

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO
DE As, Cd, Cl, Cr, F, Ni e Pb EM COSMÉTICOS USADOS PARA
MAQUIAGEM**

Vanize Caldeira da Costa

PELOTAS, RS

2017

Vanize Caldeira da Costa

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO
DE As, Cd, Cl, Cr, F, Ni e Pb EM COSMÉTICOS USADOS PARA
MAQUIAGEM**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química (área: Química Analítica).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Foster Mesko

PELOTAS, RS

2017

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

C837d Costa, Vanize Caldeira da

Desenvolvimento de métodos para a determinação As, Cd, Cl, Cr, F, Ni e Pb em cosméticos usados para maquiagem. / Vanize Caldeira da Costa ; Márcia Foster Mesko, orientadora ; Rochele Sogari Picoloto, coorientadora. — Pelotas, 2017.

138 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Preparo de amostras. 2. Metais. 3. Metaloides. 4. Não metais. 5. Cosméticos usados para maquiagem. I. Mesko, Márcia Foster, orient. II. Picoloto, Rochele Sogari, coorient. III. Título.

CDD : 547

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado intitulada “Desenvolvimento de métodos para a determinação As, Cd, Cl, Cr, F, Ni e Pb em cosméticos usados para maquiagem”, de autoria de Vanize Caldeira da Costa.

Banca examinadora:

.....
Profª. Drª. Márcia Foster Mesko (orientadora)

.....
Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – UFSM

.....
Profª. Drª. Juliana Severo Fagundes Pereira - UFRGS

.....
Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel – FURG

Dedico esse trabalho aos meus pais Antônio Ricardo e Ana Cristina, por tudo o que fizeram por mim ao longo da minha vida, e por serem meus exemplos de trabalho, honestidade, bondade e amor. Ao meu marido Filipe por toda a compreensão, incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Pelotas, pela possibilidade da execução deste trabalho.

À **Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo financiamento da bolsa de doutorado.

À minha orientadora Profª. Drª. **Márcia Foster Mesko**, por todas as oportunidades, apoio, incentivo e orientação que, com certeza, ocasionaram o meu crescimento pessoal e profissional e, pela amizade construída.

À minha coorientadora Profª. Drª. **Rochele Sogari Picoloto**, por todo o apoio e orientação ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos Professores Dr. **Ednei Gilberto Primel**, Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores** e Drª. **Juliana Severo Fagundes Pereira**, pela participação como banca examinadora, e pelas valiosas contribuições para este trabalho.

Aos Professores Drª. **Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos**, Drª. **Dirce Pozebon** e Dr. **Fábio Andrei Duarte**, pela participação como banca de qualificação deste trabalho, e pelas contribuições para o seu aprimoramento.

Aos integrantes do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais da Universidade Federal de Santa Maria, em especial ao Prof. Dr. **Érico Marlon de Moraes Flores**, pela oportunidade de realização de alguns experimentos; e a **Letícia Severo Fagundes Pereira** e **Rafael Francisco dos Santos**, por todo o apoio recebido no desenvolvimento deste trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Controle de Contaminantes em Biomateriais da UFPel, **Carla de Andrade Hartwig**, **Diogo La Rosa Novo**, **Dirce Tainá Teixeira de Oliveira**, **Filipe Soares Rondan**, **Gilberto da Silva Coelho Junior**, **Janaína do Rosário Brum**, **Julia Eisenhardt de Mello**, **Luan Ferreira Passos**, **Natália Jorge Bielemann** e **Rodrigo Mendes Pereira**, pelo apoio, amizade e colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho.

À **Djanira O. Maciel**, secretária do PPGQ, pelo sempre dedicado auxílio.

