais.....	7
2.1.4-Legislação .....	8
2.2-Preparo de amostra.....	10
2.3-Técnicas Analíticas .....	13
2.4-Estudos Quimiométricos.....	16
3-Objetivos .....	19
4-Parte Experimental.....	20
4.1-Amostras .....	20
4.2-Reagentes e Soluções.....	22
4.3-Equipamentos e Acessórios .....	23
4.4-Preparo das amostras.....	28
4.4.1-Mineralização das amostras de sombra em bloco digestor.....	28
4.4.2-Mineralização das amostras de batom em bloco digestor .....	29
4.4.3-Digestão das amostras de sombra com HF.....	30
4.4.4-Digestão de amostra de batom com HF .....	31
5-Resultados e Discussão .....	32
5.1-Otimização dos parâmetros instrumentais .....	32
5.1.1-ICP OES.....	32
5.1.2-LIBS.....	56
5.2-Otimização do preparo das amostras .....	61
5.2.1-Sombra infantil para os olhos .....	61
5.2.2-Batom infantil .....	64
5.3-Desempenho Analítico.....	70

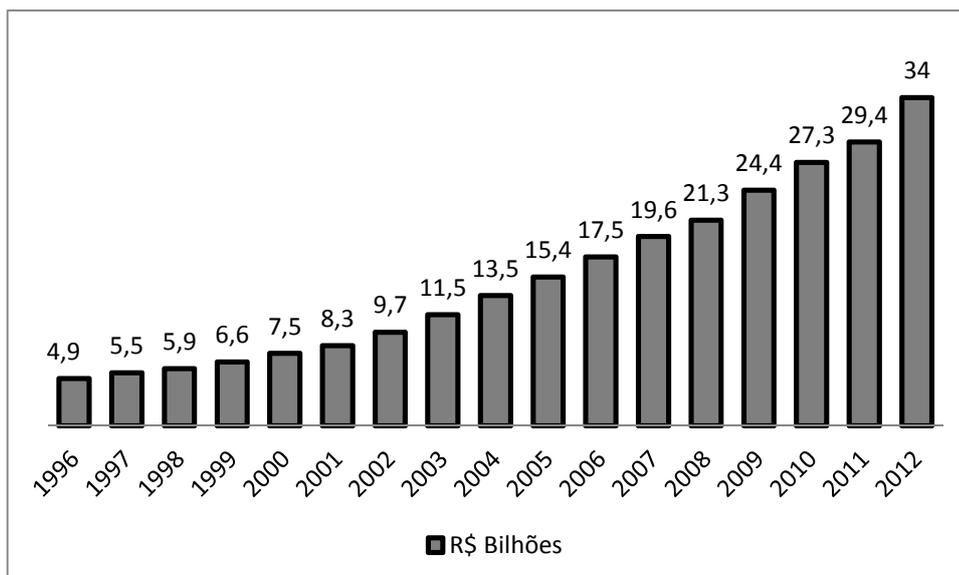
5.4-Determinações em ICP OES e GF AAS.....	76
5.4.1-Sombra infantil para os olhos .....	76
5.4.2-Batom infantil .....	86
5.5-LIBS .....	94
5.6-Teste de Validação.....	99
5.6.1-Sombra infantil para os olhos .....	99
5.6.2-Batom infantil .....	101
6-Conclusões .....	105
7-Referências Bibliográficas .....	107

## 1-Introdução

O uso de cosméticos por seres humanos teve origem há muitos séculos e as primeiras evidências relatadas sobre sua utilização surgiram no Egito antigo. Homens, mulheres e crianças egípcias de diferentes classes sociais, adornavam os olhos e diversas regiões da face com tintas inicialmente de coloração verde e por fim preta, porém, com intuítos ainda não esclarecidos na literatura<sup>1</sup>. Com o passar dos séculos essa cultura espalhou-se cada vez mais até os dias atuais, onde o uso de cosméticos é algo natural no cotidiano das pessoas. De acordo com os dados da Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) apud Euromonitor<sup>2</sup>, a demanda elevada por esses produtos gerou no Brasil, somente no ano de 2012, uma movimentação financeira de cerca US\$ 40 bilhões, valor inferior apenas às dos Estados Unidos e do Japão.

A Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos tem, desde 1996, apresentado um contínuo aumento no faturamento, como mostra a Figura 1.1. Em 1996 esse faturamento foi de R\$ 4,9 bilhões e em 2012 atingiu a marca de R\$ 34 bilhões<sup>2</sup>. Esses valores se referem às vendas no mercado interno sem os impostos sobre as mesmas e refletem que a população está cada vez mais interessada nesses produtos.

Durante o processo de fabricação, diversos elementos metálicos podem ser incorporados aos cosméticos, usualmente presentes em pigmentos inorgânicos, empregados para conferir cores a esses produtos<sup>3</sup>. Dentre esses elementos podemos citar: Cd, Co, Cr, Ni, e Pb, sendo que Pb, Cr e Cd são carcinogênicos quando presentes em altas concentrações no organismo. Eventualmente, essas impurezas podem ser absorvidas pela pele dos usuários, podendo ocasionar doenças dermatológicas ou alergias<sup>4</sup>.



**FIGURA 1.1.1** Evolução do faturamento da Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos no período de 1996 a 2012.

Além desses inconvenientes, podem ocorrer contaminações crônicas em casos de ingestão de cosméticos. Assim, uma atenção especial deve-se ser tomada com o uso desses produtos por crianças, principalmente pelo fato de existir uma linha infantil dedicada a fabricação de cosméticos (*e.g.* batons e brilhos labiais). Deste modo, o controle e monitoramento de elementos tóxicos em cosméticos são de extrema necessidade para a proteção dos consumidores e controle sanitário destes produtos.

Técnicas espectroanalíticas, tais como ICP OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) e GF AAS (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*) são bem consolidadas e apresentam grandes vantagens nas determinações de elementos ao nível de traços.

Apesar da técnica LIBS (*Laser-induced breakdown spectroscopy*) ainda não ser uma técnica consolidada como o ICP OES e o GF AAS, ela vem atraindo a atenção devido a vantagens como o uso de pequenas quantidades de amostra e o preparo de amostra pode ser minimizado ou até mesmo eliminado. Assim, são evitados todos os problemas que podem surgir durante o processo de preparo de amostra além de gerar pequenas quantidades de resíduos.

Ferramentas quimiométricas podem ser utilizadas como estratégia para identificar similaridades e diferenças entre amostras, tais como diferentes marcas; procedências; cores; entre outras características. Uma ferramenta bastante útil e amplamente utilizada é a análise exploratória com a utilização de Análise por Componentes Principais (PCA, *Principal Component Analysis*)<sup>5</sup>.

## **2-Revisão Bibliográfica**

### **2.1-Cosméticos**

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), cosméticos, produtos de higiene e perfumes, são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano com o objetivo de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado<sup>6</sup>. Esses produtos são divididos em quatro categorias:

- 1) produtos de higiene,
- 2) cosméticos,
- 3) perfumes e
- 4) produtos de uso infantil.

As categorias dos cosméticos se subdividem em 23 tipos de produtos como: para lábios (batons, brilho labial, lápis labial), área dos olhos (sombra para as pálpebras, máscara para os cílios, lápis), antissolares, tingimento dos cabelos, maquiagem facial (*blush*, corretivo facial, base, pó compacto), entre outros<sup>6</sup>. Além dessa divisão existe também uma classificação em relação ao grau de risco, produtos com risco mínimo e produtos com risco em potencial<sup>6</sup>. Os produtos com risco mínimo não necessitam da comprovação de sua segurança enquanto os com risco em potencial sim. Maquiagens infantis, produtos para proteção solar, tintura capilar, alguns produtos para higiene bucal, entre outros, são exemplos de produtos com risco em potencial<sup>7</sup>.

### **2.1.1-Histórico**

Na sociedade moderna o uso de cosméticos está bastante difundido e há uma grande variedade de opções para diferentes tons de pele, sexo, idade, entre outras características. A utilização dos cosméticos provém desde civilizações mais antigas, tais como a Egípcia. Por volta de 3000 a.C os egípcios utilizavam um minério verde (carbonato de cobre) em partes do corpo e rosto. Em meados de 2500 a.C estes começaram a fazer também o uso de um corante preto que recebia o nome de “Kohls”<sup>8</sup>. Esses corantes eram utilizados por todos independente do sexo, idade e classe social. No entanto, algumas incertezas sobre sua utilização ainda não foram esclarecidas, entre elas sua composição, épocas exatas de utilização e o motivo de serem aplicados<sup>1</sup>.

Os primeiros registros do uso de produtos para adornar a boca originam dos sumérios em 7000 a.C e foi transmitido de civilização á civilização até os dias atuais. Os primeiros batons consistiam de cera de abelha, sebo e pigmento e a sua forma em bastão vem sendo utilizada desde meados de 1920<sup>9</sup>.

Na civilização Greco-Romana o uso de cosméticos era evidente no que dizia respeito ao hábito da população em utilizar óleo de oliva como um meio de se perfumarem e se limparem. Eles misturavam o óleo com infusões de ervas juntamente com areia e aplicavam no corpo, a mistura era então removida levando com ela resíduos e células mortas<sup>10</sup>. Além do óleo, os gregos e romanos utilizavam pó e cremes brancos para dar coloração e textura à pele assim como substâncias de origem mineral vegetal ou animal como tinturas para os cabelos, os romanos também usavam um corante como *rouge* para a face<sup>8</sup>.

Com o fim do Império Romano deu-se início a Era Medieval onde a utilização dos cosméticos sofreu uma drástica queda devido a questões religiosas, porém durante as cruzadas, os cosméticos voltam a atrair a atenção da população. Com o passar dos anos e séculos os estudos para aperfeiçoar, assim como descobrir novas formulações, foram crescendo juntamente com o interesse e consumo da civilização<sup>11</sup>.

### **2.1.2–Composição química**

Os cosméticos englobam produtos como batons, *blush* e sombra para os olhos, que possuem como principal característica alterar a aparência facial. As sombras para os olhos, por exemplo, tem a função de colorir em especial as pálpebras alterando a sua aparência. As sombras podem ser encontradas em diferentes formas: pós-prensados, cremes, lápis, entre outras<sup>12</sup>.

O *blush* tem como finalidade dar um efeito brilhante e um contorno a face (simulando um aspecto saudável) e os batons têm a função de colorir e definir os lábios<sup>13</sup>.

Os batons possuem em sua composição vários ingredientes como óleos, antioxidantes, emolientes, corantes e materiais como sílica, mica e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que atribuem diferentes cores, propriedades e aparência ao produto final<sup>14</sup>. Já as sombras para as pálpebras apresentam principalmente em sua composição talco (mineral silicatado) juntamente com pigmentos para atribuir coloração, além de zinco ou estearato de magnésio, estes últimos utilizados como agente aglutinante<sup>15</sup>.

Produtos como o  $\text{TiO}_2$  são adicionados para obter uma aparência opaca nos produtos, assim como a mica, são responsáveis pela característica perolizada da amostra. Além dessas características existe também a possibilidade de se atribuir brilho metálico a produtos como as sombras para os olhos, esse brilho pode ser atribuído através do uso de pós de cobre, latão, alumínio, ouro ou prata<sup>12</sup>.

Apesar da possibilidade de se encontrar tantas características (brilho, opacidade, tom perolizado, entre outras) a que mais se destaca nesses tipos de produtos é a grande variedade de cores. A coloração desses itens é atribuída pela adição de pigmentos, que podem ser minerais ou orgânicos<sup>13</sup>, podendo conter em sua formulação metais como Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb como impurezas<sup>15</sup>.

Alguns elementos químicos estão presentes na própria formulação dos pigmentos. O Fe, por exemplo, é muito utilizado como óxidos de ferro gerando pigmentos de cor amarela ( $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), vermelha ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e preta ( $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O Cr também é muito utilizado como óxido para obter pigmentos de coloração verde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Tem-se também uma classe de pigmentos chamada de ultramarine, que dispõe de pigmentos de várias colorações e possui em sua formulação metais como o Na e o Al, sua fórmula típica é  $\text{Na}_v(\text{Al}_w\text{Si}_x\text{O}_y)\text{S}_z$  e a coloração desejada é determinada pela proporção de cada elemento<sup>13</sup>.

O Cd pode ser usado na formulação de pigmentos para obter a coloração amarela, tons alaranjados ou verde claro, assim como o Co é utilizado para tons de marrom<sup>16</sup>.

### **2.1.3–Alergias e metais**

Os produtos de HPPC (Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos) podem conter diversos componentes alergênicos em sua formulação como: fragrâncias, preservativos, antioxidantes, surfactantes, pigmentos, entre outros<sup>17,18</sup>. Componentes como os pigmentos podem apresentar metais em sua composição (como já discutido na sessão anterior), além disso, alguns desses elementos podem também ser encontrados em cosméticos na forma de impurezas<sup>19</sup>. Devido a esses componentes, o uso de cosméticos pode apresentar alguns riscos à saúde humana devido a possíveis reações cutâneas como hipersensibilidade, urticária de contato e algumas reações irritantes<sup>20</sup>. Essas reações são consideradas dermatites de contato que são inflamações da pele induzidas por agentes externos<sup>18</sup>. Os componentes prejudiciais (agentes externos) podem ser solúveis em água (suor) e, portanto absorvidos pela camada percutânea da pele provocando reações cutâneas e a absorção de alguns metais para a circulação, embora esta seja muito lenta<sup>4</sup>.

Metais como o Ni são os mais comuns em se tratando de alergias<sup>4,14,21</sup> após este elemento tem-se o Co e Cr.

Alguns estudos sugerem que esses metais não devem exceder o valor de 5 µg/g (ppm) nos cosméticos para evitar possíveis alergias<sup>22</sup>. Vale ressaltar que o Cr na sua forma de Cr (III) tem uma permeabilidade percutânea menor do que o Cr (VI)<sup>20</sup>.

O Cu apresenta, ao contrário do Ni, Co e Cr, poucos casos de alergia devido ao seu baixo potencial de sensibilização<sup>20</sup>. Chumbo e Cádmio são metais altamente tóxicos e ambos podem apresentar diversas doenças cardiovasculares, renais, hepáticas e se acumularem nos ossos em casos de intoxicação crônica<sup>15</sup>. Além disso, esses metais são considerados como possíveis agentes carcinogênicos<sup>23</sup>.

Deve-se ressaltar, portanto, que alguns desses elementos além de ocasionar alergias de contato podem também ocasionar intoxicações crônicas, quando expostos ao organismo humano por absorção percutânea ou até mesmo pela ingestão em casos do acesso de crianças aos produtos contaminados.

#### **2.1.4—Legislação**

De acordo com a ANVISA, Resolução nº 48 de 2006 com base na Lei 6.360/76, os compostos de As, Cd, Cr e Pb não podem ser utilizados na fabricação de produtos de HPPC<sup>24</sup>. Segundo a Resolução nº44, 2012, que incorpora ao ordenamento jurídico nacional a Resolução GMC Mercosul nº. 16/12, as impurezas máximas de elementos permitidas em corantes orgânicos são de 500 ppm para bário (expresso como cloreto de bário), 3 ppm para arsênio (expresso como As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 20 ppm para chumbo (expresso como chumbo total) e 100 ppm para outros. Além disso, fragmentos insolúveis de Ba, Sr e Zr, sais e pigmentos dessas substâncias corantes também devem ser permitidos desde que estas sejam comprovadamente insolúveis<sup>25</sup>.

Os cosméticos infantis segundo a ANVISA, Resolução n°38, obedecem a Resolução vigente no que diz respeito aos corantes e ou pigmentos que devem ser utilizados. Além disso, esses produtos devem ser de fácil remoção e apresentar uma forma segura no caso de possíveis ingestões acidentais<sup>26</sup>.

O Regulamento (EC) n° 1223/2009 da União Europeia proíbe o uso de compostos de Cd, Cr, Pb, alguns compostos de Ni (monóxido de níquel, dióxido de níquel, entre outros) e alguns compostos de Co como o benzeno sulfonato de cobalto<sup>27</sup>. A FDA (*Food and Drug Administration*) não apresenta limites específicos de metais permitidos em produtos cosméticos. Esses limites são delimitados apenas a matéria prima (pigmentos). Por exemplo, para o pigmento denominado D&C Black n°2 os limites permitidos para o Pb, As e Hg são de 10, 3 e 1ppm, respectivamente. Já no D&C Brown n°1 são permitidos 20, 3 e 1ppm de Pb, As e Hg, respectivamente<sup>28</sup>.

O Canadá possui um guia sobre os metais pesados encontrados como impurezas nos produtos cosméticos. O país respeita a legislação Europeia, porém, através de estudos com amostras de cosméticos canadenses, foram estabelecidos limites para alguns metais no produto final. O limite máximo aceitável para Pb, As, Cd e Hg é 10, 3, 3 e 5 ppm, respectivamente<sup>29</sup>.

Assim como o Canadá, a Alemanha também determinou alguns limites máximos de metais que podem estar presentes em cosméticos. No produto acabado as concentrações máximas devem ser de 20, 5, 5, 10 e 1 ppm para Pb, Cd, As, Sb e Hg respectivamente<sup>30</sup>. Na Tabela 2.1.4.1 é possível observar os limites máximos permitidos de alguns elementos em cosméticos de acordo com as legislações citadas acima.

Metais como Ni, Co e Cr como mencionado anteriormente são considerados grandes causadores de alergias, porém os casos de alergias devido a eles pode ser reduzido desde que mantenham concentrações com valores inferiores a  $5 \mu\text{g/g}^{31}$ .

**TABELA 2.1.4.1** Valores máximos de concentração (ppm) permitidos para alguns elementos em amostras de cosméticos ou corantes, na Alemanha, Canadá, Brasil e Estados Unidos

	Limites (ppm)				
	As	Pb	Cd	Hg	Sb
Alemanha	5	20	5	1	10
Canadá	3	10	3	3	5
Estados Unidos	3	20*	-	1	-
Brasil	3**	20**	-	-	-

Média dos valores aceitos para alguns corantes

\*\*Valores para corantes orgânicos

## 2.2-Preparo de amostra

A etapa de preparo de amostra é a mais crítica durante uma análise, apresenta maiores tempo e custo operacional e é passível de erros sistemáticos, tais como contaminação, perda de analitos, erros de calibração, entre outros<sup>32</sup>. Apesar da grande importância dos cosméticos, ainda não se tem normas estabelecidas no que se refere ao preparo de amostra para determinação de metais e impurezas que podem ser encontrados nos produtos acabados.

O uso de decomposição assistida por radiação micro-ondas para o preparo de amostra aumentou significativamente na década de 1990<sup>32</sup>.

Esses sistemas quando são utilizados frascos fechados apresentam a vantagem de ser um processo rápido e eficiente, devido ao aquecimento provocado pelo aumento de pressão dentro do frasco, ocasionado pelos vapores ácidos gerados e aos gases liberados na decomposição da amostra<sup>33,34</sup>. Uma das desvantagens da utilização de sistemas fechados combinado com radiação micro-ondas se deve a reduzida frequência analítica, limitação da massa de amostra empregada e o digerido final deve ter uma concentração reduzida de carbono<sup>32</sup>.

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que utilizam as decomposições assistidas por radiação micro-ondas para amostras de cosméticos. VOLPE *et al.*<sup>15</sup> utilizaram um forno micro-ondas para decompor amostras de sombra para os olhos. Para as digestões das foram utilizados 1g de amostra, 5 mL de HNO<sub>3</sub> (67% v/v) e 1 mL de HF (40% v/v), para determinação de Ni, Co e Cr por ICP-MS (*Inductively coupled plasma–mass spectrometry*) e Pb por F AAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*). PICCININI *et al.*<sup>35</sup> utilizaram forno micro-ondas para a decomposição de amostras de batom. Na digestão dessas amostras, pesou-se 0,2 g de cada amostra e em seguida adicionou-se 7 mL de HNO<sub>3</sub> (69% v/v) e 2 mL HF (47-51% v/v), o digerido ácido foi então submetido a determinação por ICP–MS para determinação de Pb.

Outra opção para a mineralização de amostras é o uso da decomposição em bloco digestor. O preparo de amostras em bloco digestor apresenta menor custo de aquisição, maior frequência analítica e possui baixas pressões.

Algumas desvantagens podem ser atribuídas ao uso desse equipamento, tais como: elevado tempo para o preparo das amostras, contaminação, perda de elementos voláteis (para sistemas abertos) e os riscos de explosões quando são utilizados ácidos fortes como  $\text{HClO}_4$  (também pode ocorrer em sistema fechado)<sup>36,37</sup>. Quando esse tipo de preparo de amostra envolve o uso de frascos fechados os problemas com perda por volatilização e contaminação são diminuídos consideravelmente <sup>32</sup> e a frequência analítica é superior àquela apresentada pelo forno de micro-ondas.

AL-SALEH *et al.*<sup>38</sup> utilizaram frascos fechados de Teflon para a mineralização de amostras de batom para a determinação de Pb por GF AAS. Para o preparo da amostra, foi empregado 0,2 g de amostra e 4 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, a mistura foi deixada por 4 horas em temperatura ambiente, e em seguida aquecida de um dia para o outro a  $85^\circ\text{C}$ . Após o resfriamento da amostra adicionou-se 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% v/v) e aqueceu-se a mistura novamente por mais uma hora à  $85^\circ\text{C}$ .