Agradeço ainda à minha família e amigos por toda a compreensão, apoio, incentivo e carinho, e a todos aqueles que de alguma forma me incentivaram e apoiaram durante essa importante etapa da minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Cosméticos: Aspectos Gerais (histórico, consumo e riscos à saúde).....	23
2.1.1 Batom: Composição e Riscos à Saúde Associados a Presença de Elementos Tóxicos.....	25
2.1.1.1 Métodos para a Determinação de Elementos Tóxicos ou Potencialmente Tóxicos em Batom.....	28
2.1.2 Cosméticos para Área dos Olhos: Composição e Riscos Associados à Presença de Cloro e Flúor.....	39
2.2 Preparo de Amostras.....	40
2.2.1 Métodos de Preparo de Amostra por Digestão por Via Úmida.	41
2.2.1.1 Digestão por Via Úmida Assistida por Radiação Micro-ondas em Sistema Fechado (MW-AD).....	44
2.2.2 Métodos de Preparo de Amostra Baseados na Combustão...	45
2.2.2.1 Combustão Iniciada por Micro-ondas (MIC).....	46
2.3 Técnicas para a Determinação Elementar.....	49
2.3.1 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado.....	49
2.3.2 Cromatografia de Íons.....	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Instrumentação.....	56
3.2 Reagentes.....	59
3.3 Materiais Diversos.....	61
3.4 Amostras.....	62
3.5 Métodos Avaliados para o Preparo de Amostras de Batom.....	64
3.5.1 Digestão por Via Úmida em Sistema Fechado Assistido por Radiação Micro-ondas.....	65

3.5.2 Combustão Iniciada por Micro-ondas.....	67
3.6 Métodos Avaliados para o Preparo de Amostras de Lápis e Sombra para Olhos.....	68
3.6.1 Combustão Iniciada por Micro-ondas.....	70
3.6.2 Extração Assistida por Ultrassom.....	71
3.7 Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.....	72
3.8 Determinação de As por FI-HG-ICP-MS.....	73
3.9 Determinação de Cl e F por IC.....	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1 Batom: Avaliação de Métodos de Preparo de Amostras para a Posterior Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS....	76
4.1.1 Determinação do Teor de Cinzas.....	76
4.1.2 Avaliação do Uso de Ácidos Complexantes Combinados com HNO ₃ para o Preparo de Amostras de Batom e Subsequente Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.....	77
4.1.2.1 Limites de Detecção.....	86
4.1.2.2 Avaliação da Exatidão.....	88
4.1.3 Avaliação da Combustão Iniciada por Micro-ondas para o Preparo de Amostras de Batom.....	90
4.1.4 Determinação de Elementos Tóxicos e Potencialmente Tóxicos em Batom.....	100
4.2 Lápis para Olhos: Avaliação de Métodos de Preparo de Amostras para a Posterior Determinação de Cl e F por IC.....	103
4.2.1 Avaliação da Combustão Iniciada por Micro-ondas para o Preparo de Amostras de Lápis para Olhos.....	104
4.2.2 Avaliação da Extração Assistida por Ultrassom para o Preparo de Amostras de Lápis para Olhos.....	107
4.2.3 Determinação de Cl e F em Lápis para Olhos.....	109
4.3 Sombra para Olhos: Avaliação de Métodos de Preparo de Amostras para a Posterior Determinação de Cl e F por IC.....	110
4.3.1 Avaliação da Combustão Iniciada por Micro-ondas para o Preparo de Amostras de Sombra para Olhos.....	110

4.3.2 Avaliação da Extração Assistida por Ultrassom para o Preparo de Amostras de Sombra para Olhos.....	120
4.3.3 Determinação de Cl e F em Sombra para Olhos.....	122
5. CONCLUSÕES.....	124
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Métodos relatados na literatura para a determinação de metais e metaloides em batom.....	31
Tabela 2 -	Interferências poliatómicas na determinação de As, Cl, Cr, F e Ni por ICP-MS associadas ao gás formador do plasma (Ar) e à presença de água, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ e HCl.....	51
Tabela 3 -	Identificação e informações gerais sobre as amostras de batom utilizadas neste estudo.....	62
Tabela 4 -	Identificação e informações gerais sobre as amostras de lápis para olhos utilizadas neste estudo.....	63
Tabela 5 -	Identificação e informações gerais sobre as amostras de sombra para olhos utilizadas neste estudo.....	64
Tabela 6 -	Programa de irradiação utilizado para a digestão das amostras de batom por MW-AD.....	66
Tabela 7 -	Programa de irradiação utilizado para a digestão das amostras de batom por MIC.....	68
Tabela 8 -	Programa de irradiação utilizado para a digestão das amostras de lápis e sombra para olhos por MIC.....	70
Tabela 9 -	Condições operacionais para a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS, acessórios e isótopos selecionados.....	73
Tabela 10 -	Condições utilizadas para a determinação de As por FI-HG-ICP-MS.....	74
Tabela 11 -	Condições operacionais para a determinação de Cl e F por IC.....	74

Tabela 12 -	Teor de cinzas nas amostras de batom, lápis e sombra para olhos (média ± desvio padrão, n = 3).....	76
Tabela 13 -	Resultados obtidos para As, Cd, Cr, Ni e Pb (ng g ⁻¹) por ICP-MS após a digestão de batons cintilante, cremoso e opaco por MW-AD utilizando HNO ₃ ou misturas contendo HNO ₃ associado com um ácido complexante (HCl ou HF) (média ± desvio padrão, n = 3).....	83
Tabela 14 -	Limites de detecção obtidos após a digestão de batom por MW-AD utilizando HNO ₃ ou misturas contendo o HNO ₃ combinado a ácidos complexantes (HCl ou HF) e posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.....	87
Tabela 15 -	Concentração de Cd, Cr, Ni e Pb em batons cintilante, cremoso e opaco obtidas por ICP-MS e de As em batons cremoso e opaco obtidas por FI-HG-ICP-MS após a digestão das amostras por MW-AD utilizando HNO ₃ (6 ml) e HCl (0,5 ml) como solução digestora (média ± desvio padrão, n = 3).....	102
Tabela 16 -	Concentrações de Cl e F em lápis para olhos de variadas cores obtidas após a digestão das amostras (200 mg de amostra + 50 mg de celulose) por MIC utilizando água como solução absorvedora e determinação por IC (média ± desvio padrão, n = 3).....	109
Tabela 17 -	Variáveis e níveis do planejamento experimental CCD.....	111
Tabela 18 -	Relação entre os níveis do planejamento experimental e os valores de cada variável (ASLAN, 2008).....	111
Tabela 19 -	Matriz com os ensaios do CCD, mostrando as variáveis codificadas e reais, bem como as concentrações obtidas para Cl e F por IC após a realização destes experimentos...	113

Tabela 20 - Resultados obtidos para a análise de variância dos modelos.....	115
Tabela 21 - Concentrações de Cl e F obtidas por IC, após o preparo de sombra para olhos por extração assistida por ultrassom, utilizando as soluções extratoras avaliadas (média ± desvio padrão, n = 3).....	121
Tabela 22 - Concentrações de Cl e F em sombra para olhos de variadas cores obtidas após a digestão das amostras (200 mg de amostra + 400 mg de celulose) por MIC utilizando água como solução absorvedora e determinação por IC (média ± desvio padrão, n = 3).....	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Frasco e suporte de quartzo utilizados na combustão iniciada por micro-ondas (MESKO, 2008).....	47
Figura 2 -	Suporte de quartzo utilizado na MIC (adaptado de MESKO, 2004).....	48
Figura 3 -	Forno com aquecimento por radiação micro-ondas Multiwave 3000® (a), rotor equipado com 8 frascos (b), frasco de PTFE-TFM (c) e frasco de quartzo (d).....	56
Figura 4 -	Dispositivo de quartzo utilizado na MIC como suporte para as amostras.....	56
Figura 5 -	Sistema FI-HG-ICP-MS. A - amostra; C _A - carregador da amostra; R ₁ - L-cisteína; R ₂ - NaBH ₄ ; B - bomba peristáltica; L _A - alça de amostragem; D - descarte; B ₁ - 50 cm; B ₂ - 100 cm; x e y - confluências; Ar - gás de arraste (argônio); G/L - separador gás-líquido (adaptado de MOREIRA, 2008).....	58
Figura 6 -	Representação esquemática dos procedimentos avaliados para o preparo de amostras de batom para a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.....	65
Figura 7 -	Amostra de batom sobre um disco de papel filtro.....	66
Figura 8 -	Ilustração de uma amostra de batom envolvida em (a) um filme de polietileno e (b) em lã de quartzo.....	67
Figura 9 -	Representação esquemática dos procedimentos avaliados para o preparo de amostras de lápis para olhos para a subsequente determinação de Cl e F por IC.....	69
Figura 10 -	Representação esquemática dos procedimentos avaliados para o preparo de amostras de sombra para olhos para a subsequente determinação de Cl e F por IC.....	69