Vale ressaltar que grande parte dos trabalhos encontrados na literatura, que envolvem determinação elementar em cosméticos, utiliza ácidos concentrados em suas etapas de preparo de amostra. O uso de reagentes concentrados apresentam alguns inconvenientes, tais como custo elevado, maior geração de resíduos, sinais elevados de brancos, elevadas diluições anterior às medidas, devido à incompatibilidade dos equipamentos ao uso de ácidos concentrados<sup>39</sup>. Além disso, o uso de reagentes concentrados não atende a um dos princípios da química verde, de minimizar o consumo de reagentes concentrados<sup>40</sup>.

Outro inconveniente encontrado nos procedimentos citados anteriormente se deve ao uso de HF, que apresenta grande risco a integridade física do analista durante a manipulação, não sendo o aconselhável para análises de rotina.

### **2.3-Técnicas Analíticas**

A química analítica busca atualmente tornar as análises em laboratório mais eficientes, ou seja, rápidas, de baixo custo e com pouco impacto ao meio ambiente. Esse objetivo fomenta o surgimento de novas técnicas de análise, além do aperfeiçoamento daquelas já existentes<sup>41</sup>. Algumas das técnicas espectroanalíticas mais empregadas na determinação elementar são: ICP OES, GF AAS, LIBS, ICP-MS, entre outras. Grande parte dos trabalhos científicos utilizaram ICP OES<sup>31</sup> e GF AAS<sup>4,38,42,43,44</sup> na determinação de metais em amostras de cosméticos.

Em GF AAS, a amostra em solução é inserida no interior do tubo de grafite, e então submetida a um programa de aquecimento apropriado. Durante a etapa de atomização, são gerados átomos gasosos no estado fundamental e efetuadas medidas de absorção<sup>45</sup>. As determinações por GF AAS possuem como vantagem o fator de apresentar baixos limites de detecção e também utilizam pequenos volumes de amostra (na ordem de microlitros). No entanto, possui algumas desvantagens como baixa frequência analítica, e o fato de ser uma técnica monoelementar<sup>45</sup>. Uma alternativa ao uso de GF AAS é o uso de técnicas como o ICP-MS e o ICP OES.

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente foi difundida na década de 70 e obteve grande interesse dos cientistas por resolver vários problemas que as técnicas anteriores apresentavam<sup>46</sup>. Além de ser uma técnica multielementar ela apresentava uma alta sensibilidade e ampla faixa de calibração. Em ICP OES a amostra líquida usualmente é aspirada continuamente por um fluxo de gás carregador. Comercialmente existem diversos sistemas de introdução de amostras no plasma. Um deles é através da utilização de nebulizadores ultrassônicos onde a amostra é direcionada a um cristal, presente no nebulizador, com oscilação de 1 MHz. O contato do líquido com o cristal faz com que se forme um fino aerossol que é transportado pelo fluxo de Ar através de um tubo aquecido onde ocorre a evaporação do solvente. Este solvente passa então por uma zona refrigerada e se condensa sendo depois eliminado. Enfim o analito alcança o plasma sob a forma de um aerossol fino formado por partículas sólidas e secas<sup>47</sup>.

Os equipamentos de ICP OES do início dos anos 1970 apresentavam uma conformação radial e após alguns anos foi introduzida a conformação axial. Na conformação radial a tocha era posicionada verticalmente o que diminuía consideravelmente a área de observação, já na conformação axial a tocha era posicionada horizontalmente o que aumentava a área de observação e conseqüentemente a sensibilidade<sup>48</sup>. Ivaldi e Tyson<sup>49</sup> estudaram a diferença entre essas configurações e observaram uma melhora no limite de detecção de até cinco vezes para o sistema axial.

No geral ICP OES além de ser uma técnica que apresenta boa sensibilidade também é multielementar. GF AAS possui excelentes limites de detecção instrumental e baixo consumo de amostra.

LIBS, diferente das técnicas já citadas, é uma técnica que tem se destacado devido a vantagens como a realização de análises qualitativas e quantitativas rápidas e diretas, exige pequenas massas de amostragem (0,1 a 100

µg), dispensa ou simplifica a etapa de preparo da amostra o que conseqüentemente gera uma baixa quantidade de resíduos<sup>50</sup>.

Em LIBS, o sistema de atomização da amostra é baseado em um laser pulsado aplicado em uma pequena área da superfície da amostra, com energia suficiente para aquecê-la de forma a vaporizar, atomizar e excitar os analitos e, em alguns casos, ionizar a matéria próxima ao ponto de incidência do laser, produzindo um plasma com elevada temperatura. Cada pulso de laser pode gerar um único espectro de emissão<sup>51</sup>. Usualmente o espectro de emissão gerado apresenta emissões das espécies no espectro eletromagnético correspondente as regiões do ultravioleta e no visível, entretanto, dependendo da energia do laser incidente na amostra, é possível obter emissões nas regiões de raios-X<sup>52</sup>.

GONDAL *et al.*<sup>53</sup> utilizaram a técnica LIBS para a determinação de Cd, Cr, Zn e Pb em amostras de batom. Os valores de concentração encontrados foram comparados com valores determinados em ICP OES a fim de validar os resultados obtidos no LIBS. Todos os elementos foram mensuráveis no LIBS, em especial o Cd, Pb e Cr apresentaram concentrações acima das permitidas em grande parte das amostras. Os limites de detecção encontrados no LIBS foram de: 2 ppm para Cd, 2,3 ppm para Cr, 2,6 ppm para Zn e 1,73 ppm para Pb. Segundo os autores os valores encontrados pelas análises de LIBS foram concordantes com os valores determinados em ICP OES.

De modo geral apesar da técnica LIBS ainda não ser consolidada como o ICP OES e o GF AAS ela apresenta vantagens como o uso de pequenas quantidades de amostra e o preparo da mesma pode ser mínimo ou inexistente, isso evita todos os problemas que podem surgir durante o processo de preparo de amostra além de gerar pequenas quantidades de resíduos.

## 2.4-Estudos Quimiométricos

A quimiometria foi desenvolvida principalmente na década de 70 juntamente com o estabelecimento da computação científica e envolviam em especial o tratamento estatístico de dados da química analítica<sup>54</sup>.

Em qualquer análise química busca-se encontrar uma melhor condição de trabalho que trará a melhor resposta possível, ou seja, busca-se otimizar um processo que proporcione melhores respostas. O maior desafio para alcançar uma melhor resposta em um experimento é identificar a influência de alguns fatores sobre a resposta. Quando é utilizado o método de fixar um fator (variável) e variar os outros até encontrar uma melhor resposta essa resposta provavelmente não será realmente verdadeira, a não ser que todas as variáveis sejam totalmente independentes<sup>55</sup>.

Em grande parte dos experimentos químicos, as variáveis que os envolvem não são independentes umas das outras (apresentam interação). Nesses casos para se avaliar a influência de todos os fatores sobre a resposta e variar todos eles ao mesmo tempo com um número mínimo de experimentos utiliza-se de planejamentos experimentais<sup>56</sup>.

Existem vários tipos de planejamentos experimentais tais como: planejamento fatorial completo, planejamento fatorial fracionário, planejamento fatorial com ponto central, planejamento Doehlert, planejamento composto central, entre outros. A maioria dos experimentos analíticos gera um grande número de respostas o que dificulta o processo de seleção da melhor condição de trabalho. Uma das formas de se encontrar um único resultado para cada experimento é utilizar a função de desejabilidade. Para cada resposta de determinado experimento, calcula-se valores de desejabilidades individuais ( $d_i$ , onde  $0 \leq d_i \leq 1$ ), os valores de  $d_i$  são então transformados em um único valor que recebe o nome de desejabilidade global (D). A desejabilidade global consiste na média geométrica das  $d_i$ , o maior valor de D indica qual o melhor experimento, ou seja, o que apresentou melhores respostas de forma geral<sup>57</sup>.

Quando se deseja identificar similaridades e diferenças entre amostras analisadas podem-se utilizar ferramentas quimiométricas para o tratamento dos dados obtidos. Uma dessas ferramentas é a análise exploratória dos dados com a utilização de Análise por Componentes Principais<sup>5</sup>. Com o uso da PCA é possível obter uma redução da dimensão dos dados originais através de uma manipulação da matriz de dados, onde os mesmos são representados em novas coordenadas denominadas de Componentes Principais (PC).

Com a PCA também é possível efetuar modelamento, detecção de amostras anômalas e estabelecer uma classificação, não supervisionada, das mesmas. A matriz original dos dados espectrais (matriz  $\mathbf{X}$ ) é decomposta em duas novas matrizes. A primeira delas é denominada de *scores* e possui informação sobre as amostras e a segunda é denominada de *loadings*, que são as variáveis de maior importância para a formação de um determinado agrupamento de amostras.

A matriz de dados originais, contendo os espectros gerados, precisa ser submetida a um pré-processamento prévio, tal como centrar os dados na média (no caso de espectros), para poder atribuir maior importância aos sinais mais intensos e evitar a influência do ruído experimental e linha de base<sup>5,58</sup>, assim mantendo a variabilidade dos sinais ao redor das coordenadas do sistema.

KULIKOV *et al.*<sup>59</sup> utilizaram PCA como uma ferramenta para tratar os dados obtidos através da determinação de Al, Bi, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zn por WDXRF (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*) em amostras de pós faciais. Com a ajuda da PCA foi possível separar os produtos de cada fabricante de acordo com suas composições minerais.

### 3-Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver um novo procedimento para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em amostras de sombra para os olhos e batom infantil.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

1. Investigar um novo preparo de amostras de sombra e batom infantil utilizando frascos fechados com aquecimento em bloco digestor, empregando ácidos diluídos e eliminando o uso de ácido fluorídrico;
2. Utilizar ferramentas quimiométricas para identificar as melhores condições de trabalho e também para o tratamento de dados explorando assim a composição das amostras;
3. Otimizar e desenvolver um procedimento para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni em ICP OES e Pb em GF AAS;
4. Análise exploratória dos dados de emissão obtidos pela técnica LIBS e empregar a PCA para o tratamento dos mesmos.

## **4-Parte Experimental**

### **4.1-Amostras**

As amostras utilizadas neste trabalho foram adquiridas, ao longo do período de desenvolvimento da dissertação, no comércio da cidade de São Carlos (Estado de São Paulo). Na seleção das amostras foram escolhidas aquelas com cores e marcas variadas, porém, todas apresentaram origem chinesa e a mesma faixa de preço (R\$1,50 a R\$3,00). Na Tabela 4.1.1 são apresentadas as cores analisadas assim como o tipo de amostras (sombra ou batom infantil) e imagens destas.

**TABELA 4.1.1** Cores e marcas codificadas das amostras de sombra para os olhos e batom infantil utilizadas no trabalho, assim como suas respectivas imagens.

<b>Cor</b>	<b>Marca codificada</b>	<b>Tipo de amostra</b>	<b>Imagem</b>
1-Roxo	A	Sombra	
2-Verde	A	Sombra	
3-Azul escuro	A	Sombra	
4-Azul claro	A	Sombra	
5-Vermelho	A	Sombra	
6-Laranja	B	Sombra	
7-Rosa claro	B	Sombra	
8-Amarelo	B	Sombra	
9-Azul claro	B	Sombra	
10-Pink	B	Sombra	
11-Preto	C	Sombra	
12-Azul claro	C	Sombra	
13-Pink	C	Sombra	
14-Dourado	C	Sombra	
1-Vermelho	C	Batom	
2-Lilás	C	Batom	
3-Marrom	C	Batom	
4-Rosa claro	C	Batom	
5- Rosa	D	Batom	
6-Vermelho	D	Batom	
7-Pink	D	Batom	
8-Dourado	D	Batom	

\*Imagens obtidas pela câmera do equipamento LIBS

## 4.2-Reagentes e Soluções

Todas as soluções utilizadas para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni em ICP OES e Pb em GF AAS foram preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Qhemis, Jundiaí, SP, Brasil). Durante todos os processos analíticos utilizou-se água destilada-deionizada com resistividade de 18,2 ΩM cm<sup>-1</sup> produzida utilizando equipamento Milli-Q<sup>®</sup> Plus Total Water System (Millipore Corp., Bedford, MA, EUA).

Todas as vidrarias e frascos de polipropileno utilizados neste trabalho foram lavados com detergente e descontaminados sendo submersos em banho de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 10% v/v) durante um período de 24 horas. Após a descontaminação os frascos foram retirados do banho, lavados com água destilada-deionizada e secos em capela de fluxo laminar (Veco, Campinas, SP, Brasil).

As soluções de HNO<sub>3</sub> utilizadas foram preparadas a partir de uma solução estoque 65% m/m (MM:63 g mol<sup>-1</sup>, Synth, Diadema, SP, Brasil) que passou por um processo de destilação abaixo do ponto de ebulição usando o Distillacid<sup>™</sup> BSB-939-IR (Berghof, Eningen, Alemanha). Além de soluções de HNO<sub>3</sub>, na mineralização das amostras utilizou-se também peróxido de hidrogênio 30 % v/v (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MM: 34 g mol<sup>-1</sup>, Synth, Diadema, SP, Brasil) e Triton X-100 5% e 25% m/v (Sigma Aldrich, St.Louis, MO, EUA) para mineralizar as amostras de sombra e batom, respectivamente.

As soluções de nitrato de magnésio (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 0,03 % m/v (solução aquosa de 1000 mg L<sup>-1</sup>Merck, Darmstadt, Alemanha) e diidrogenofosfato de amônio (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 0,5% m/v (Mallinckrodt, Kentucky, EUA) foram utilizadas como modificador químico para a determinação de Pb por GF AAS.

Para a comparação do método de preparo das amostras utilizou-se a mistura de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % v/v, ácido fluorídrico 40% v/v (Casa da Química, Diadema, SP, Brasil) e solução de ácido bórico 4% m/v( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Mallinckrodt).

### 4.3-Equipamentos e Acessórios

Neste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos e acessórios:

- ✓ Balança analítica (modelo AY 220, máx. 220 g, 0,1 mg resolução, Shimadzu, Kyoto, Japão);
- ✓ Tubos do tipo Falcon de 15 mL e 50 mL descontaminados em meio  $\text{HNO}_3$  10% v/v durante 24 horas, lavados com água destilada-deionizada e secos em capela de fluxo laminar;
- ✓ Bloco digestor (Tecnal, Brasil), construído para se ajustar aos frascos fechados de perfluoroalcoxi (PFA, Savillex, Minnetonka, EUA). Na Figura 4.3.1 é possível visualizar o esquema do bloco e frascos;



**FIGURA 4.3.1** Esquema do bloco digestor e frascos fechados utilizados nesse trabalho.

- ✓ Forno de Micro-ondas (Speedwave<sup>®</sup> four, Berghof) equipado com doze frascos de alta pressão confeccionados em TFM (tetrafluormetaxil) e com volume de 30 mL (DAP 30) e de 100 mL (DAP 100);
- ✓ Foi utilizado o ICP OES (iCAP 6000, Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA) para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu e Ni. O instrumento é sequencial e o sinal analítico foi coletado utilizando a visão axial e radial. Os parâmetros operacionais utilizados foram estudados usando um planejamento fatorial fracionário 2<sup>9-5</sup>. Argônio 99,996% (White Martins-Praxair, Sertãozinho, SP, Brasil) foi usado em todas as medidas. As linhas de emissão estudadas para os cinco elementos são mostradas na Tabela 4.3.1. Os parâmetros selecionados para o estudo podem ser visualizados na Tabela 4.3.2.

**TABELA 4.3.1** Linhas de emissão selecionadas para os analitos de interesse.

<b>Analitos</b>	<b>Linhas de emissão (nm)</b>
Cd	228,8(I)
Co	228,6(II)
Cr	357,8(I) /283,5(II)
Cu	224,7(II) /324,7(I)
Ni	341,4(I) /231,6(II)

\*Linhas atômicas (I) ou iônicas (II)

**TABELA 4.3.2** Parâmetros operacionais selecionados após a otimização.

<b>Características</b>	<b>Parâmetros</b>
Tempo de integração para baixas linhas de emissão (s)	5
Tempo de integração para altas linhas de emissão (s)	5
Vazão de introdução da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	2,1
Vazão de amostra durante as análises (mL min <sup>-1</sup> )	2,1
Tempo de estabilização da bomba (s)	25
Potência de radiofrequência aplicada (W)	1200
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,25
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,83
Vazão do gás de resfriamento (L min <sup>-1</sup> )	16

✓ Após alguns testes preliminares foi possível notar uma forte interferência em ICP OES para o analito Pb, optou-se portanto em realizar a determinação de Pb em GF AAS. Para a determinação de Pb foi utilizado um GF AAS (iCE 3000 Series, Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA). O programa de aquecimento utilizado foi o recomendado pelo fabricante para este elemento (Tabela 4.3.3). Durante as determinações foi utilizado o Argônio 99,996% (White Martins-Praxair). Para construção da curva de calibração foram utilizados volumes variáveis do diluente e do padrão intermediário de Pb. Para cada ponto da curva foi adicionado 5 µL de modificador químico totalizando um volume de 20 µL. No caso das amostras o volume amostrado foi também de 20 µL sendo que 15 µL eram de amostra e 5 µL de modificador químico (solução de Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Todas as medidas de absorvância integrada foram feitas em triplicata.

**TABELA 4.3.3** Programa de aquecimento utilizado na determinação de Pb em GF AAS.

	<b>Temperatura</b> (°C)	<b>Tempo</b> (s)	<b>Rampa</b> (°C s <sup>-1</sup> )	<b>Vazão do Gás*</b> (L min <sup>-1</sup> )
Secagem	100	30	10	0,2
Pirólise	800	20	150	0,2
Atomização	1200	3	0	-
Limpeza	2500	3	0	0,2

\*Gás inerte = Argônio

\*\*Aquecimento longitudinal

✓ Visando comparar os resultados obtidos pelo método proposto de mineralização de sombra para os olhos com aqueles por digestão com a utilização de HF, determinou-se todos os analitos (Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb) em ICP-MS (iCAP Q ICP-MS, Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA). A necessidade do uso do ICP-MS deu-se por causa do alto grau de diluição necessário devido ao uso de ácidos concentrados na digestão com HF. Na Tabela 4.3.4 é possível visualizar os parâmetros operacionais utilizados e na Tabela 4.3.5 os isótopos monitorados em ICP-MS e alguns possíveis interferentes.

**TABELA 4.3.4** Parâmetros operacionais do ICP-MS.

<b>Características</b>	<b>Parâmetros</b>
Vazão da amostra	1 mL min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de resfriamento	20 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min <sup>-1</sup>
Potência de radiofrequência	1400- 1500 W
Vazão do gás de nebulização	1,5 L min <sup>-1</sup>

**TABELA 4.3.5** Isótopos monitorados em ICP-MS e alguns possíveis interferentes.

<b>Isótopos</b>	<b>Interferentes</b>
<sup>112</sup> Cd	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>94</sup> Mo <sup>18</sup> O
<sup>114</sup> Cd	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>98</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>
<sup>59</sup> Co	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> OH <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>19</sup> F <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup>
<sup>52</sup> Cr	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> NH, <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O
<sup>53</sup> Cr	<sup>36</sup> Ar <sup>17</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>15</sup> N, <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> OH
<sup>63</sup> Cu	<sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ar, <sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ca, <sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O, <sup>46</sup> Ti <sup>17</sup> O
<sup>65</sup> Cu	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>19</sup> F, <sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O, <sup>48</sup> Ti <sup>17</sup> O, <sup>47</sup> Ti <sup>18</sup> O
<sup>60</sup> Ni	<sup>30</sup> Si <sub>2</sub> , <sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl, <sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O
<sup>62</sup> Ni	<sup>23</sup> Na <sup>39</sup> K, <sup>46</sup> Ti <sup>16</sup> O, <sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O
<sup>206</sup> Pb	<sup>190</sup> Pt <sup>16</sup> O
<sup>208</sup> Pb	<sup>192</sup> Pt <sup>16</sup> O <sup>+</sup>

✓ LIBS (Modelo J200, Applied Spectra, Califórnia, EUA). O comprimento de onda de emissão do laser é de 1064 nm e os pulsos de emissão possuíam energia de 100 mJ. A Tabela 4.3.5 apresenta os parâmetros operacionais utilizados para as medidas.

**TABELA 4.3.6** Parâmetros operacionais empregados nas medidas por LIBS.

Potência do laser (%)	“Spot size” ( $\mu\text{m}$ )	“Gate delay” ( $\mu\text{s}$ )	Número de pulsos por ponto	Número de pontos por amostra
100	50	0,5	5	10

✓ O programa computacional *Pirouette Multivariate Data Analysis Software*, versão 4.5 (Infometrix, Bothell, WA, EUA) foi empregado para os cálculos da PCA.

✓ O programa Matlab® versão 2010 a foi utilizada para a construção dos modelos de regressão e o OriginPro 8 para a construção dos gráficos.

## 4.4-Preparo das amostras

### 4.4.1-Mineralização das amostras de sombra em bloco digestor

Para a mineralização das amostras de sombra pesou-se 100 mg de amostra e adicionou-se 5 mL de  $\text{HNO}_3$  ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ), 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) e 1mL de Triton X-100 (5%) diretamente nos frascos de PFA. As mineralizações foram feitas em triplicata sem a adição de padrão e com adição de padrão, sendo possível assim realizar os cálculos de recuperação, além de detectar possíveis perdas dos analitos.

Adicionou-se volumes de padrão de modo a se ter concentrações finais de 40, 40, 700, 700, 200 e 80  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, respectivamente. Após as adições os frascos de PFA foram levados para aquecimento em bloco digestor com temperatura de 100°C durante 3 horas. Após resfriamento a amostra mineralizada foi transferida para tubos falcon de 50 mL e o volume foi completado para 15 mL com água deionizada, apresentando assim uma acidez final de 0,67 mol L<sup>-1</sup>.

#### **4.4.2-Mineralização das amostras de batom em bloco digestor**

Para a mineralização das amostras de batom pesou-se 250 mg de amostra e adicionou-se 5 mL de HNO<sub>3</sub> (7 mol L<sup>-1</sup>), 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) e 1 mL de Triton X-100 (25%) diretamente nos frascos de PFA. As mineralizações foram feitas em triplicata sem a adição de padrão e com adição de padrão, sendo possível assim realizar os cálculos de recuperação. Adicionou-se volumes de padrão de modo a se ter concentrações finais de 24, 24, 420, 420, 120 e 48  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, respectivamente. Após as adições os frascos de PFA foram levados para aquecimento em bloco digestor com temperatura de 100°C durante 3 horas. Logo após os frascos resfriarem a amostra mineralizada foi transferida para tubos falcon de 50 mL e o volume foi completado para 25 mL com água deionizada, apresentando assim uma acidez final de 1,4 mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3-Digestão das amostras de sombra com HF

Para a mineralização das amostras de sombra seguiu-se o mesmo preparo de amostra de Contado e Pagnoni<sup>44</sup>.

Pesou-se 200 mg de amostra e adicionou-se 6 mL de HNO<sub>3</sub> (14 mol L<sup>-1</sup>), 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) e 2 mL de HF (40%). As amostras foram preparadas em triplicata e digeridas em forno de micro-ondas utilizando os frascos DAP 100. O programa de aquecimento utilizado (Tabela 4.4.3.1) foi um pouco mais drástico que aquele empregado no artigo, pois o reportado pelos autores apresentou alto teor de silicato residual. Logo após os frascos resfriarem a amostra digerida foi transferida para tubos polietileno de 50 mL onde adicionou-se 12 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (4% m/v) para cada 1 mL de HF e o volume foi completado para 50 mL com água deionizada. Para atingir a acidez final de 1% diluiu-se uma alíquota da amostra (1 mL de amostra para 10 mL de água). Para os testes utilizou-se duas amostras escolhidas aleatoriamente: verde (A) e azul claro (C).

**TABELA 4.4.3.1** Programa de aquecimento utilizado para a digestão das amostras de sombra com em forno micro-ondas empregando HF.

	<b>Potência (W)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (min)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	800	180	5	5
2	1400	210	5	30

#### 4.4.4-Digestão de amostra de batom com HF

Para a mineralização da amostra de batom seguiu-se o mesmo preparo de amostra de Gunduz e Akman<sup>14</sup>. Pesou-se 250 mg de amostra e adicionou-se 5 mL de HNO<sub>3</sub> (65%) e 2 mL de HF (40%).

As amostras foram preparadas em triplicata e digeridas em forno de micro-ondas utilizando os frascos DAP 100. O programa de aquecimento utilizado foi o mesmo do artigo consultado. Logo após os frascos resfriarem a amostra digerida foi transferida para tubos polietileno de 50 mL onde adicionou-se 12 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (4% m/v) para cada 1 mL de HF e o volume foi completado para 50 mL com água deionizada. Com acidez final de 10% foi possível determinar os analitos em ICP OES. Para os testes utilizou-se uma amostra de batom vermelho (China), mesma amostra utilizada nos processos de otimização da mineralização para esse tipo de amostra. Vale ressaltar que essa amostra utilizada era uma amostra de batom destinado ao público adulto devido a mesma apresentar uma maior massa de amostra disponível, podendo ser utilizada em todos os estudos.

## **5-Resultados e Discussão**

### **5.1-Otimização dos parâmetros instrumentais**

#### **5.1.1-ICP OES**

Inicialmente foram estudadas nove variáveis operacionais do equipamento (tempo de integração para baixos e altos comprimentos de onda, tempo de estabilização da bomba, potência de radiofrequência, vazão de introdução da amostra e de análise, vazão do gás auxiliar, de nebulização e de resfriamento) com o intuito de verificar como esses parâmetros instrumentais podem afetar o sinal analítico e os valores de RSD e quais variáveis devem ser estudadas com mais detalhamento em uma segunda fase da otimização.

Essas variáveis foram escolhidas de acordo com os parâmetros disponíveis no “software” de controle do equipamento e empregou-se um planejamento fatorial fracionário  $2^{9-5}$ . Neste caso cada parâmetro (variável) foi estudado em dois níveis (Tabela 5.1.1.1). Este tipo de planejamento é utilizado quando se tem um grande número de fatores ( $k > 4$ ) a serem analisados, sendo possível fazer uma triagem inicial e decidir quais desses fatores necessitam de um estudo mais aprofundado (ajuste fino)<sup>56,60</sup>.

Com o planejamento fatorial fracionário  $2^{9-5}$  foram executados 16 experimentos, tanto no modo axial quanto radial. Para os experimentos foi utilizada uma solução multielementar com concentração final de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  para os analitos Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb. Na Tabela 5.1.1.2 é possível observar todos os experimentos realizados e na Tabela 5.1.1.3 os comprimentos de onda dos analitos estudados.

**TABELA 5.1.1.1** Valores reais dos parâmetros estudados.

<b>Variáveis</b>		<b>Nível</b>	<b>Nível</b>
		<b>Baixo</b>	<b>Alto</b>
		<b>(-1)</b>	<b>(+1)</b>
1	Tempo de integração para baixas linhas de emissão (s)	5	15
2	Tempo de integração para altas linhas de emissão (s)	5	15
3	Vazão de introdução da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	2,1	4,2
4	Vazão de amostra durante as análises (mL min <sup>-1</sup> )	2,1	4,2
5	Tempo de estabilização da bomba (s)	25	250
6	Potência de radiofrequência aplicada (W)	750	1150
7	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,25	0,50
8	Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,32	0,65
9	Vazão do gás de resfriamento (L min <sup>-1</sup> )	10	16



**TABELA 5.1.1.3** Analitos e linhas de emissão estudadas.

<b>Analitos</b>	<b>Comprimentos de onda (nm)</b>		
<b>Cd</b>	214,4(II)	226,5(II)	228,8(I)
<b>Co</b>	228,6(II)	230,7(II)	237,8(II)
<b>Cr</b>	283,5(II)	357,8(I)	-
<b>Cu</b>	221,8(II)	224,7(II)	324,7(I)
<b>Ni</b>	221,6(II)	231,6(II)	341,4(I)
<b>Pb</b>	182,2(II)	216,9(I)	220,3(II)

\*Linhas atômicas (I) ou iônicas (II)

As respostas obtidas foram em relação à média dos valores de emissão ( $\text{Cts s}^{-1}$ ) e os valores de RSD (%) registrados ( $n=3$ ), totalizando em 34 respostas para o modo axial e 34 para o modo radial. Como foram analisadas várias respostas simultaneamente era de interesse combinar todos os dados obtidos, neste caso foi utilizada a função de desejabilidade<sup>57</sup>.

Para os sinais de emissão era de interesse obter uma condição experimental onde esses valores fossem os mais altos possíveis. Os resultados de emissão obtidos foram então normalizados em valores compreendidos entre 0 (valor mais baixo) e 1 (valor mais alto), ou seja, valores de  $d_i$  (desejabilidade individual). A equação 1 mostra como essa transformação foi realizada onde  $y$ ,  $L$  e  $T$  são os sinais analíticos para um dado analito e os menores e os maiores sinais para o mesmo, respectivamente. É possível atribuir um peso ( $s$ ) para cada sinal. Neste estudo, o peso foi de 1.

0 se  $y < L$

$$\left(\frac{y-L}{T-L}\right)^s \text{ se } L \leq y \leq T$$

Equação 1

1 se  $y > T$

Além de identificar uma condição experimental que proporcionasse altos sinais analíticos, é importante também obter sinais precisos, ou seja, com baixos valores de RSD. Assim, para os valores de RSD, o objetivo era obter uma condição experimental com os menores valores (resultados mais precisos). Os valores de RSD foram normalizados ( $di$ ) utilizando a equação 2 onde  $y$ ,  $U$  e  $T$  são os maiores valores e menores para os RSDs, respectivamente, para um determinado analito em uma linha de emissão específica. É possível atribuir um peso ( $t$ ) para cada RSD. Neste estudo, o peso foi também 1.

1 se  $y < T$

$$\left(\frac{U-y}{U-T}\right)^t \text{ se } T \leq y \leq U$$

Equação 2

0 se  $y > U$

Após o cálculo dos valores de desejabilidade individuais ( $di$ ) para cada analito em cada um dos 16 experimentos, foi possível combinar os resultados e obter valores de desejabilidade global ( $D$ ), calculado a partir da média geométrica (equação 3).

$$D = \sqrt[m]{d_1 \times d_2 \times \dots \times d_m}$$

Equação 3

Os valores de desejabilidade global (D) podem ser vistos na Tabela 5.1.1.4. Com o auxílio da Tabela 5.1.1.4 é observado que as melhores condições de trabalho (valores próximos de 1) para o modo axial (D1) foram obtidos no experimento 5 (0,89), enquanto que para o modo radial (D2), o melhor resultado foi obtido no experimento 11 (0,96).

**TABELA 5.1.1.4** Valores de desejabilidade global para os modos axial e radial e axial e radial juntos (ICP OES).

Experimentos	Valores de D		
	Axial (D1)	Radial (D2)	Axial e Radial (D)
1	0,07	0,004	0,02
2	0,58	0,51	0,54
3	0,14	0,03	0,06
4	0,42	0,42	0,42
5	0,89	0,73	0,80
6	0,06	0,002	0,01
7	0,26	0,26	0,26
8	0,62	0,29	0,43
9	0,26	0,26	0,26
10	0,02	0,06	0,03
11	0,49	0,96	0,68
12	0,15	0,05	0,09
13	0,15	0,03	0,07
14	0,001	0,03	0,006
15	0,14	0,007	0,03
16	0,11	0,10	0,10

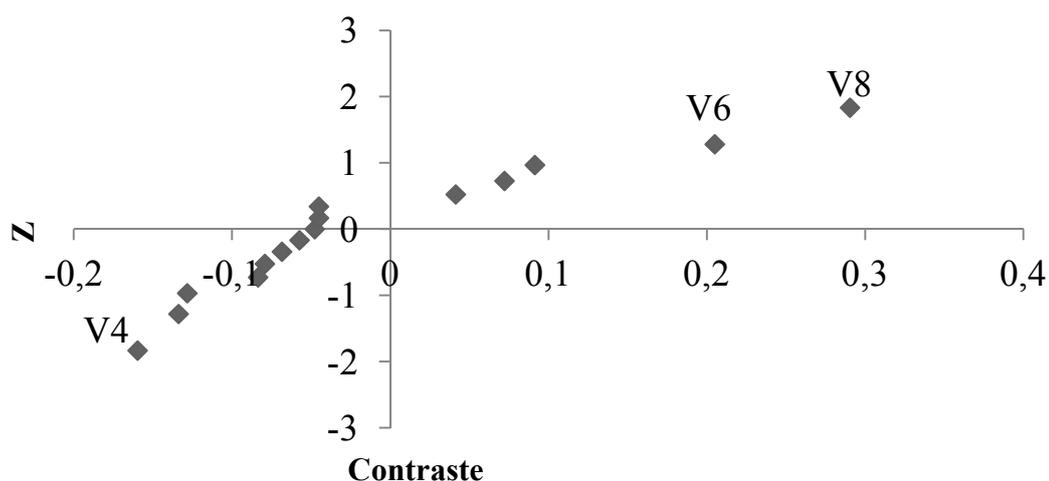
No entanto, o objetivo foi o de identificar uma única condição para ambos os modos. Assim, foi realizado um novo cálculo de média geométrica com os valores globais da desejabilidade de cada modo ( $D = \sqrt{D1 \times D2}$ ). Depois de realizar o novo cálculo de desejabilidade global (ver Tabela 5.1.1.4), observou-se que as melhores condições de trabalho para ambos os modos foram as do experimento 5 (0,80). Na Tabela 5.1.1.5 é possível observar os valores reais dos parâmetros estudados no experimento 5.

**TABELA 5.1.1.5** Valores reais das condições experimentais do experimento 5.

	<b>Variáveis</b>	<b>Condições</b>	<b>Nível</b>
1	Tempo de integração para baixas linhas de emissão (s)	5	-1
2	Tempo de integração para altas linhas de emissão (s)	5	-1
3	Vazão de introdução da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	4,2	+1
4	Vazão da amostra durante as análises (mL min <sup>-1</sup> )	2,1	-1
5	Tempo de estabilização da bomba (s)	25	-1
6	Potência de radiofrequência aplicada (W)	1150	+1
7	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,25	-1
8	Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,65	+1
9	Vazão do gás de resfriamento (L min <sup>-1</sup> )	16	+1

Para determinar as variáveis que têm o maior efeito sobre a resposta foram calculados valores de contraste para cada variável e suas interações. O contraste de uma variável, por exemplo, foi calculado como a diferença entre a média de D no nível alto e no nível baixo.

Na Figura 5.1.1.1 é possível visualizar quais variáveis apresentavam maior destaque e na Tabela 5.1.1.6 têm-se os valores de probabilidade dos contrastes calculados. Contrastes significativos foram obtidos para as variáveis de 4, 6 e 8. A primeira variável (V4) apresentou um contraste negativo (-0,16), e a implicação é usar essa variável no nível mais baixo (2,1 mL min<sup>-1</sup>). Variáveis 6 (0,20) e 8 (0,29) apresentaram contrastes positivos. Assim, estas duas variáveis devem ser utilizadas nos níveis mais altos (1150 W e 0,65 L min<sup>-1</sup>, respectivamente). As demais variáveis (V1, V2, V3, V5, V7 e V9) apresentaram contrastes desprezíveis (perto do zero no eixo x) e podem ser usadas no nível mais conveniente (nesse caso o nível baixo). Seis contrastes secundários também foram calculados e os valores também são baixos.



**FIGURA 5.1.1. 1** Gráfico de probabilidades

**TABELA 5.1.1.6** Valores de contrastes calculados.

<b>Variáveis</b>	<b>Contraste</b>	<b>Z</b>
4	-0,16	-1,83
14	-0,13	-1,28
7	-0,13	-0,97
13	-0,08	-0,73
5	-0,08	-0,52
1	-0,07	-0,34
16	-0,06	-0,17
3	-0,05	0,00
9	-0,05	0,17
15	-0,05	0,34
2	0,04	0,52
12	0,07	0,73
17	0,09	0,97
6	0,20	1,28
8	0,29	1,83

Os dois experimentos que apresentaram os maiores valores D (experimentos 5 e 11), têm em comum, entre as variáveis mais importantes: potência de radiofrequência (nível alto) e vazão do gás de nebulização (nível alto). Experimentos 1, 6 e 14 apresentaram os menores valores de desajustabilidade global, e a variável comum era a potência de radiofrequência no nível mais baixo.

A partir deste estudo, foi possível determinar as variáveis mais influentes sobre as respostas do ICP OES na faixa estudada usando uma solução multielementar aquosa. No entanto, foi necessário um novo estudo (ajuste fino) para finalizar a otimização do ICP OES, considerando desta vez apenas as variáveis mais importantes e a matriz da amostra (cosméticos).

Para o ajuste fino das condições experimentais do ICP OES foram realizados dois planejamentos experimentais: Doehlert e Composto Central<sup>60</sup>. Nestes dois planejamentos foram avaliadas inicialmente as três variáveis consideradas mais importantes com base nos experimentos anteriores: potência de radiofrequência, vazão do gás de nebulização e vazão da amostra durante as análises.

No entanto, quando foi analisado o contraste da vazão da amostra durante a análise (V4), observou-se que esse valor era muito pequeno em comparação com os valores de contrastes das outras duas variáveis (V6 e V8), por isso optou-se em não avaliar este parâmetro novamente sendo este fixado em um valor de 2,1 mL min<sup>-1</sup>.

Foram realizados no total 20 experimentos sendo 11 experimentos referentes ao planejamento Composto Central (Tabela 5.1.1.7) e 9 ao planejamento Doehlert (Tabela 5.1.1.8). A Figura 5.1.1.1 mostra os dois planejamentos estudados e as faixas experimentais para cada variável.

O “software” do equipamento realizava um ajustamento automático quando os valores pré-determinados de potência de radiofrequência eram adicionados.

Assim foi necessária uma correção dos valores normalizados, como pode ser observado na Figura 5.1.1.2. A vazão do gás de nebulização foi estudada em cinco níveis no planejamento Doehlert porque tinha o maior contraste (0,29) no estudo anterior.

Para este estudo, foi utilizada uma amostra de sombra para os olhos de origem chinesa. Antes da mineralização da amostra utilizando as condições otimizadas, os seis analitos foram adicionados aos frascos de PFA. As concentrações finais dos analitos após diluição, foram as seguintes: 20, 40, 40, 60, 80 e 80  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cd, Cu, Co, Cr, Ni e Pb, respectivamente.

**TABELA 5.1.1.7** Planejamento Composto Central.

<b>Experimento</b>	<b>Variável 6 (Potência)</b>		<b>Variável 8 (Vazão do gás de nebulização)</b>	
	<b>Normalizado</b>	<b>Real</b>	<b>Normalizado</b>	<b>Real</b>
<b>1</b>	-1	1175	-1	0,73
<b>2</b>	+1	1250	-1	0,73
<b>3</b>	-1	1175	+1	0,95
<b>4</b>	+1	1250	+1	0,95
<b>5</b>	0	1200	0	0,83
<b>6</b>	0	1200	0	0,83
<b>7</b>	0	1200	0	0,83
<b>8</b>	-1,33	1150	0	0,83
<b>9</b>	+2	1275	0	0,83
<b>10</b>	0	1200	-1,41	0,65
<b>11</b>	0	1200	+1,41	1,00

TABELA 5.1.1.8 Planejamento Doehlert.

Experimento	Variável 6 (Potência)		Variável 8 (Vazão do gás de nebulização)	
	Normalizado	Real	Normalizado	Real
1	0	1200	0	0,83
2	0	1200	0	0,83
3	0	1200	0	0,83
4	0	1200	+1	1,00
5	+1,2	1275	+0,5	0,91
6	0	1200	-1	0,65
7	-0,8	1150	-0,5	0,73
8	-0,8	1150	+0,5	0,91
9	+1,2	1275	-0,5	0,73

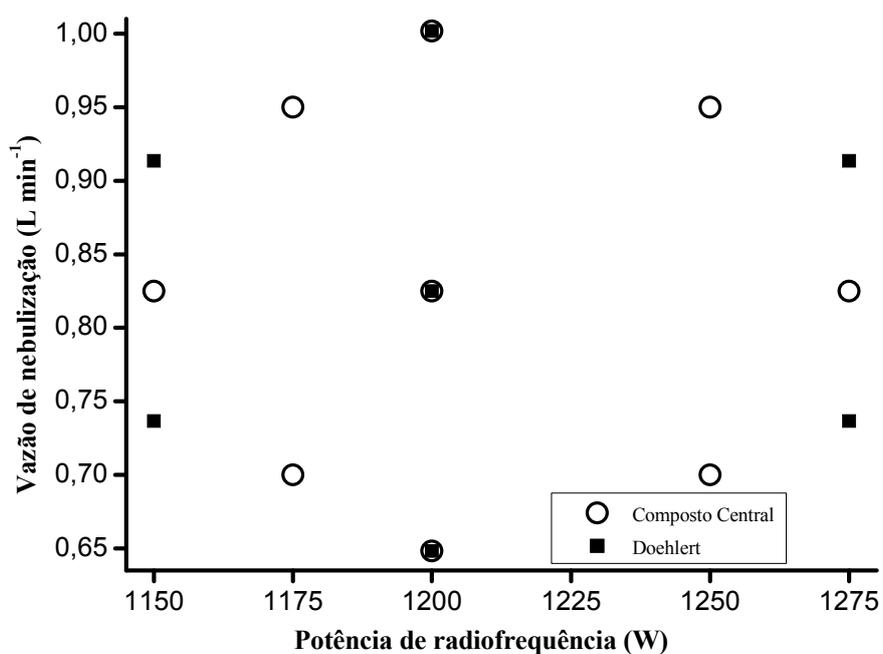


FIGURA 5.1.1.2 Gráfico dos planejamentos Composto Central e Doehlert.

As respostas de interesse avaliadas foram as recuperações dos analitos e os valores de LOQ's. Para os cálculos dos valores de  $di$  usando as respostas de LOQ foi utilizada a equação 2 (minimizar), já os valores de  $di$  usando a resposta de recuperação foram calculados pelas equações 1 e 2, onde o ideal era obter valores próximos de 100%. Valores de recuperação inferiores a 50% e superiores a 150% foram considerados  $di = 0$  (os valores não são desejáveis), e os valores de recuperação do intervalo de 80 a 120 % foram considerados  $di = 1$ . Para valores de recuperação entre 50 e 80 % e entre 120 e 150 %, as equações 1 e 2 foram utilizadas para calcular a  $di$ , respectivamente.

Após essa transformação dos dados, foram então calculados os valores de D para cada resposta obtida (D1 para recuperação e D2 para LOQ), nos dois planejamentos (Doehlert e Composto Central), e em cada modo de leitura (axial e radial).

Com os valores de D1 e D2 foram gerados 4 modelos onde foram considerados 6 coeficientes ( $b_0, b_1, b_2, b_{11}, b_{22}, b_{12}$ ):

- 1) Média geométrica de D1 e D2, ambos no modo axial (Composto Central);
- 2) Média geométrica de D1 e D2, ambos no modo radial (Composto Central);
- 3) Média geométrica de D1 e D2, ambos no modo axial (Doehlert);
- 4) Média geométrica de D1 e D2, ambos no modo radial (Doehlert).

Os valores previstos (estimados) podem ser representados matricialmente pela equação 4, onde  $\hat{Y}$  é o vetor das respostas estimadas pelo modelo e  $b$  o vetor de regressão.

$$\hat{Y}=Xb$$

Equação 4

O vetor de regressão pode ser determinado através do método de mínimos quadrados<sup>60</sup>, definido pela equação 5, em que  $X^t$  indica a matriz transposta de X e Y o vetor das respostas experimentais (médias geométricas de D1 e D2).

$$b=(X^tX)^{-1}X^tY$$

Equação 5

Os cálculos da análise de variância (ANOVA- *Analysis of Variance*) foram realizados, levando em consideração os 6 coeficientes. Nas Tabelas 5.1.1.9 a 5.1.1.12, é possível observar as tabelas ANOVA calculadas com os 6 coeficientes.

Para determinar quais são os coeficientes significativos é necessário determinar o valor da variância para calcular os erros dos coeficientes. Estabelecidos os valores da variância dos erros ( $s^2$ ) e de t tabelado, pode-se calcular os erros dos coeficientes e então obter os intervalos de confiança, conforme as equações 6 e 7:

$$\text{Erros dos coeficientes} = [s^2 \times \text{Diagonal principal de } (X^tX)^{-1}]^{0,5} \quad \text{Equação 6}$$

$$\text{Intervalo de confiança} = b \pm [t_{n-1} \times (\text{erro do coeficiente})] \quad \text{Equação 7}$$

Através dos intervalos de confiança é possível analisar quais serão os coeficientes significativos, para um nível de 95% de confiança. Na prática, deve-se apenas considerar estatisticamente significativos os coeficientes, cujos valores do intervalo, não incluam o zero<sup>56</sup>.

**TABELA 5.1.1.9** Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo axial (Composto Central).

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma</b>	<b>Nº de Graus de</b>	<b>Média</b>
	<b>Quadrática</b>	<b>Liberdade</b>	<b>Quadrática</b>
Regressão	1,03	5	0,20
Resíduo	0,09	5	0,02
Total	1,12	10	0,11
Erro Puro	0,02	2	0,01
Falta de Ajuste	0,07	3	0,02

**TABELA 5.1.1.10** Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo radial (Composto Central).

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma</b>	<b>Nº de Graus de</b>	<b>Média</b>
	<b>Quadrática</b>	<b>Liberdade</b>	<b>Quadrática</b>
Regressão	1,16	5	0,23
Resíduo	0,19	5	0,04
Total	1,35	10	0,13
Erro Puro	0,03	2	0,02
Falta de Ajuste	0,16	3	0,05

**TABELA 5.1.1.11** Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo axial (Doehlert).

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma</b>	<b>Nº de Graus de</b>	<b>Média</b>
	<b>Quadrática</b>	<b>Liberdade</b>	<b>Quadrática</b>
Regressão	0,9	5	0,2
Resíduo	0,01	3	0,004
Total	0,9	8	0,1
Erro Puro	0,009	2	0,005
Falta de Ajuste	0,002	1	0,002

**TABELA 5.1.1.12** Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo radial (Doehlert).

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma</b>	<b>Nº de Graus de</b>	<b>Média</b>
	<b>Quadrática</b>	<b>Liberdade</b>	<b>Quadrática</b>
Regressão	0,9	5	0,2
Resíduo	0,04	3	0,01
Total	0,9	8	0,1
Erro Puro	0,02	2	0,01
Falta de Ajuste	0,02	1	0,02

A divisão da soma quadrática de cada fonte de variação pelo seu respectivo número de grau de liberdade fornece a média quadrática (MQ). A razão entre a média quadrática da regressão (MQ<sub>R</sub>) pela média quadrática dos resíduos (MQ<sub>r</sub>), que nada mais é do que a razão entre duas variâncias, pode ser usada para comparar tais fontes de variação através do teste F (*distribuição de Fisher*), levando em consideração seus respectivos números de graus de liberdade. O mesmo pode ser feito para a razão entre a média quadrática da falta de ajuste (MQ<sub>faj</sub>) pela média quadrática do erro puro (MQ<sub>ep</sub>), conforme visualizado nas equações 8 e 9:

$$F_{1\text{calculado}} = \text{MQ}_R / \text{MQ}_r \quad \text{Equação 8}$$

$$F_{2\text{calculado}} = \text{MQ}_{\text{faj}} / \text{MQ}_{\text{ep}} \quad \text{Equação 9}$$

Os valores de F têm a finalidade de mostrar a qualidade do modelo gerado, é esperado então que F<sub>1</sub> e F<sub>2</sub> apresentem valores altos e baixos, respectivamente, quando comparados com os valores de F tabelados com 95% de confiança.

Assim ao analisarmos os valores de F<sub>calculados</sub>, temos que:

Se  $F_{1\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ , o modelo de regressão é estatisticamente significativo e pode ser utilizado para fazer previsões;

Se  $F_{2\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ , há uma falta de ajuste significativa ao nível de probabilidade utilizado.

Os resultados de F obtidos para os 4 modelos e considerando os 6 coeficientes podem ser visualizados na Tabela 5.1.1.13.

**TABELA 5.1.1.13** Valores de F calculados e tabelados para os 4 modelos propostos.

	<b>Modelo 1</b>		<b>Modelo 2</b>		<b>Modelo 3</b>		<b>Modelo 4</b>	
	<b>Fcal</b>	<b>*Ftab</b>	<b>Fcal</b>	<b>*Ftab</b>	<b>Fcal</b>	<b>*Ftab</b>	<b>Fcal</b>	<b>*Ftab</b>
<b>MQ<sub>R</sub>/MQ<sub>r</sub></b>	10,71	5,05	6,03	5,05	43,8	9,01	13,41	9,01
<b>MQ<sub>faj</sub>/MQ<sub>ep</sub></b>	2,05	19,16	2,97	19,16	0,52	18,51	1,46	18,51

\*Valores de F para um nível de 95% de confiança

Todos os modelos calculados apresentaram valores de  $F_{1\text{calculado}}$  maior que os valores de  $F_{\text{tabelado}}$ , isso mostra que todos os modelos de regressão foram estatisticamente significativos.

Todos os modelos não possuíam falta de ajuste já que os valores de  $F_{2\text{calculado}}$  foram menores do que os valores de  $F_{\text{tabelado}}$ . Uma regressão dada como significativa pelo teste F nem sempre é útil para realizar previsões, pois pode ocorrer que a faixa de variação coberta pelos fatores seja muito pequena e dessa forma o efeito sobre a resposta pode ficar mascarado pela extensão do erro experimental.

Uma regra que pode ser empregada é considerar a regressão como útil para fins de previsão se o valor de  $F_{1\text{calculado}}$  for, pelo menos, cerca de dez vezes maior que o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , no nível de confiança escolhido<sup>56</sup>. Para todos os modelos os valores de  $F_{1\text{calculado}}$  não foram dez vezes maiores do que os valores de  $F_{\text{tabelado}}$  demonstrando que eles não eram úteis para previsão.

Em termos práticos, um bom modelo necessita ter uma regressão significativa e uma falta de ajuste não significativa. A maior parte da variação total das observações em torno da média deve ser descrita pela equação de regressão e o restante pelos resíduos.

Da variação atribuída aos resíduos é esperado que a maior parte seja devido ao erro puro, que é o erro experimental das réplicas efetuadas, e não a falta de ajuste, que está diretamente relacionada com o modelo.

Os modelos considerados ruins em relação à previsão foram novamente recalculados excluindo os coeficientes insignificantes. A ANOVA foi recalculada desconsiderando os coeficientes não significativos e os valores são apresentados nas Tabelas 5.1.1.14 a 5.1.1.16. Para o modelo 2 apenas um coeficiente foi considerado significativo ( $b_0$ ), não sendo possível gerar uma ANOVA para este.

**TABELA 5.1.1.14** Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo axial (Composto Central) com coeficientes significativos.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma Quadrática</b>	<b>Nº de Graus de Liberdade</b>	<b>Média Quadrática</b>
Regressão	0,83	3	0,27
Resíduo	0,08	5	0,02
Total	0,92	8	0,11
Erro Puro	0,009	2	0,005
Falta de Ajuste	0,07	3	0,02

**TABELA 5.1.1.15** Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo axial (Doehlert) com coeficientes significativos.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma</b>	<b>Nº de Graus de</b>	<b>Média</b>
	<b>Quadrática</b>	<b>Liberdade</b>	<b>Quadrática</b>
Regressão	0,8	3	0,3
Resíduo	0,08	5	0,02
Total	0,9	8	0,1
Erro Puro	0,009	2	0,005
Falta de Ajuste	0,07	3	0,02

**TABELA 5.1.1.16** Análise de variância (ANOVA) para Recuperação e LOQ no modo radial (Doehlert) com os coeficientes significativos.

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma</b>	<b>Nº de Graus de</b>	<b>Média</b>
	<b>Quadrática</b>	<b>Liberdade</b>	<b>Quadrática</b>
Regressão	0,9	1	0,9
Resíduo	0,05	7	0,007
Total	0,9	8	0,1
Erro Puro	0,05	6	0,009
Falta de Ajuste	0,0009	1	0,0009

A partir das novas tabelas de ANOVA, ou seja, novos valores das médias quadráticas fez-se necessário calcular novos valores de F1 e F2 que são apresentados na Tabela 5.1.1.17.

**TABELA 5.1.1.17** Valores de F calculados (Fcal) e tabelados (Ftab) com coeficientes significativos.

	<b>Modelo 1</b>		<b>Modelo 3</b>		<b>Modelo 4</b>	
	<b>Fcal</b>	<b>*Ftab</b>	<b>Fcal</b>	<b>*Ftab</b>	<b>Fcal</b>	<b>*Ftab</b>
<b>MQ<sub>R</sub>/MQ<sub>r</sub></b>	16,03	5,4	16,0	5,4	119,6	5,6
<b>MQ<sub>faj</sub>/MQ<sub>ep</sub></b>	5,2	19,1	5,2	19,1	0,11	6,0

\*Valores de F para um nível de 95% de confiança

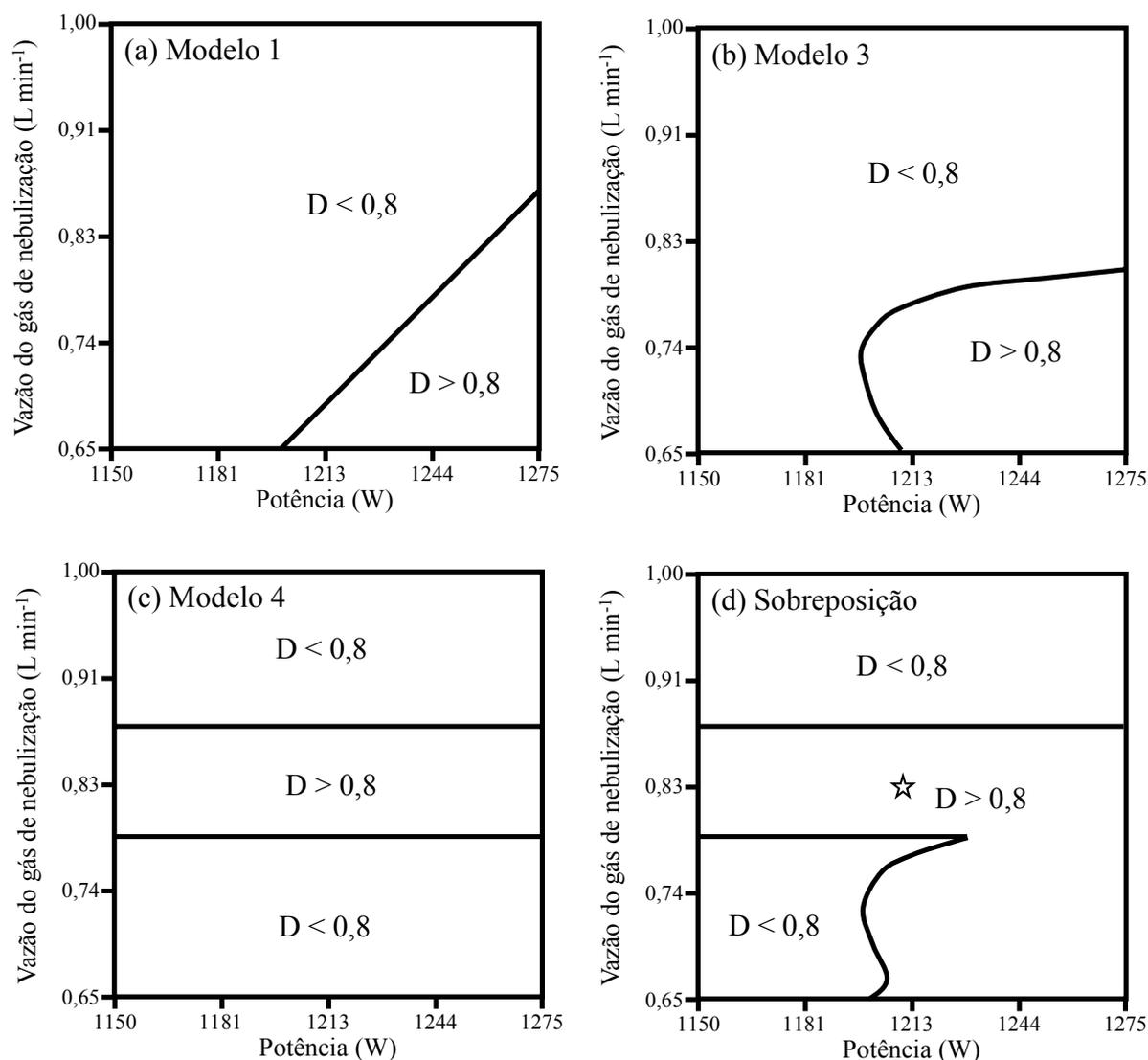
A previsão do modelo quatro foi a melhor em comparação com os outros modelos. Embora os modelos 1 e 3 não tenham apresentado valores mais indicados de F1 calculado, eles foram considerados.

O fato desses modelos não apresentarem boas previsões indicam que realmente as faixas de variação das variáveis testada foi muito pequena (valores limitados pelo equipamento). Este fato apesar de não ser o ideal não invalida os resultados obtidos podendo-se obter da mesma forma a uma região ótima de trabalho.

Os modelos finais obtidos foram:

- 1)  $D = 0,494 + 0,185 [\text{potência}] - 0,217 [\text{vazão}]$
- 2) Não foi possível estabelecer um modelo
- 3)  $D = 0,691 - 0,40[\text{vazão}] - 0,347 [\text{vazão}]^2 - 0,370 [\text{potência}][\text{vazão}]$
- 4)  $D = 0,858 - 0,853 [\text{vazão}]^2$

Através desses modelos gerados foi possível obter os gráficos de contorno, que podem ser visualizados na Figura 5.1.1.3 (a,b,c). Como pode ser observado não foi possível gerar o gráfico do modelo 2 (Recuperação + LOQ do Composto Central no modo radial), dessa forma ele não pode ser usado para extrair conclusões sobre a região de ótimo.



**FIGURA 5.1.1.3** Gráficos de contorno dos modelos gerados (a,b e c) e sobreposição dos mesmos (d).

A Figura 5.1.1.3 (d) mostra os resultados da união dos gráficos de contorno em relação aos valores de D. Como pode ser observado, existe uma região (D entre 0,8 e 1) que proporciona bons resultados para todos os analitos estudados. Neste caso, as condições de trabalho finais selecionados foram uma potência de radiofrequência de 1200 W e uma vazão do gás de nebulização de 0,825 L min<sup>-1</sup>(ver estrela na Figura 5.1.1.3 (d)). Esta combinação proporciona um compromisso entre todos os analitos em ambos os modos de determinação (axial e radial). Na Tabela 5.1.1.18 pode-se observar as situações mais indicadas de trabalho, situações estas que foram bem próximas às típicas de um equipamento trabalhando em condições robustas.

**TABELA 5.1.1.18** Parâmetros operacionais otimizados.

	<b>Variáveis</b>	<b>Condições</b>
1	Tempo de integração para baixas linhas de emissão (s)	5
2	Tempo de integração para altas linhas de emissão (s)	5
3	Vazão de introdução da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	2,1
4	Vazão de amostra durante as análises (mL min <sup>-1</sup> )	2,1
5	Tempo de estabilização da bomba (s)	25
6	Potência de radiofrequência aplicada (W)	1200
7	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,25
8	Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,83
9	Vazão do gás de resfriamento (L min <sup>-1</sup> )	16

### 5.1.2-LIBS

Os experimentos com LIBS tiveram como objetivo tentar correlacionar os sinais de intensidade dos metais (Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb) e características das amostras (cor, por exemplo) com as concentrações obtidas. Desta forma, foram estudadas 3 variáveis (potência do laser, “spot size” e “delay time”) na otimização das condições do LIBS, para esse estudo foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ . Esse tipo de planejamento tem como objetivo investigar as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de suas interações sobre as respostas obtidas<sup>60</sup>. Além desse planejamento também foram testados 3 experimentos no ponto central (nível zero). Os experimentos incluídos no centro do planejamento são de grande valia para se obter uma boa estimativa dos erros experimentais<sup>56,60</sup>.

A amostra utilizada foi uma amostra de sombra preta de origem chinesa (a mesma utilizada no ajuste fino do ICP OES). A amostra não passou por nenhum tipo de pré-tratamento e foi inserida diretamente na câmara de ablação do sistema LIBS. Para cada experimento foram obtidos sinais de 5 pontos e em cada um desses pontos foram registrados espectros de emissão de 5 pulsos.

No total foram estudados 11 experimentos que podem ser visualizados na Tabela 5.1.2.1.

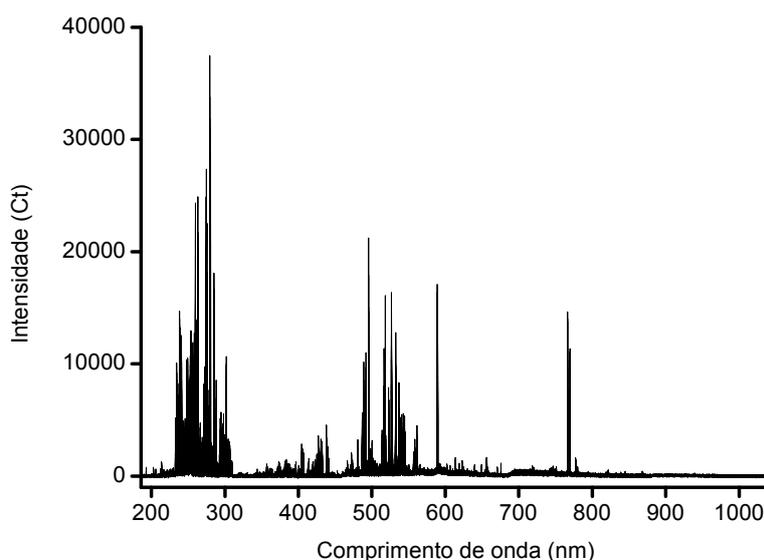
**TABELA 5.1.2.1** Planejamento fatorial completo + 3 réplicas no ponto central (experimento 1 a 3).

<b>Experimento</b>	<b>Potência do Laser (%)</b>		<b>Spot size (<math>\mu\text{m}</math>)</b>		<b>Delay time (<math>\mu\text{s}</math>)</b>	
	<b>Normalizado</b>	<b>Real</b>	<b>Normalizado</b>	<b>Real</b>	<b>Normalizado</b>	<b>Real</b>
<b>1</b>	0	75	0	150	0	1
<b>2</b>	0	75	0	150	0	1
<b>3</b>	0	75	0	150	0	1
<b>4</b>	-1	50	-1	50	-1	0,5
<b>5</b>	1	100	-1	50	-1	0,5
<b>6</b>	-1	50	1	250	-1	0,5
<b>7</b>	1	100	1	250	-1	0,5
<b>8</b>	-1	50	-1	150	1	1,5
<b>9</b>	1	100	-1	50	1	1,5
<b>10</b>	-1	50	1	250	1	1,5
<b>11</b>	1	100	1	250	1	1,5

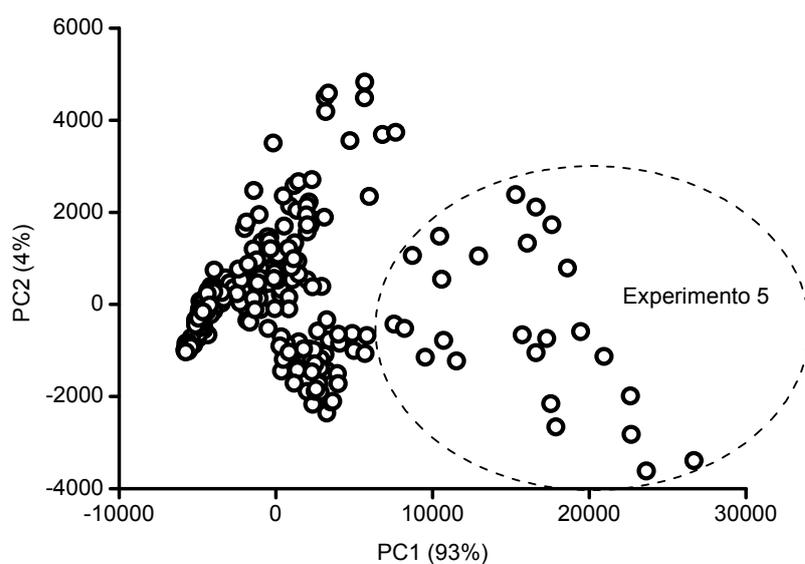
A variável potência do laser foi realizada em relação à porcentagem da energia do laser que seria aplicada a amostra no processo de ablação. Já o “spot size” se refere à área de amostra que sofreu o processo de ablação, neste caso esse parâmetro está correlacionado ao tamanho da cratera formada na amostra.

A variável “delay time” se refere ao tempo que decorre entre o processo de ablação e as medições dos espectros de emissão.

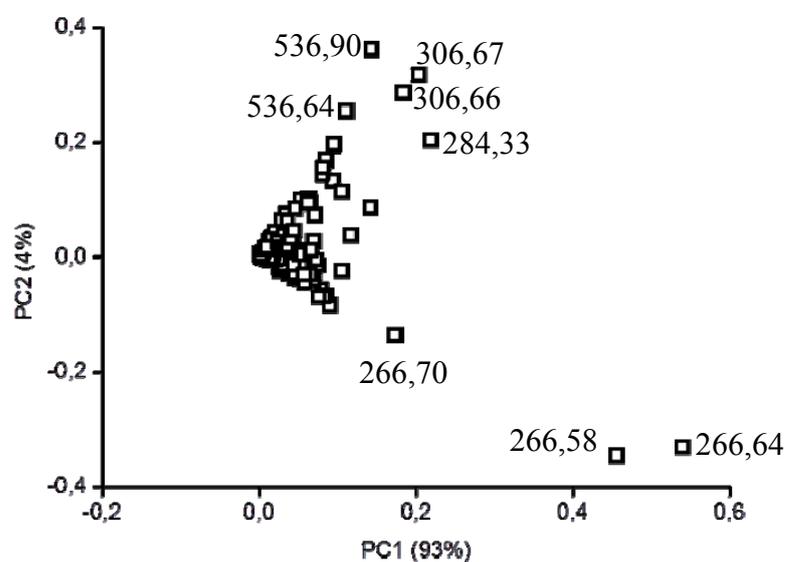
Apesar do equipamento efetuar “leitura” dos sinais de emissão na faixa de 186 a 1042 nm, foi obtido como resposta sinais de emissão na faixa de 205,787 - 536,901 nm, a partir dos 275 espectros (essa faixa compreende os sinais de emissão dos analitos em estudo espectros no total). Na Figura 5.1.2.1 é possível visualizar um exemplo dos espectros obtidos pelo equipamento. Os sinais de emissão obtidos passaram por um processo de pré-processamento onde foram centrados na média. Após isso foi calculada uma PCA utilizando o programa Pirouette, o gráfico de scores obtido está representado na Figura 5.1.2.2 e na Figura 5.1.2.3 está o gráfico de loadings.



**FIGURA 5.1.2.1** Espectro de LIBS obtido a partir da análise de uma amostra de sombra preta.



**FIGURA 5.1.2.2** Gráfico de Scores dos experimentos realizados em LIBS (planejamento fatorial completo  $2^3$ ).



**FIGURA 5.1.2.3** Gráfico de Loadings dos experimentos realizados em LIBS (planejamento fatorial completo  $2^3$ ).

No gráfico de scores estão representados os 275 espectros referentes aos 11 experimentos testados. Para construção desse gráfico foram selecionados 2 fatores, ou seja, 2 PC's, esses fatores explicavam 97 % da variância, sendo 93% explicado pela PC1 e 4% pela PC2.

Ao analisar esse gráfico é possível perceber uma nítida separação dos espectros referentes ao experimento 5. Estes espectros se apresentavam nos quadrantes positivos do gráfico enquanto os outros no centro do gráfico, essa separação indica que os valores de intensidade dos espectros, do experimento 5, se destacaram dos demais positivamente, ou seja, esses espectros foram os que apresentaram maiores valores de intensidade em relação aos outros. Foram analisadas também duas classes diferentes (pulsos e pontos) e não houve separação perceptível de acordo com as mesmas, indicando uma homogeneidade da amostra.

Como a resposta de interesse seria aquela com maiores valores de intensidade, o experimento 5 foi considerado como o experimento com condições ótimas de trabalho, sendo essas: potência do laser de 100%, “spot size” de 50  $\mu\text{m}$  e “delay time” de 0,5  $\mu\text{s}$ .

O gráfico de loadings (Figura 5.1.2.3) mostra uma grande correlação entre a intensidade das linhas 266,58 e 266,64 nm (mais distantes das outras linhas), linhas estas provavelmente referentes ao analito Fe, e os espectros do experimento 5. O analito Fe provavelmente se destacou por ser um metal encontrado em grande concentração na amostra. Como visto anteriormente, óxidos de ferro são muito utilizados como corantes, em relação à coloração preta (amostra testada) o  $\text{FeO}\cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  pode ser utilizado como pigmento<sup>16</sup>.

## 5.2-Otimização do preparo das amostras

### 5.2.1–Sombra infantil para os olhos

Como mencionado anteriormente, a etapa de preparo de amostra em grande parte dos trabalhos com cosméticos utiliza ácidos concentrados, geralmente  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HF}$ <sup>12, 31,35</sup>. Além do uso de ácidos concentrados ser um risco a integridade física dos analistas, eles também apresentam inconvenientes como: custo elevado, maior geração de resíduos, sinais elevados de brancos e necessidade de elevadas diluições anterior às medidas, devido à incompatibilidade dos equipamentos com uso de ácidos concentrados<sup>39</sup>.

Dessa forma a utilização de ácidos diluídos para a mineralização de amostras cosméticas é de grande interesse e foi proposta neste trabalho. Neste estudo foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ , totalizando 8 experimentos. As variáveis estudadas foram: massa da amostra, concentração de ácido nítrico e tempo de aquecimento, na Tabela 5.2.1.1 é possível visualizar todos os experimentos realizados e os valores normalizados e reais.

A temperatura do bloco digestor foi fixada em 100 °C, durante a realização dos experimentos as amostras de sombra (em pó) permaneciam na superfície da solução, por causa do pequeno tamanho de partícula das amostras e o elevado valor de tensão superficial da água. Para diminuir a tensão superficial e fazer com que o pó se misturasse a solução optou-se em adicionar 1 mL de uma solução de Triton X-100 (5% m/v) em todos os experimentos estudados<sup>61</sup>. Foi adicionado também 2 mL de peróxido de hidrogênio que atua como um reagente oxidante auxiliar quando se usa ácidos diluídos<sup>39</sup>.

**TABELA 5.2.1.1** Planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) para as amostras de sombra.

Experimento	Massa (mg)		Concentração HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )		Tempo (horas)	
	Norm.	Real	Norm.	Real	Norm.	Real
<b>1</b>	-1	100	-1	2	-1	1
<b>2</b>	+1	250	-1	2	-1	1
<b>3</b>	-1	100	+1	7	-1	1
<b>4</b>	+1	250	+1	7	-1	1
<b>5</b>	-1	100	-1	2	+1	3
<b>6</b>	+1	250	-1	2	+1	3
<b>7</b>	-1	100	+1	7	+1	3
<b>8</b>	+1	250	+1	7	+1	3

As respostas observadas foram em relação à concentração final (mg kg<sup>-1</sup>) dos analitos, ou seja, concentração final após diluições para acidez de 10% v/v. A amostra utilizada para esses experimentos foi uma amostra de sombra preta (a mesma da otimização das condições experimentais dos equipamentos). Para os 8 experimentos testados foram efetuadas leituras em triplicata tanto no modo axial quanto no radial.

Nesse caso para se obter uma condição de compromisso de trabalho utilizou-se a função de desejabilidade individual para maximizar (equação 1). Com os valores de *di* obtidos para cada analito, nos dois modos de visão (axial e radial), calculou-se valores de desejabilidade global (equação 3) axial (D1) e radial (D2).

Posteriormente fez-se a média geométrica desses dois valores (D), na Tabela 5.2.1.1 é possível observar os valores de D1 e de D2, assim como o valor de D para ambos os modos.

**TABELA 5.2.1.2** Valores de Desejabilidade Global (amostras de sombra).

<b>Experimentos</b>	<b>Valores de D</b>		
	<b>Axial (D1)</b>	<b>Radial (D2)</b>	<b>Axial e Radial (D)</b>
<b>1</b>	0,62	0,64	0,63
<b>2</b>	0,44	0,47	0,46
<b>3</b>	0,88	0,83	0,85
<b>4</b>	0,71	0,77	0,74
<b>5</b>	0,95	0,89	0,92
<b>6</b>	0,85	0,88	0,86
<b>7</b>	0,93	0,93	0,93
<b>8</b>	0,90	0,96	0,93

Os experimentos 5, 7 e 8 foram os que apresentaram maiores valores de D, ou seja, foram os experimentos que apresentaram as condições mais desejáveis. Como os valores de D foram muito próximos optou-se em adotar as condições do experimento 5 como compromisso.

Tanto o experimento 7 quanto o experimento 8 apresentavam uma maior concentração ácida do que no experimento 5, esse fato influenciou na escolha do experimento 5 como o ideal já que por apresentar um valor mais baixo de concentração ácida exigiria um fator de diluição conseqüentemente menor.

A massa da amostra também foi um fator importante nessa escolha, como a quantidade dessa era limitada optou-se por um experimento em que fosse utilizada a menor massa possível.

### **5.2.2–Batom infantil**

Para o estudo de uma melhor condição de trabalho para a mineralização das amostras de batom foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ , onde as variáveis testadas foram concentração de  $\text{HNO}_3$ , concentração de Triton X-100 e tempo de aquecimento. Assim como no preparo das amostras de sombra, a temperatura de aquecimento do bloco digestor foi fixada em  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e o usou-se 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Neste primeiro planejamento optou-se em fixar a massa da amostra em 100 mg visando minimizar o consumo da mesma.

Foram realizados ao todo 8 experimentos que podem ser visualizados na Tabela 5.2.2.1. Para esses experimentos foi utilizada uma amostra de batom vermelho destinado ao público adulto e de origem chinesa (selecionado para todo o estudo pelo fato de apresentar uma maior massa). Cada experimento foi realizado em duplicata e todas as leituras foram em triplicata tanto no modo axial quanto radial.

**TABELA 5.2.2.1** Planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) para as amostras de batom infantil.

Experimento	Concentração de Triton X-100 (% m v <sup>-1</sup> )		Concentração de HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )		Tempo (horas)	
	Norm.	Real	Norm.	Real	Norm.	Real
<b>1</b>	-1	25	-1	2	-1	1
<b>2</b>	-1	25	+1	7	-1	1
<b>3</b>	+1	50	-1	2	-1	1
<b>4</b>	+1	50	+1	7	-1	1
<b>5</b>	-1	25	-1	2	+1	3
<b>6</b>	-1	25	+1	7	+1	3
<b>7</b>	+1	50	-1	2	+1	3
<b>8</b>	+1	50	+1	7	+1	3

Para se obter uma condição de compromisso de trabalho utilizou-se a função de desejabilidade individual para maximizar (equação 1), as respostas de concentração final (após diluições para acidez de 10% v/v). Com os valores de  $d_i$  obtidos para cada analito, nos dois modos de visão (axial e radial), calculou-se valores de desejabilidade global (equação 3) axial (D1) e radial (D2). Posteriormente fez-se a média geométrica desses dois valores (D), na Tabela 5.2.2.2 é possível observar os valores de D1 e de D2, assim como o valor de D para ambos os modos.

**TABELA 5.2.2.2** Valores de Desejabilidade Global (1ºPlanejamento para amostras de batom infantil).

<b>Experimentos</b>	<b>Valores de D</b>		
	<b>Axial (D1)</b>	<b>Radial (D2)</b>	<b>Axial e Radial (D)</b>
<b>1-1</b>	0,1	0,3	0,2
<b>1-2</b>	0,0	0,4	0,0
<b>2-1</b>	0,9	0,7	0,8
<b>2-2</b>	0,9	0,7	0,8
<b>3-1</b>	0,0	0,0	0,0
<b>3-2</b>	0,0	0,3	0,0
<b>4-1</b>	0,2	0,3	0,3
<b>4-2</b>	0,2	0,0	0,0
<b>5-1</b>	0,2	0,5	0,3
<b>5-2</b>	0,0	0,0	0,0
<b>6-1</b>	1,0	0,8	0,9
<b>6-2</b>	0,9	0,8	0,8
<b>7-1</b>	0,0	0,6	0,0
<b>7-2</b>	0,2	0,4	0,3
<b>8-1</b>	0,1	0,0	0,0
<b>8-2</b>	0,2	0,0	0,0

Os experimentos 2 e 6 foram os que apresentaram maiores valores de D, estes experimentos apresentavam em comum as variáveis concentração de Triton X-100 (25 % m/v) e concentração de HNO<sub>3</sub> (7 mol L<sup>-1</sup>). A partir desses resultados decidiu-se realizar um novo planejamento considerando novamente a variável concentração de Triton X-100 e como nova variável a massa de amostra. Dessa forma foi realizado um planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup> totalizando 4 experimentos com a mesma amostra do planejamento anterior, esses experimentos foram realizados em duplicata e a leitura foi feita em triplicata, os 4 experimentos são apresentados na Tabela 5.2.2.3.

**TABELA 5.2.2.3** Planejamento fatorial completo (2<sup>2</sup>) para as amostras de batom infantil.

Experimento	Concentração de Triton X-100 (% m/v)		Massa (mg)	
	Normalizado	Real	Normalizado	Real
1	-1	5	-1	100
2	-1	5	+1	250
3	+1	25	-1	100
4	+1	25	+1	250

Como a concentração ácida de 7 mol L<sup>-1</sup> foi considerada a melhor condição optou-se em fixa-la, porém devido a isso teve-se que tentar aumentar a massa de amostra utilizada para que assim o fator de diluição fosse menor, evitando dessa forma trabalhar em valores muito próximos do LOQ.

A concentração de Triton X-100 foi novamente analisada, porém agora com valores mais baixos. A condição almejada seria empregar uma menor quantidade de surfactante, reduzindo assim a concentração de C nos digeridos finais.

Inicialmente o consumo do Triton X-100 durante o processo de mineralização era desconhecido, ou seja, ocorreria uma degradação total deste ou não. Era de interesse que este estivesse em menor concentração para deste modo evitar uma alta concentração de compostos orgânicos na tocha do equipamento.

Apesar de não haver um consenso em relação ao tempo de aquecimento (1 hora para o experimento 2 e 3 horas para o experimento 6), qualitativamente o tempo de 3 horas foi mais eficiente no processo de mineralização sendo nítida a perda de pigmentação das amostras, portanto o tempo de aquecimento foi fixado em 3 horas para o segundo estudo (Planejamento 2<sup>2</sup>).

Assim como no estudo anterior as respostas avaliadas foram em relação à concentração final para cada analito, nesse caso a função de desejabilidade individual utilizada foi para maximizar. Com os valores de  $d_i$  obtidos para cada analito, nos dois modos de visão (axial e radial), foram calculados os valores de desejabilidade global axial (D1) e radial (D2). Posteriormente fez-se a média geométrica desses dois valores (D), na Tabela 5.2.2.4 é possível observar os valores de D1 e de D2, assim como o valor de D para ambos os modos.

**TABELA 5.2.2.4** Valores de Desejabilidade Global (2ºPlanejamento para amostras de batom infantil).

<b>Experimentos</b>	<b>Valores de D</b>		
	<b>Axial (D1)</b>	<b>Radial (D2)</b>	<b>Axial e Radial (D)</b>
<b>1-1</b>	0	0	0
<b>1-2</b>	0	0	0
<b>2-1</b>	0	0	0
<b>2-2</b>	0,6	0,3	0,6
<b>3-1</b>	0	0	0
<b>3-2</b>	0	0	0
<b>4-1</b>	0,7	0,6	0,7
<b>4-2</b>	0,8	0,5	0,8

Como visto na Tabela 5.2.2.4 o experimento 4 foi o que apresentou maiores valores de D sendo então a condição desse experimento a mais desejável, na Tabela 5.2.2.5 é possível visualizar as condições do experimento 4.

**TABELA 5.2.2.5** Condições experimentais de compromisso para as amostras de batom infantil.

<b>Experimento 4</b>	
Tempo de Aquecimento	3 horas
Temperatura de Aquecimento	100 °C
Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30% m v <sup>-1</sup> )	2 mL
Massa de amostra	250 mg
Volume e concentração de HNO <sub>3</sub>	5 mL (7 mol L <sup>-1</sup> )
Volume de Triton X-100	1 mL (25 % m/v)

### 5.3–Desempenho Analítico

Após finalizar todos os estudos de otimização alguns parâmetros de desempenho analítico como a sensibilidade, repetibilidade, faixa linear, LOQ e LOD, foram determinados e estão apresentados na Tabela 5.3.1 (modo axial) e Tabela 5.3.2 (modo radial) para as sombras e na Tabela 5.3.3 (modo axial) e Tabela 5.3.4 (modo radial) para os batons. Para o cálculo dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foi levado em consideração o uso do conceito da concentração equivalente ao sinal de fundo (BEC- *background equivalente concentration*), definido como a concentração do analito que produz sinal equivalente à intensidade de emissão ao fundo da linha medida<sup>62</sup>. O limite de detecção do procedimento foi estimado considerando a massa de amostra e as diluições empregadas após a mineralização da amostra.

O cálculo dos valores de BEC, LOQ e LOD estão apresentados nas equações 10, 11 e 12, respectivamente:

$$\text{BEC} = \frac{I_{\text{branco}}}{m} \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{BEC} \times \text{RSD}}{100} \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \text{BEC} \times \text{RSD}}{100} \quad \text{Equação 12}$$

Onde  $I_{\text{branco}}$  é o valor de intensidade do branco analítico,  $m$  é o coeficiente angular da curva de calibração e RSD é o desvio padrão relativo de 10 medidas do branco analítico.

Para o cálculo da precisão (repetitividade), foi determinado o desvio padrão relativo (RSD – *Relative Standard Deviation*) de 3 medidas de uma solução multielementar com concentração de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cd,  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  para Pb e  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  para Co, Cr, Cu e Ni.

Os métodos apresentaram bons resultados com RSD's menores que 10% e com bons limites de quantificação para todos os analitos. Sendo assim o método apresenta sensibilidade adequada para determinar as concentrações exigidas pelas legislações e até mais baixas que estas<sup>25, 26, 27, 28, 29, 30, 31</sup>.

**TABELA 5.3.1** Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb\* no modo axial, após a otimização do método para sombras.

<b>Parâmetros</b>	<b>Cd 228,8</b>	<b>Co 228,6</b>	<b>Cr 357,8</b>	<b>Cu 224,7</b>	<b>Ni 341,4</b>	<b>Pb 283,3*</b>
Equação da reta	$y = 7,3 x + 10,4$	$y = 5,03 x + 6,25$	$y = 14,6 x + 5,9$	$y = 2,7 x + 16,8$	$y = 3,7 x + 2,6$	$y = 0,004 x + 0,008$
Coefficiente de regressão (r)	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,5-80	5-1500	5-1500	5-1500	5-1500	5-120
Limite de Detecção ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,03	0,06	0,06	0,08	0,2	0,02
Limite de Quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,1	0,2	0,2	0,3	0,8	0,06
Repetibilidade (%) n=3	0,3	0,3	0,5	0,2	0,5	2,5

\*Determinado em GF AAS

**TABELA 5.3.2** Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu e Ni no modo radial, após a otimização do método para sombras.

<b>Parâmetros</b>	<b>Cd 228,8</b>	<b>Co 228,6</b>	<b>Cr 357,8</b>	<b>Cu 224,7</b>	<b>Ni 341,4</b>
Equação da reta	$y = 1,03 x + 1,28$	$y = 0,7 x + 0,6$	$y = 0,9 x + 0,6$	$y = 0,3 x + 1,8$	$y = 0,3 x - 0,1$
Coefficiente de regressão (r)	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,5-80	5-1500	5-1500	5-1500	5-1500
Limite de Detecção ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,2	0,2	0,7	0,8	0,9
Limite de Quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,6	0,7	2,5	2,7	3,0
Repetibilidade (%) n=3	1,3	0,7	1,8	1,4	5,4

**TABELA 5.3.3** Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb\* no modo axial, após a otimização do método para batons.

<b>Parâmetros (Axial)</b>	<b>Cd 228,8</b>	<b>Co 228,6</b>	<b>Cr 283,5</b>	<b>Cu 324,7</b>	<b>Ni 231,6</b>	<b>Pb 283,3*</b>
Equação da reta	$y = 7,4 x + 15,6$	$y = 5,0 x + 22,3$	$y = 10,0 x + 101,0$	$y = 27,6 x + 376,4$	$y = 2,8 x + 14,3$	$y = 0,004 x - 0,001$
Coeficiente de regressão (r)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99
Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,5-80	5-1500	5-1500	5-1500	5-1500	5-100
Limite de Detecção ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,02	0,04	0,02	0,02	0,07	0,01
Limite de Quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,07	0,1	0,07	0,08	0,2	0,04
Repetibilidade (%) n=3	0,1	0,6	0,5	0,3	0,7	4,2

\*Determinado em GF AAS

**TABELA 5.3.4** Parâmetros analíticos obtidos para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu e Ni no modo radial, após a otimização do método para batons.

<b>Parâmetros (Radial)</b>	<b>Cd 228,8</b>	<b>Co 228,6</b>	<b>Cr 283,5</b>	<b>Cu 324,7</b>	<b>Ni 231,6</b>
Equação da reta	$y = 0,9 x + 1,8$	$y = 0,5 x + 2,2$	$y = 1,3 x + 13,0$	$y = 3,0 x + 47,2$	$y = 0,3 x + 1,3$
Coefficiente de regressão (r)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2,5-80	5-1500	5-1500	5-1500	5-1500
Limite de Detecção ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,1	0,1	0,2	0,09	0,4
Limite de Quantificação ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	0,4	0,5	0,6	0,3	1,2
Repetibilidade (%) n=3	0,9	0,3	0,8	0,08	0,6

## **5.4–Determinações em ICP OES e GF AAS**

### **5.4.1–Sombra infantil para os olhos**

O método proposto de preparo de amostra foi aplicado para a mineralização das 14 amostras de sombra para os olhos. Todas as amostras foram mineralizadas em triplicata sem adição de padrão e com adição de padrão sendo que a concentração final de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (após as diluições) foi de 40, 40, 700, 700, 200 e 80  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Com os resultados obtidos foram realizados os cálculos de recuperação para cada amostra a fim de verificar se durante o processo de mineralização não havia perda de analitos.

Foram selecionadas as respostas para comprimentos de onda que apresentassem melhores resultados de recuperação. No caso das amostras de sombra, os comprimentos de onda utilizados estão apresentados na Tabela 5.4.1.1. As Tabelas 5.4.1.2 e 5.4.1.3 mostram os resultados de concentração e recuperação (média das triplicatas) para cada analito no modo axial e para cada amostra, já nas Tabelas 5.4.1.4 e 5.4.1.5 são encontrados os mesmos valores, porém para o modo de visão radial.

**TABELA 5.4.1.1** Comprimentos de onda utilizados para a determinação dos analitos nas amostras de sombra.

<b>Analito</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
<b>Cd</b>	228,8(I)
<b>Co</b>	228,6(II)
<b>Cr</b>	357,8(I)
<b>Cu</b>	224,7(II)
<b>Ni</b>	341,4(I)
<b>Pb*</b>	283,3(I)

\*Determinado em GF AAS

\*\*Linhas atômicas (I) ou iônicas (II)

TABELA 5.4.1.2 Concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb\* obtida no modo axial para as amostras de sombra (n=3).

Amostras	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) Axial						Recuperação (%)					
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb*	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb*
<b>1-Roxo</b>	0,13±0,01	0,29±0,02	1,07±0,01	<LOQ	<LOQ	1,34±0,08	94	81	85	87	115	115
<b>2-Verde</b>	<LOQ	0,32±0,02	0,78±0,06	0,74±0,01	<LOQ	0,94±0,05	96	83	85	90	118	119
<b>3-Azul claro</b>	<LOQ	0,34±0,04	1,39±0,09	<LOQ	<LOQ	0,99±0,04	95	85	83	67	113	114
<b>4-Azul claro</b>	<LOQ	0,37±0,02	1,06±0,01	0,9±0,3	<LOQ	1,00±0,03	93	83	91	85	97	115
<b>5-Vermelho</b>	<LOQ	<LOQ	2,5±0,2	1,1±0,1	<LOQ	7,7±0,2	92	82	90	86	96	100
<b>6-Laranja</b>	4,9±0,2	<LOQ	3,5±0,1	1,1±0,2	<LOQ	44±2	89	81	89	83	96	120
<b>7-Rosa claro</b>	<LOQ	0,29±0,01	0,65±0,03	0,4±0,2	<LOQ	0,46±0,04	89	80	88	83	94	86
<b>8-Amarelo</b>	<LOQ	0,47±0,02	1,8±0,1	0,9±0,3	<LOQ	0,50±0,06	102	100	98	103	106	103
<b>9-Azul claro</b>	6,0±0,1	<LOQ	0,89±0,03	48,2±0,9	<LOQ	34±4	89	89	101	105	98	105
<b>10-Pink</b>	4,6±0,1	<LOQ	1,05±0,05	0,48±0,03	<LOQ	26±2	87	87	102	90	98	97

\*Determinado em GF AAS

TABELA 5.4.1.3 Continuação.

Amostras	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) Axial						Recuperação (%)					
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb*	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb*
<b>11-Preto</b>	<LOQ	3,88±0,09	44,1±3,4	16,7±0,6	23,1±0,5	1,36±0,08	94	92	91	90	103	81
<b>12-Azul claro</b>	<LOQ	2,4±0,4	2,3±0,3	4,6±0,4	<LOQ	1,54±0,06	99	80	94	98	109	94
<b>13-Pink</b>	<LOQ	1,47±0,04	1,75±0,06	3,2±0,5	<LOQ	1,59±0,07	99	91	92	98	104	95
<b>14-Dourado</b>	<LOQ	1,22±0,05	11,5±0,7	15,3±0,8	3,4±0,1	2,25 ± 0,05	89	86	92	87	95	95

\*Determinado em GF AAS

TABELA 5.4.1.4 Concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni obtida no modo radial para as amostras de sombra (n=3).

Amostras	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) Radial					Recuperação (%)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
<b>1-Roxo</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	96	88	85	94	110
<b>2-Verde</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	101	86	84	95	113
<b>3-Azul claro</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	98	87	84	71	110
<b>4-Azul claro</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	98	88	90	90	91
<b>5-Vermelho</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	93	87	90	91	93
<b>6-Laranja</b>	4,9±0,3	<LOQ	3,80±0,04	<LOQ	<LOQ	91	86	90	88	88
<b>7-Rosa claro</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	90	82	89	86	87
<b>8-Amarelo</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	94	99	93	101	99
<b>9-Azul claro</b>	6,1±0,1	<LOQ	<LOQ	46,22±0,08	<LOQ	91	93	100	103	95
<b>10-Pink</b>	4,71±0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	90	91	102	97	94

TABELA 5.4.1.5 Continuação.

Amostras	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) Radial					Recuperação (%)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
<b>11-Preto</b>	<LOQ	4,0±0,1	45,9±3,2	19,0±0,4	21,7±0,7	89	91	92	93	94
<b>12-Azul claro</b>	<LOQ	2,1±0,5	<LOQ	4,9±0,3	<LOQ	90	80	88	96	101
<b>13-Pink</b>	<LOQ	1,4±0,2	<LOQ	3,4±0,3	<LOQ	90	89	88	97	97
<b>14-Dourado</b>	<LOQ	1,1±0,2	12,7±0,4	16,9±0,6	3,4±0,1	88	91	96	94	93

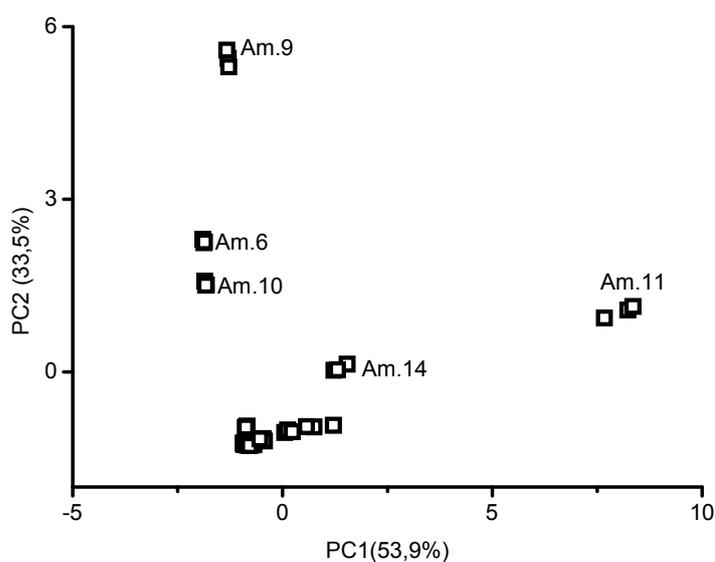
O teste de recuperação foi utilizado também como uma forma de comprovar a exatidão do método, ou seja, o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados e um valor de referência aceito como verdadeiro<sup>63</sup>. Esse teste apresenta problemas como uma avaliação mais otimista dos valores de recuperação, já que os analitos adicionados estão provavelmente presentes em uma forma mais facilmente detectável, porém é uma alternativa quando não há materiais de referência certificados para as amostras estudadas<sup>63</sup>.

Boas recuperações indicam que não ocorreram problemas de perda de analitos durante os processos de mineralização e também demonstra uma boa exatidão do método, no geral as recuperações (modo axial e radial) foram na faixa de (67 - 120%) sendo considerados valores satisfatórios. As duas recuperações mais baixas foram em relação ao analito Cu e isso pode ter ocorrido devido às baixas concentrações já que nesses dois casos o analito apresentava concentrações abaixo do LOQ.

A maior parte das amostras apresentaram concentrações dos analitos abaixo dos valores exigidos pelas legislações e muitas vezes abaixo dos limites de quantificação, principalmente em relação aos analitos no modo radial devido aos altos valores de LOQ para esse modo de visão. As amostras 6, 9 e 10 apresentaram concentrações superiores ao permitido pela legislação para os analitos Cd (valores maiores que 3 ppm)<sup>29</sup> e Pb (valores maiores que 20 ppm)<sup>25,28,29,30</sup>. A amostra 11 apresentou concentração superior ao recomendado que é de 5 ppm para Cr e Ni, a amostra 14 também apresentou concentração superior a 5 ppm, mas apenas para o analito Cr<sup>31</sup>.

Para o estudo quimiométrico foram utilizados os valores de concentração dos analitos das 14 amostras analisadas em triplicata, o que gerou uma matriz com 11 colunas e 42 linhas e realizou-se uma PCA dos dados, para isso, foi efetuado como pré-processamento o auto escalonamento.

Foram selecionadas 3 PC's onde a PC1 explicava 53,9 % da variância, a PC2 33,5 % e a PC3 8,7 %. A Figura 5.4.1.1 apresenta o gráfico de scores (amostras) para a PC1 x PC2 e a Figura 5.4.1.2 o gráfico de loadings (analitos) também para a PC1 x PC2. Já a Figura 5.4.1.3 apresenta o gráfico de scores (amostras) para a PC1 x PC3 e a Figura 5.4.1.4 o gráfico de loadings (analitos) também para a PC1 x PC3.



**FIGURA 5.4.1.1** Gráfico de scores para a PC1 x PC2 (sombas).

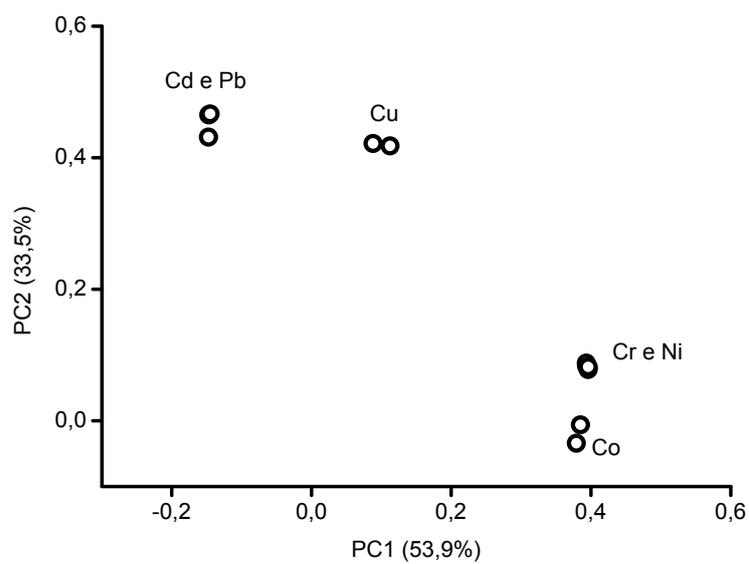


FIGURA 5.4.1.2 Gráfico de loadings para a PC1 x PC2.

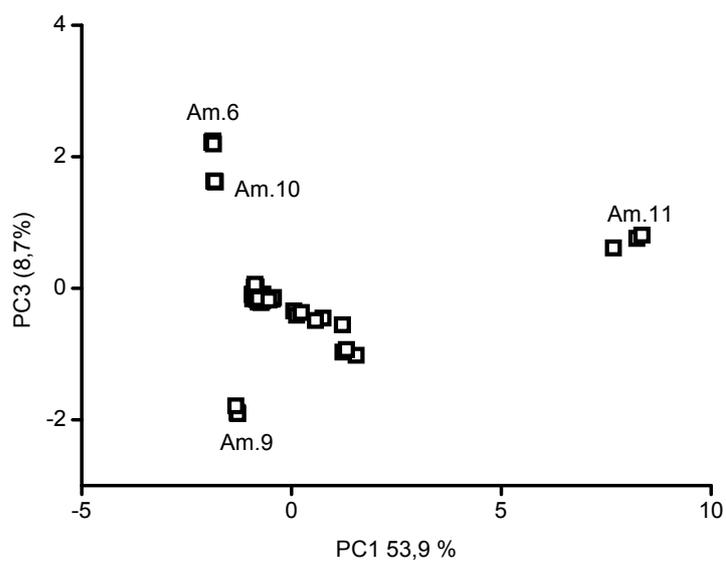
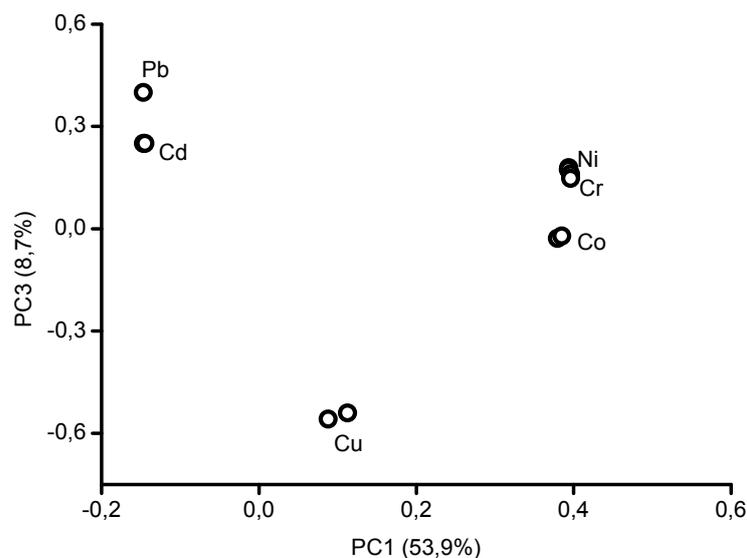


FIGURA 5.4.1.3 Gráfico de scores para a PC1 x PC3 (sombas).



**FIGURA 5.4.1.4** Gráfico de loadings para a PC1 x PC3.

A única classe analisada foi em relação às cores das amostras, já que todas eram da mesma origem e não havia uma grande diferenciação no preço. Nos dois gráficos de scores é possível perceber uma clara separação das amostras 6, 9, 10, 11 e 14 em relação às demais. As triplicatas das amostras apresentaram resultados muito próximos, o que demonstra uma boa repetibilidade do método.

Através dos gráficos de loadings é possível perceber que o analito Pb está extremamente correlacionado com o Cd, da mesma forma que o Ni também está correlacionado com o Cr. A correlação entre esses metais pode indicar que eles são originários da mesma fonte de contaminação. É possível perceber que as amostras 6, 9 e 10 são caracterizadas pelos analitos Pb e Cd, da mesma forma que a amostra 11 é caracterizada pelas concentrações elevadas de Ni e Cr.

Vale ressaltar que para todos os analitos, exceto Pb que foi determinado por GF AAS, os valores de concentrações obtidos na visão axial e na visão radial foram muito próximos.

### **5.4.2-Batom infantil**

O método proposto de preparo de amostra foi aplicado para a mineralização das 8 amostras de batom infantil. Todas as amostras foram mineralizadas em triplicata sem adição de padrão e com adição de padrão sendo que a concentração final de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb (após as diluições) foi de 24, 24, 420, 420, 120 e 48  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Com os resultados obtidos foram realizados os cálculos de recuperação para cada analito em todas as amostras.

Foram selecionadas as respostas para comprimentos de onda que apresentassem melhores resultados de recuperação, no caso das amostras de batom os comprimentos de onda utilizados estão apresentados na Tabela 5.4.2.1. A Tabela 5.4.2.2 mostra os resultados de concentração e recuperação (média das triplicatas) encontrados para cada analito no modo axial e para cada amostra, já na Tabela 5.4.2.3 são mostradas as mesmas informações, porém para o modo de visão radial.

**TABELA 5.4.2.1** Comprimentos de onda utilizados para a determinação dos analitos nas amostras de batom.

<b>Analito</b>	<b>Comprimento de onda (nm)</b>
<b>Cd</b>	228,8(I)
<b>Co</b>	228,6(II)
<b>Cr</b>	283,5(II)
<b>Cu</b>	324,7(I)
<b>Ni</b>	231,6(II)
<b>Pb*</b>	283,3(I)

\*Determinado em GF AAS

\*\*Linhas atômicas (I) ou iônicas (II)

TABELA 5.4.2.2 Concentração de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb\* obtida no modo axial para as amostras de batom (n=3).

Amostras	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) Axial						Recuperação (%)					
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb*	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb*
<b>1-Vermelho</b>	<LOQ	<LOQ	1,48±0,03	<LOQ	<LOQ	0,09±0,02	103	92	88	104	90	102
<b>2-Lilás</b>	<LOQ	0,242±0,009	0,171±0,004	0,16±0,03	<LOQ	0,33±0,05	94	86	89	98	86	103
<b>3-Marrom</b>	<LOQ	<LOQ	3,4±0,5	3,8±0,3	0,57±0,09	0,27±0,06	88	87	87	102	86	85
<b>4-Rosa claro</b>	0,022±0,006	0,36±0,02	0,23±0,02	0,30±0,09	<LOQ	0,38±0,07	92	81	88	101	83	94
<b>5-Rosa</b>	<LOQ	0,6±0,1	3,9±0,2	1,3±0,1	0,10±0,04	11,7±0,7	98	90	99	107	92	84
<b>6-Vermelho</b>	<LOQ	1,22±0,03	5,0±0,7	1,2±0,2	1,3±0,2	1,09±0,02	101	93	96	111	92	90
<b>7-Pink</b>	0,12±0,03	<LOQ	12,2±0,6	3,2±0,2	0,27±0,04	37±7	93	81	92	88	84	85
<b>8-Dourado</b>	<LOQ	0,80±0,02	11,6±1,1	3,5±0,1	3,0±0,1	0,96±0,03	94	89	92	102	89	90

\*Determinado em GF AAS

TABELA 5.4.2.3 Concentração de Cd, Co, Cr, Cu e Ni obtida no modo radial para as amostras de batom.

Amostras	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> ) Radial					Recuperação (%)				
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
<b>1-Vermelho</b>	<LOQ	<LOQ	1,58±0,02	<LOQ	<LOQ	104	96	89	106	94
<b>2-Lilás</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	93	81	88	100	91
<b>3-Marrom</b>	<LOQ	<LOQ	3,3±0,5	3,8±0,4	<LOQ	87	91	88	104	91
<b>4-Rosa claro</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	94	86	89	104	78
<b>5-Rosa</b>	<LOQ	0,6±0,1	3,8±0,2	1,3±0,1	<LOQ	99	100	102	109	100
<b>6-Vermelho</b>	<LOQ	1,40±0,07	5,4±0,7	1,0±0,1	<LOQ	102	102	102	114	103
<b>7-Pink</b>	<LOQ	<LOQ	12,4±0,6	3,1±0,2	<LOQ	94	86	94	90	79
<b>8-Dourado</b>	<LOQ	0,86±0,03	12,3±1,1	3,0±0,3	2,0±0,1	95	96	97	103	100

Todas as amostras apresentaram recuperações satisfatórias, na faixa de 78-114%, isso indica que não ocorreram problemas de perda de analitos durante os processos de mineralização e uma boa exatidão do método.

A maior parte das amostras apresentaram concentrações dos analitos abaixo dos valores estipulados pelas legislações e muitas vezes abaixo dos limites de quantificação, principalmente em relação aos analitos no modo radial devido aos altos valores de LOQ para esse modo de visão. As amostras 7 e 8 apresentaram concentrações superiores ao aceitável que é de 5 ppm para Cr<sup>31</sup>. Apenas a amostra 7 apresentou concentrações de Pb superiores a 20 ppm<sup>25,28,30</sup>, já a amostra 5 apresentou concentração de Pb superior a 10 ppm extrapolando neste caso apenas a legislação Canadense<sup>29</sup>. Para o estudo quimiométrico foram utilizados os valores de concentração dos analitos das 8 amostras analisadas em triplicata, o que gerou uma matriz com 11 colunas e 24 linhas e realizou-se uma PCA dos dados, para isso, foi efetuado como pré-processamento o auto escalonamento.

Neste estudo foram analisadas duas classes que foram a cor da amostra e a marca destas (C ou D). Foram selecionadas 3 PC's onde a PC1 explicava 46,5 % da variância, a PC2 30,7 % e a PC3 15,9 %. As Figuras 5.4.2.1 apresentam o gráfico de scores (amostras) para a PC1 x PC2 e a Figura 5.4.2.2 pode ser observado o gráfico de loadings (analitos) também para a PC1 x PC2. Na Figura 5.4.2.3 pode ser observado o gráfico de scores para a PC1 e PC3 e na Figura 5.4.2.4 o gráfico de loadings (analitos) para a PC1 x PC3.

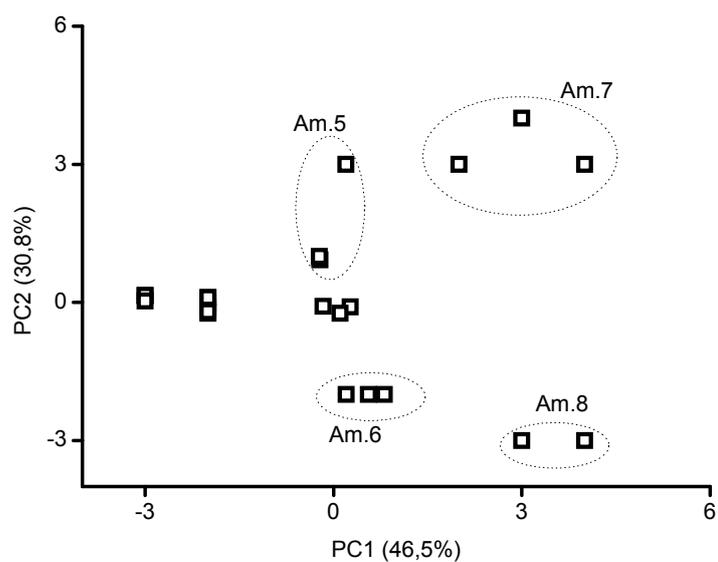


FIGURA 5.4.2.1 Gráfico de scores PC1xPC2 (batons).

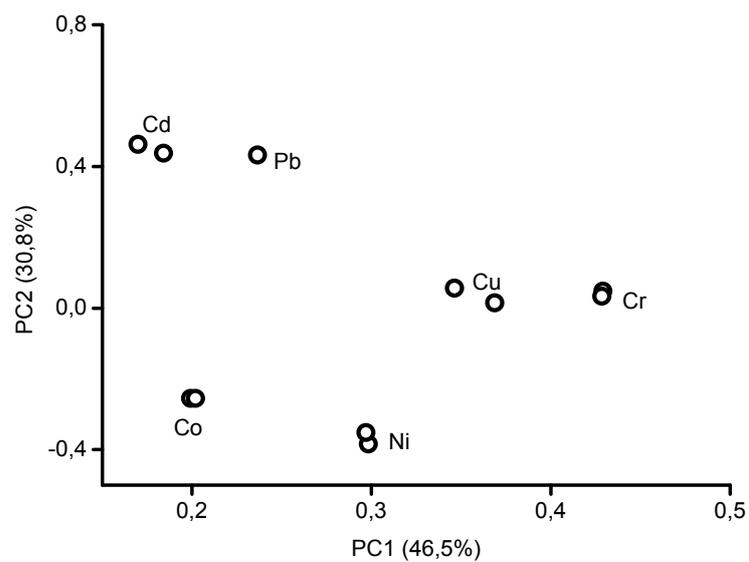
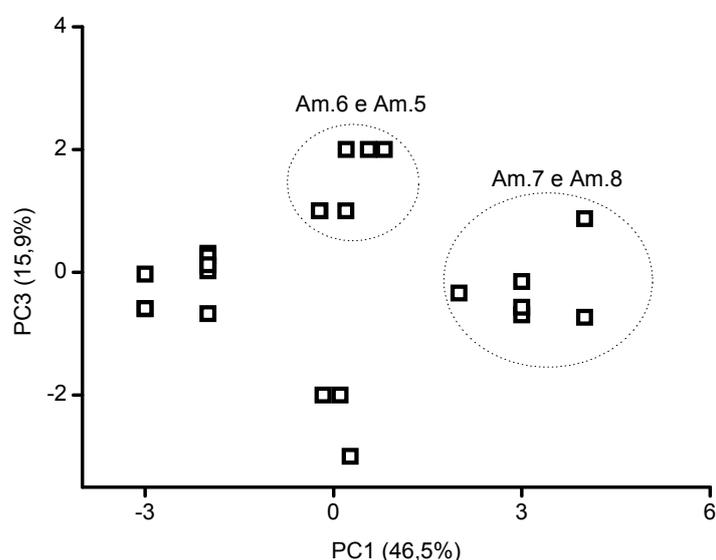


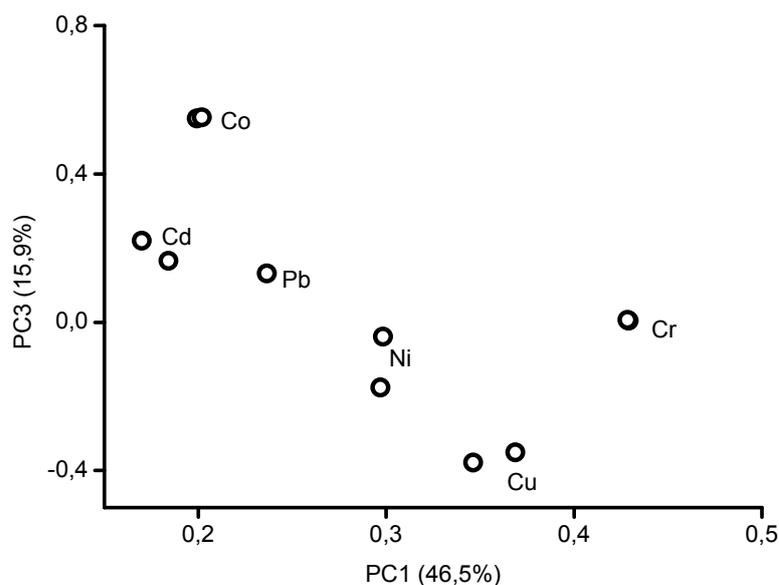
FIGURA 5.4.2.2 Gráfico de loadings PC1xPC2.

Em relação à classe cor é possível observar uma separação entre as amostras 5, 6, 7, 8 e 3 (abaixo da amostra 5). As amostras 5 e 7 estão localizadas na parte positiva tanto da PC1 quanto da PC2 enquanto as amostras 6 e 8 estão na parte positiva da PC1 e negativa da PC2. No gráfico de loadings pode-se notar que na região positiva da PC2 são encontrados os analitos Cd, Pb, isso indica que a alta concentração desses analitos está diretamente correlacionada com a separação das amostras em relação a classe cor (Tabela 4.1.1). Dessa mesma forma a separação das amostras 6 e 8 estão correlacionadas principalmente as concentrações de Ni e Co (região negativa da PC2). A amostra 3 está localizada na parte central das PC's estando dessa forma correlacionada principalmente com os analitos Cu e Cr.

Em relação à classe marca não foi possível observar uma separação entre as amostras no gráfico de PC1xPC2. Vale relembrar que as amostras 5, 6, 7 e 8 são referentes a marca D e as amostras 1, 2, 3 e 4 são referentes a marca C.



**FIGURA 5.4.2.3** Gráfico de scores PC1xPC3 (batons).



**FIGURA 5.4.2.4** Gráfico de loadings PC1xPC3.

No gráfico de scores da PC1xPC3 a separação entre as amostras em relação a classe cor não é tão nítida quando comparado ao gráfico de scores da PC1xPC2. Há uma pequena separação entre as amostras 6 e 5 que se encontram nos quadrantes positivos da PC1 e da PC3, no gráfico de loadings pode-se perceber que essa separação está correlacionada com os analitos Co, Cd e Pb também presentes dos quadrantes positivos das PC's. A amostra 3 é a que mais se separa das outras amostras e esse fato deve estar ligado principalmente aos analitos Ni e Cu. As amostras 7 e 8 se separaram um pouco e isso provavelmente está correlacionado as concentrações de Cd, Co, Cr e Pb.

No que diz respeito à classe marca, o gráfico de scores da PC1xPC3 apresentaram uma nítida separação entre as amostras das marcas D e C. As amostras da marca D podem ser encontradas na parte positiva da PC1 e da PC3, exceto amostra 7 e 8 que se encontram na parte negativa da PC3.

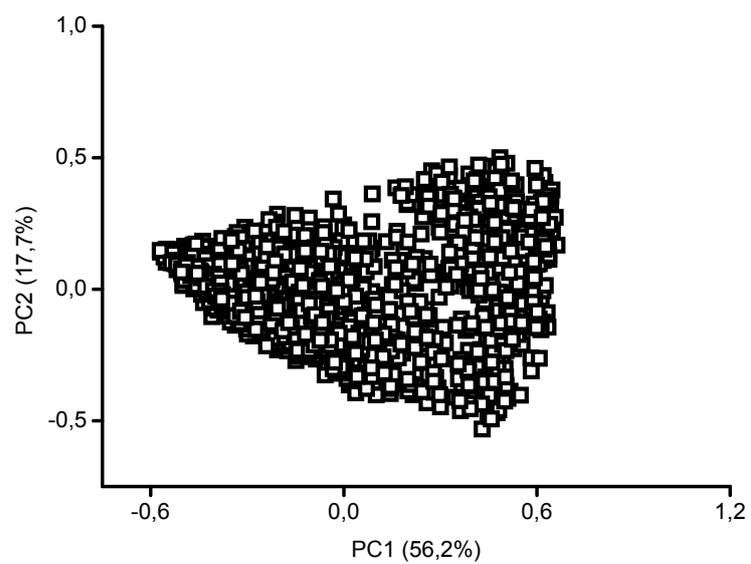
Essa separação está correlacionada principalmente com os analitos Cd, Co, Cr e Pb, ou seja, provavelmente as amostras dessa marca apresentaram maiores concentrações desses analitos em comparação com as amostras da marca C.

## 5.5–LIBS

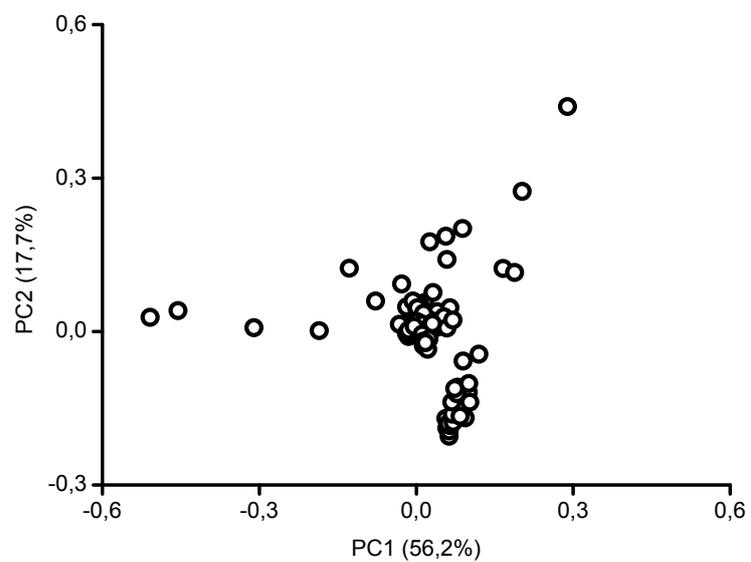
As amostras de cosméticos infantis foram analisadas por LIBS de maneira direta, ou seja, sem nenhum preparo de amostra. Em cada amostra 10 pontos sofreram ablação em diferentes regiões de suas superfícies e em cada ponto foi aplicado 10 pulsos.

Foi obtido como resposta sinais de emissão (faixa de 205,787 – 536,901 nm), faixa esta selecionada de acordo com os analitos de interesse, a partir dos espectros de LIBS (1500 espectros no total). A partir dos sinais obtidos para as amostras de batom e de sombra para os olhos (22 amostras), gerou-se uma matriz com 1500 linhas e 124 colunas e realizou-se uma PCA dos dados. Para isso, foram centrados na média. As 124 colunas se referem aos comprimentos de onda selecionados de acordo com os analitos.

Para a realização da PCA foram selecionadas 6 classes de estudo: cor, ponto, pulso, marca, observação (opaca ou cintilante) e tipo (batom ou sombra). Foram selecionadas 3 PC's sendo que a PC1 explicava 56,2% da variância dos dados, a PC2 explicava 17,7% e a PC3 5,9%. Na Figura 5.5.1 é possível observar o gráfico de scores da PC1xPC2 e na Figura 5.5.2 o gráfico de loadings também da PC1xPC2.



**FIGURA 5.5.1** Gráfico de scores PC1XPC2 (todas as amostras).



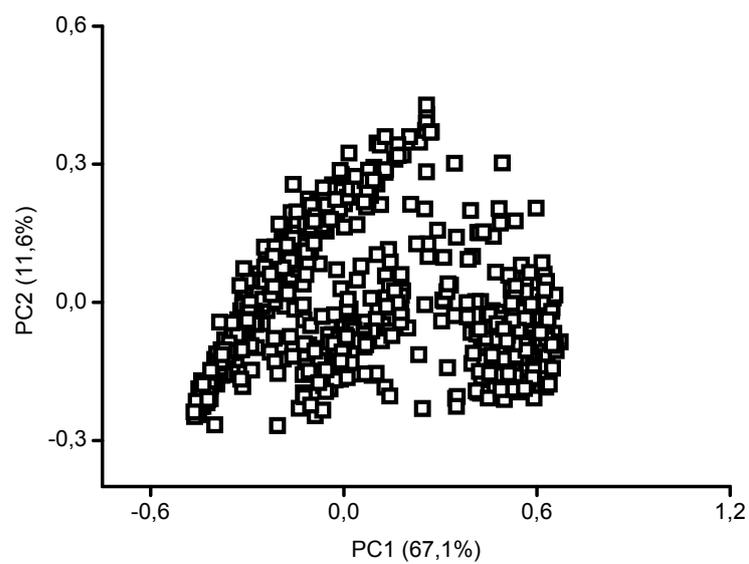
**FIGURA 5.5.2** Gráfico de loadings PC1XPC2.

Ao observar o gráfico de scores da PC1xPC2 é possível perceber que não há uma separação entre as amostras para nenhuma das classes analisadas. Essa não diferenciação das amostras indica uma similaridade entre todas elas devido possivelmente ao meio matricial, ou seja, todas apresentam um meio similar em que as pequenas diferenciações entre uma e outra não puderam ser determinadas pelo equipamento (baixa sensibilidade).

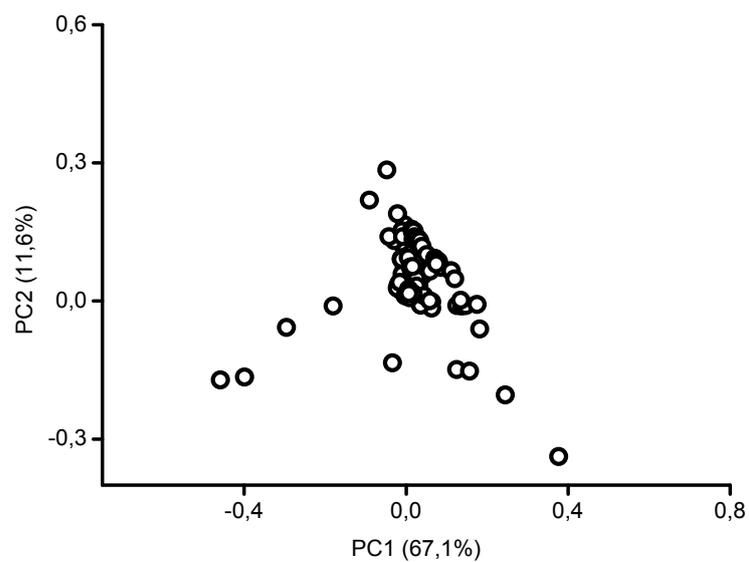
Foram realizados estudos quimiométricos separados para cada tipo de amostra, ou seja, para as amostras de batom e para as de sombra para os olhos.

Para as amostras de sombra foi gerada uma matriz com 700 linhas e 124 colunas e realizou-se uma PCA dos dados sendo estes centrados na média. Para a realização desta PCA foram selecionadas 5 classes de estudo: cor, ponto, pulso, marca e observação (opaca ou cintilante). Foram selecionadas 3 PC's sendo que a PC1 explicava 67,1% da variância dos dados, a PC2 explicava 11,5% e a PC3 5,8%. Na Figura 5.5.3 é possível observar o gráfico de scores da PC1xPC2 e na Figura 5.5.4 o gráfico de loadings também da PC1xPC2.

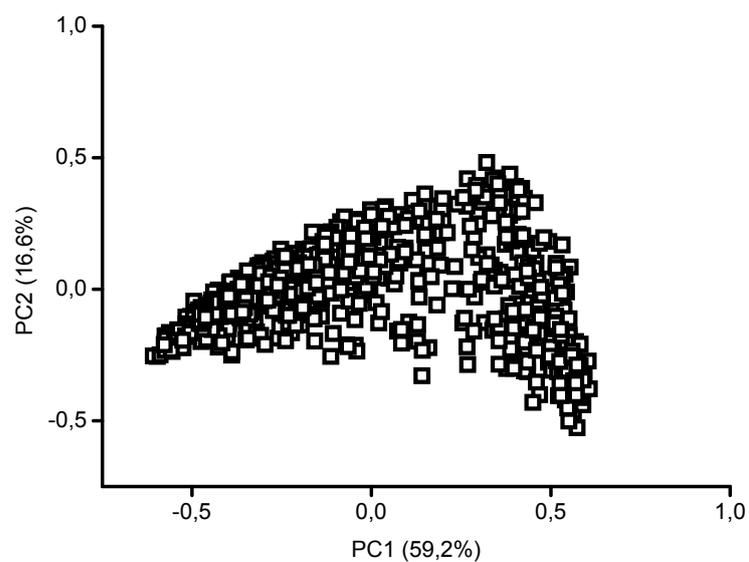
Para as amostras de batom foi gerada uma matriz com 800 linhas e 124 colunas e realizou-se uma PCA dos dados sendo estes centrados na média. As classes analisadas foram as mesmas selecionadas para as amostras de sombra e foram selecionadas 3 PC's sendo que a PC1 explicava 59,8% da variância dos dados, a PC2 explicava 16,6% e a PC3 4,7%. Na Figura 5.5.5 é possível observar o gráfico de scores da PC1xPC2 e na Figura 5.5.6 o gráfico de loadings também da PC1xPC2.



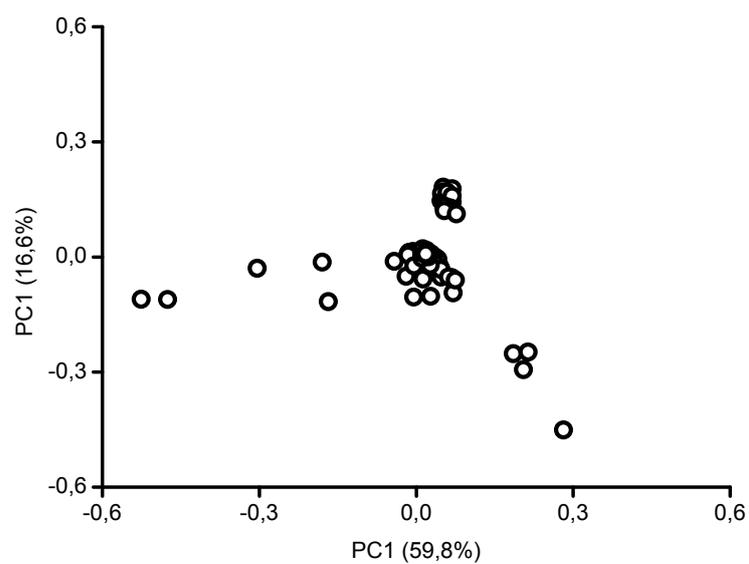
**FIGURA 5.5.3** Gráfico de scores PC1XPC2 (sombras).



**FIGURA 5.5.4** Gráfico de loadings PC1XPC2.



**FIGURA 5.5.5** Gráfico de scores PC1XPC2 (batons).



**FIGURA 5.5.6** Gráfico de loadings PC1XPC2.

Como esperado, mesmo com a divisão entre os tipos de amostra não ocorreu uma separação significativa para as classes estudadas tanto para as amostras de sombra quanto de batom. Esse fato pode ser observado no gráfico de scores para as sombras (Figura 5.5.3) e no gráfico de scores para os batons (Figura 5.5.5).

## **5.6–Teste de verificação de exatidão**

### **5.6.1–Sombra infantil para os olhos**

Na ausência de um material de referência certificado e no intuito de comprovar a exatidão do método proposto (uso de ácidos diluídos), duas amostras de sombra para os olhos foram selecionadas para realizar uma comparação entre métodos. O método comparativo utilizado foi o de digestão com HF e HNO<sub>3</sub> concentrados<sup>44</sup> e para essa digestão foram escolhidas aleatoriamente as amostras 2 e 12 de sombra para os olhos. As digestões foram realizadas em triplicata e os analitos foram determinados em ICP-MS, devido ao alto fator de diluição. As respostas analisadas foram em relação à concentração final de cada analito e estas foram comparadas com as respostas obtidas pelo método proposto. Vale ressaltar que os analitos do método proposto foram determinados em ICP OES e os valores para Pb são referentes aos obtidos em GF AAS, nas Tabelas 5.6.1.1 e 5.6.1.2 são apresentados os valores de concentração obtidos pelos dois métodos de preparo de amostra.

**TABELA 5.6.1.1** Comparação entre métodos para amostra 2 de sombra (n=3).

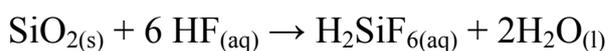
<b>Amostra 2- Verde (concentração em mg kg<sup>-1</sup>)</b>						
	<sup>114</sup> Cd	<sup>59</sup> Co	<sup>53</sup> Cr	<sup>63</sup> Cu	<sup>60</sup> Ni	<sup>206</sup> Pb
<b>ICP OES</b>	<LOQ	0,32±0,02	0,9±0,2	0,8±0,1	0,22±0,07	0,94±0,05
<b>ICP-MS</b>	<LOQ	0,9±0,2	0,2±0,2	0,6±0,5	1,7±0,2	3,6±1,6

**TABELA 5.6.1.2** Comparação entre métodos para amostra 12 de sombra (n=3)

<b>Amostra 12- Azul claro (concentração em mg kg<sup>-1</sup>)</b>						
	<sup>114</sup> Cd	<sup>59</sup> Co	<sup>53</sup> Cr	<sup>63</sup> Cu	<sup>62</sup> Ni	<sup>206</sup> Pb
<b>ICP OES</b>	<LOQ	2,4±0,4	2,2±0,4	4,7±0,4	0,71±0,08	2,7±0,1
<b>ICP-MS</b>	5,1±1,6	1,0±0,2	13,1±2,5	4,5±0,9	4,9±0,8	2,1±0,7

A amostra 2 apresentou valores muito próximos entre os dois métodos apenas para o analito Cu. A amostra 12 apresentou valores muito próximos para Cu e Pb. Embora os valores do método proposto e do método comparativo não sejam muito próximos isso não indica que o método proposto foi ineficiente, até porque essa maior concentração dos analitos pelo método comparativo pode ter sido causada por diversos fatores.

Podem ter ocorrido problemas de interferência durante as medidas já que no momento das análises não foi utilizado nenhuma estratégia para eliminá-las como, por exemplo, o uso de células de colisão e reação. Assim como contaminações durante o preparo da amostra, principalmente em relação ao uso de reagentes contaminados (HF e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). Além desses problemas é possível que estes metais se encontrassem presos aos silicatos presentes nesse tipo de amostra. O ácido fluorídrico age nos silicatos fazendo a dissolução dos materiais que os contêm formando ácido fluorossilícico que pode ser removido na forma de SiF<sub>4</sub> gasoso e fazendo com que os demais constituintes permanecem em solução<sup>64</sup>.



Como se sabe essas condições (HF e HNO<sub>3</sub> concentrados) são condições muito bruscas, com acidez muito superior se comparada à acidez estomacal, por exemplo, dessa forma é duvidoso saber se esses metais possivelmente presos aos silicatos realmente estariam acessíveis ao consumidor do produto no caso de uma ingestão acidental, por exemplo. Para constatar essa hipótese o mais indicado seria realizar estudos mais criteriosos em relação à biodisponibilidade desses metais (tema que foge do objetivo dessa dissertação).

### **5.6.2–Batom infantil**

Assim como no caso das sombras também foi realizado um teste para comprovar a exatidão do método proposto (uso de ácidos diluídos). Esse teste foi realizado comparando os resultados obtidos pelo método proposto com outro método de preparo de amostra.

O método comparativo utilizado foi o de digestão com HF e HNO<sub>3</sub> concentrados<sup>44</sup> e para essa digestão foi utilizada uma amostra de batom vermelho (mesma amostra utilizada na otimização do método proposto). As digestões foram realizadas em triplicata e os analitos foram determinados em ICP OES. As respostas analisadas foram em relação à concentração final de cada analito e estas foram comparadas com as respostas obtidas pelo método proposto. Vale ressaltar que os analitos do método proposto foram determinados em ICP OES, nas Tabelas 5.6.2.1 e 5.6.2.2 são apresentados os valores de concentração obtidos pelos dois métodos de preparo de amostra no modo de leitura axial e radial, respectivamente.

TABELA 5.6.2.1 Comparação entre métodos para amostra de batom (axial) (n=3).

<b>Batom Vermelho (concentração em mg kg<sup>-1</sup>)</b>						
	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb*</b>
<b>ICP OES (HNO<sub>3</sub> diluído)</b>	<LOQ	<LOQ	1,43±0,03	0,8±0,2	<LOQ	0,51±0,03
<b>ICP OES (HF e HNO<sub>3</sub> concentrado)</b>	0,4±0,2	0,60±0,03	0,3±0,2	<LOQ	<LOQ	0,50±0,06

\*Determinado em GF AAS

TABELA 5.6.2.2 Comparação entre métodos para amostra de batom (radial) (n=3).

<b>Batom Vermelho (concentração em mg kg<sup>-1</sup>)</b>					
	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>
<b>ICP OES (HNO<sub>3</sub> diluído)</b>	<LOQ	<LOQ	1,5±0,5	0,9±0,1	0,73±0,05
<b>ICP OES (HF e HNO<sub>3</sub> concentrado)</b>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Nas Tabelas 5.6.2.1 e 5.6.2.2 é possível perceber os baixos valores de concentração para os analitos nos dois métodos de preparo de amostra, porém o método em que foram utilizados ácidos concentrados apresentou em sua maioria concentrações abaixo do LOQ e este fato deve ter relação principalmente com o alto fator de diluição necessário para obter acidez final de 10%.

Dessa forma não foi possível se chegar a uma conclusão exata, sendo o mais ideal realizar um novo estudo com uma técnica mais sensível como ICP-MS assim que possível. De qualquer forma, para ambos os casos (sombra e batom) as concentrações encontradas pelos métodos testados estão abaixo daquelas preconizadas pelas legislações.

## 6-Conclusões

Os novos procedimentos de preparo de amostras de cosméticos infantis apresentaram-se como uma boa alternativa aos métodos de preparo desses tipos de amostra já consolidados (uso de ácidos concentrados).

Com a otimização de todos os parâmetros químicos foi possível uma boa condição de trabalho para a mineralização das amostras de batom e de sombra para os olhos, condição esta que buscava atender a princípios da química verde, ou seja, sem o uso de ácidos concentrados.

A otimização dos equipamentos ICP OES e LIBS permitiu identificar uma região ótima de trabalho para a determinação dos analitos de interesse (Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb) nas amostras estudadas e qualificação das amostras.

Os métodos propostos apresentaram um bom desempenho analítico com boa sensibilidade, baixos valores de LOQ e LOD e valores de reprodutibilidade (RSD) inferiores a 5%. Além disso, as recuperações obtidas para todas as amostras testadas variaram de 70% a 120% indicando uma boa exatidão do método.

Das 14 amostras de sombra infantil para os olhos testadas 5 apresentaram concentrações acima do permitido pelas legislações. As amostras 6, 9 e 10 apresentaram concentrações superiores ao permitido pela legislação para os analitos Cd (em torno de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Pb (em torno de  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ). A amostra 11 apresentou concentração superior ao aconselhável (5 ppm) para Cr ( $44 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Ni ( $23 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e a amostra 14 também apresentou concentração superior ao recomendável para o analito Cr ( $11 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Já das 8 amostras de batom analisadas 2 apresentaram concentrações superiores ao recomendável para o analito Cr (em torno de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e outras 2 apresentaram altas concentrações de Pb (na faixa de 12 a  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

A quimiometria apresentou-se como uma boa ferramenta para o tratamento dos dados e otimização dos equipamentos e procedimentos químicos, fazendo com que se pudesse chegar de forma rápida e com segurança as regiões ótimas de trabalho. Além disso, a união da técnica LIBS juntamente com a quimiometria possibilitou um estudo mais apurado das amostras comprovando a homogeneidade e similaridade entre estas.

Todos os resultados obtidos neste trabalho demonstram o quanto a fiscalização desses tipos de produtos ainda é falha e que se deve tomar um maior cuidado com a qualidade desses produtos que chegam ao mercado consumidor brasileiro e conseqüentemente as mãos das crianças.

## 7-Referências Bibliográficas

- 
- [1] HARDY, A.D.; WALTON, R.I.; VAISHNAV, R.; MYERS, K.A.; POWER, M.R.; PIRRIE, D. “Egyptian eye cosmetics ("kohls"): past and present”. IN: Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage. BRADLEY, D. & CREAGH, D. (Eds.) Holanda, **1**: 173-203, 2006.
- [2] AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. III Caderno de tendências 2014/2015. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/Estudo/>>. Acesso em: 22 out. 2013.
- [3] CHA, N.; LEE, J.; LEE, Y.; JEONG, H., KIM, H.; LEE, S. “Determination of iron, copper, zinc, lead, nickel and cadmium in cosmetic matrices by flame atomic absorption spectroscopy”. Anal. Lett., **43** (2): 259-268, 2010.
- [4] SAINIO, E. L.; JOLANKI, R.; HAKALA, E.; KANERVA, L. Metals and arsenic in eye shadows. Contact Dermatitis, **42**: 5-10, 2000.
- [5] WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. “Principal component analysis”. Chemometr. Intell. Lab., **2**: 37-52, 1987.
- [6] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 79 de 28 de agosto de 2000. Diário Oficial da União, Brasília, 28 de agosto de 2000.
- [7] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 211 de 14 de julho de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, 14 de julho de 2005.
- [8] WITKOWSKI, J.A.; PARISH, L.C. “You’ve come a long way baby: a history of cosmetic lead toxicity”. Clin. Dermatol., **19**:367–370, 2001.
- [9] DRAELOS, Z.D. “Cosmetics and skin care products a historical perspective”. Clin. Dermatol., **18**: 557–579, 2000.
- [10] COUTEUR, P.L.; BURRESON, J. “Os Botões de Napoleão: As 17 Moléculas que Mudaram a História. 1a ed. Jorge Zahar, Rio de Janeiro, 2006. p. 343.

- 
- [11] PARISH, L.P.; CRISSEY, J.T. “Cosmetics: a historical review”. *Clin. Dermatol.* **6**: 1-4, 1988)
- [12] DRAELOS, Z.D. “Special considerations in eye cosmetics”. *Clin. Dermatol.*, **19**: 424–430, 2001.
- [13] VALET, B.; MAYOR, M.; FITOUSSI, F.; CAPELLIER, R.; DORMOY, M.; GINESTAR, J. “Colouring agents in cosmetic products (excluding hair dyes): types of decorative cosmetic products”. IN: *Analysis of Cosmetic Products*. SALVADOR, A.; CHISVERT, A. (Eds.) Reino Unido, 1: 141-152, 2007.
- [14] GUNDUZ, S.; AKMAN, S.. “Investigation of lead contents in lipsticks by solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry”. *Regul. Toxicol. Pharm.*, **65**: 34–37, 2013.
- [15] VOLPE, M.G.; NAZZARO, M.; COPPOLA, R.; RAPUANO, F.; AQUINO, R.P. “Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA”. *Microchem J.* , **101**: 65-69, 2012.
- [16] BOCCA, B.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; FORTE, G. “Toxic metals contained in cosmetics: a status report”. *Regul. Toxicol. Pharm.*, **68**: 447-467, 2014.
- [17] WOLF, R.; WOLF, D.; ZU, B.T.; ZU, Y.T. “Contact dermatitis to cosmetics”. *Clin. Dermatol.*, **19**: 502–515, 2001.
- [18] TAN, C.H.; RASOOL, S.; JOHNSTON, G.A. “Contact dermatitis: allergic and irritant” *Clin. Dermatol.*, **32**: 116–124, 2014.
- [19] CASTANEDO-TARDAN, M.P; ZUG, K.A. “Patterns of cosmetic contact allergy”. *Clin. Dermatol.*, **27**: 265–280, 2009.
- [20] FORTE, G.; PETRUCCI, F.; BOCCA, B. “Metal allergens of growing significance: epidemiology, immunotoxicology, strategies for testing and prevention”. *Inflamm Allergy Drug Targets*, **7**: 1-18, 2008.

- 
- [21] BOCCA, B.; FORTE, G.; PETRUCCI, F.; CRISTAUDO, A. “Levels of nickel and other potentially allergenic”. *J. Pharmaceut. Biomed.*, **44**: 1197–1202, 2007.
- [22] BASKETTER, D. A.; ANGELINI, G.; INGBER, A.; KERN, P.S.; MENNE, T. “Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium”. *Contact Dermatitis*: **49**: 1–7, 2003.
- [23] KOSSOWSKA, B.; DUDKAB, I.; GANCARZB, R.; ANTONOWICZ-JUCHNIEWICZC, J. “Application of classic epidemiological studies and proteomics in research of occupational and environmental exposure to lead, cadmium and arsenic”. *Int. J. Hyg. Envir. Heal.*, **216**: 1– 7 , 2013.
- [24] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 48 de 16 de março de 2006. Diário Oficial da União, Brasília, 16 de março de 2006.
- [25] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 44 de 9 de agosto de 2012. Diário Oficial da União, Brasília, 9 de agosto de 2012.
- [26] AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução nº 38 de 21 de março de 2001. Diário Oficial da União, Brasília, 21 de março de 2001.
- [27] THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. Regulation (EC) nº 1223/2009 de 30 de novembro de 2009. Official Journal of the European Union, 22 de dezembro de 2009.
- [28] U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE. Electronic code of federal regulations. Disponível em: < <http://www.ecfr.gov/cgi-bin/> >. Acesso em: 18 fev. 2014.
- [29] HEALTH CANADA. Guidance on heavy metal impurities in cosmetics. Disponível em: < [http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy\\_metals-metiaux\\_lourds/index-eng.php](http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy_metals-metiaux_lourds/index-eng.php) >. Acesso em: 18 fev. 2014.
- [30] BfR, BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG. Kosmetische Mittel: BfR empfiehlt Schwermetallgehalte über Reinheitsanforderungen der Ausgangsstoffe zu regeln, Stellungnahme nº. 025/2006. Disponível em:

---

<[http://www.bfr.bund.de/cm/343/kosmetische\\_mittel\\_bfr\\_empfiehl\\_schwermetalle\\_gehalte\\_ueber.pdf](http://www.bfr.bund.de/cm/343/kosmetische_mittel_bfr_empfiehl_schwermetalle_gehalte_ueber.pdf)>. Acesso em 18 de fev. de 2014.

[31] CAPELLI, C.; FOPPIANO, D.; VENTURELLI, G.; CARLINI, E., MAGI, E.; IANNI, C. “Determination of arsenic, cadmium, cobalt, chromium, nickel, and lead in cosmetic face-powders: optimization of extraction and validation”. *Anal. Lett.*, 47 (7): 1201-1209, 2014.

[32] NOBREGA, J.A.; KRUG, F.J. “Sequência analítica”. In: *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar*. KRUG, F.J. (Eds). São Carlos, 2000. p.1-15.

[33] NEMATI, K.; BAKAR, N.K.A.; ABAS, M.R.B.; SOBHANZADEH, E.; LOW, K.H. “Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost”. *J. Hazard. Mater.*, **182**: 453-459, 2010.

[34] CINDRIC, I.J.; KRIZMAN, I.; ZEINER, M.; KAMPIC, S.; MEDUNIC, G.; STINGEDER, G. “ICP-AES determination of minor- and major elements in apples after microwave assisted digestion”. *Food Chem.*, 135 (4): 2675-2680, 2012.

[35] PICCININI, P.; PIECHA, M.; TORRENT, S.F. “European survey on the content of lead in lip products”. *J. Pharmaceut. Biomed.*, **76**: 225–233, 2013.

[36] SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. “Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction”. *Anal. Chim. Acta.*, 462 (1): 59-72, 2002.

[37] OLIVEIRA, E. “Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends”. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2): 174-182, 2003.

[38] AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S.; SHINWARI, S. “Assessment of lead in cosmetic products”. *Regul. Toxicol. Pharm.*, 54 (2): 105-113, 2009.

- 
- [39] ARAUJO, G.C.L.; GONZALEZ, M.H.; FERREIRA, A.G.; NOGUEIRA, A.A.; NOBREGA, J.A. "Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials" *Spectrochim. Acta B*, **57**: 2121-2132, 2002.
- [40] LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.; BATISTA, A.C.F., SILVEIRA, C.C. "Green chemistry" – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa". *Quím. Nova*, 26 (1): 123-129, 2003.
- [41] ZAMORA, D.; ALCALÀ, M.; BLANCO, M. "Determination of trace impurities in cosmetic intermediates by ion mobility Spectrometry". *Anal. Chim. Acta.*, **708**: 69-74, 2011.
- [42] KARIMI, M.A.; HATEFI-MEHRJARDI, A.; MOHAMMADI, S.Z.; MOHADESI, A.; MAZLOUM-ARDAKANI, M.; NEZHAD, M.R.H.; KABIR, A.A. "Solid phase extraction of trace amounts of Pb(II) in opium, heroin, lipstick, plants and water samples using modified magnetite nanoparticles prior to its atomic absorption determination". *J. Iran. Chem. Soc.*, **9**: 171-180, 2012.
- [43] LAVILLA, I.; CABALEIRO, N.; COSTAS, M.; CALLE, I.; BENDICHO, C. "Ultrasound-assisted emulsification of cosmetic samples prior to elemental analysis by different atomic spectrometric techniques". *Talanta*, 80 (1): 109-116, 2009.
- [44] CONTADO, C.; PAGNONI, A. "A new strategy for pressed powder eye shadow analysis: allergenic metal ion content and particle size distribution". *Sci. Total Environ.*, **432**: 173-179, 2012.
- [45] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. "Princípios de Análise Instrumental". 5a ed. Porto Alegre, Bookman, 2002. p. 271.
- [46] HIEFTJE, G.M. "Critical comparison of sources and detection methods in atomic spectrometry". *Fresen. J. Anal. Chem.*, **337**: 528-537, 1990.
- [47] HARRIS, D.C. "Quantitative Chemical Analysis". 7ªed. New York, W.H. Freeman and Company, 2007. p. 644.

- 
- [48] HOU, X.; JONES, B.T. “Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry”. IN: Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. MEYERS (Eds.) Chichester, 1: 9468–9485, 2000.
- [49] IVALDI, C. J., TYSON, F.J., “Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry”. Spectrochim. Acta Part B, **50**: 1207-1226, 1995.
- [50] HAHN, D. W.; OMENETTO, N. “Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields”. Appl. Spectrosc., **66**: 347 – 419, 2012.
- [51] GAUDIUSO, R.; DELL’AGLIO, M.; DE PASCALE. O.; SENESI, G. S.; DE GIACOMO, A. “Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results”. Sensors, **10**, 7434 – 7468, 2010.
- [52] SCHWENKE, H.; KNOTH, J.; BEAVEN, P.A.; KIEHN, R.; BUHRZ, J. “A laser plasma X-ray source for the analysis of wafer surfaces by grazing emission X-ray fluorescence spectrometry”. Spectrochim. Acta Part B, **59**: 1159 – 1164, 2004.
- [53] GONDAL, M.A.; SEDDIGI, Z.S.; NASR, M.M.; GONDAL, B. “Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using Laser Induced Breakdown Spectroscopy”. J. Hazard. Mater., **175**: 726-732, 2010.
- [54] BRERETON, R.G. “Applied Chemometrics for Scientists”. 1a ed. Reino Unido, John Wiley & Sons inc, 2007.
- [55] LEARDI, R. “Experimental design in chemistry: a tutorial”. Anal. Chim. Acta., **652**: 161-172, 2009.
- [56] BRUNS, R.E.; SCARMINIO, I.S.; BARROS NETO, B. “Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria”. 2 a ed. Campinas, Editora da Unicamp, 2001.

- 
- [57] DERRINGER, G.; SUICH, R. "Simultaneous optimization of several response variables". *J. Qual. Technol.*, 12 (4): 214-219, 1980.
- [58] FERREIRA M. M. C., ANTUNES A. M., MELO M. S., VOLPE P. L. O. "Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial". *Quím. Nova*, **22**: 724-731, 1999.
- [59] KULIKOV, E.; LATHAM, K.; ADAMS, M.J. "Classification and discrimination of some cosmetic face powders using XRF spectrometry with chemometric data analysis". *X-Ray Spectrom.*, 41 (6): 410-415, 2012.
- [60] TEÓFILO, R.F.; FERREIRA, M.M.C. "Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial". *Quim. Nova*, 29 (2): 338-350, 2006.
- [61] MANIASSO, N. "Ambientes micelares em química analítica". *Quim. Nova*, 24 (1): 87-93, 2001.
- [62] SCHIAVO, D. Avaliação do Uso de Múltiplas Linhas para a Determinação de Metais por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- UFSCar, 2010. Tese de doutorado, 100 p.
- [63] RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. "Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos". *Quim. Nova*, 27 (5): 771-780, 2004.
- [64] VIEIRA, E.C.; KAMOGAWA, M.Y.; LEMOS, S.G.; NOBREGA, J.A.; NOGUEIRA, A.A. "Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis". *R. Bras. Ci. Solo*, **29**: 547-553, 2005.