Figura 11 -	Aspecto das soluções obtidas após a digestão de amostras de batom (a) cremoso, (b) opaco (amostra B15) e (c) cintilante por MW-AD utilizando HNO ₃ como solução digestora.....	78
Figura 12 -	Aspecto das soluções obtidas após a digestão de amostras de batom cintilante, cremoso e opaco (amostra B15) por MW-AD utilizando HNO ₃ ou uma mistura contendo HNO ₃ (6 ml) e HCl (0,5 ou 2 ml) ou HNO ₃ (6 ml) e HF (2 ml) como solução digestora.....	79
Figura 13 -	Imagens e espectros de energia dispersiva obtidos por SEM-EDS para as frações inorgânicas remanescentes após a digestão do batom opaco (amostra B15) utilizando (a) somente 6 ml de HNO ₃ , (b) 6 ml de HNO ₃ e 0,5 ml de HCl ou (c) 6 ml de HNO ₃ e 2 ml de HCl.....	80
Figura 14 -	Imagens e espectros de energia dispersiva obtidos por SEM-EDS para as frações inorgânicas remanescentes após a digestão do batom cintilante utilizando (a) somente 6 ml de HNO ₃ , (b) 6 ml de HNO ₃ e 0,5 ml de HCl ou (c) 6 ml de HNO ₃ e 2 ml de HCl.....	81
Figura 15 -	Recuperações para As, Cd, Cr, Ni e Pb após a digestão de batons cintilante, cremoso e opaco por MW-AD utilizando uma mistura contendo HNO ₃ (6 ml) e HCl (0,5 ml) como solução digestora e determinação dos analitos por ICP-MS (n = 3).....	89
Figura 16 -	Invólucro de polietileno contendo 200 mg de batom.....	91
Figura 17-	Aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após a digestão de 100 (a, b) ou 200 mg (c, d) de batom cremoso por MIC.....	92

- Figura 18 -** Aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após a digestão de 100 (a, b), 200 (c, d) ou 300 mg (e, f) de batom cremoso por MIC, em presença de 200 mg de celulose microcristalina como auxiliar de combustão..... 93
- Figura 19 -** Aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após o preparo de 300 mg de batom cremoso por MIC, utilizando 300 (a, b) ou 400 mg (c, d) de celulose microcristalina como auxiliar de combustão..... 93
- Figura 20 -** Aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após a digestão de (a, b) 250 mg de batom e 200 mg de celulose microcristalina; (c, d) 300 mg de batom e 200 mg de celulose microcristalina ou (e, f) 300 mg de batom e 250 mg de celulose microcristalina (massa de lã de vidro: 300 mg)..... 94
- Figura 21 -** Aspecto do digerido (a), do suporte de quartzo (b) e da parte interna da lã de quartzo (c) após a digestão de 250 mg de batom cremoso por MIC em presença de 200 mg de celulose microcristalina e 200 mg de lã de quartzo..... 96
- Figura 22 -** Aspecto da solução e da lã de quartzo após a digestão de (a, b) 250 mg de amostra em presença de 150 mg de lã de quartzo; (c, d) 250 mg de amostra em presença de 100 mg de lã de quartzo; (e, f) 300 mg de amostra em presença de 150 mg de lã de quartzo ou (g, h) 300 mg de amostra em presença de 100 mg de lã de quartzo por MIC..... 97
- Figura 23 -** Concentrações de As e Pb obtidas por FI-HG-ICP-MS e ICP-MS, respectivamente, após a digestão do batom cintilante por MIC utilizando HNO₃ 4 mol l⁻¹, HNO₃ 7 mol l⁻¹ ou uma mistura contendo HNO₃ 7 mol l⁻¹ (6 ml) e HCl (0,5 ml) como solução absorvedora (massa de amostra: 250 mg; massa de lã de quartzo: 150 mg, n = 3).... 98

- Figura 24 -** Concentrações de As e Pb obtidas por FI-HG-ICP-MS e ICP-MS, respectivamente, após a digestão do batom opaco por MIC utilizando HNO₃ 4 mol l⁻¹, HNO₃ 7 mol l⁻¹ ou uma mistura contendo HNO₃ 7 mol l⁻¹ (6 ml) e HCl (0,5 ml) como solução absorvedora (massa de amostra: 250 mg; massa de lã de quartzo: 150 mg, n = 3).... **99**
- Figura 25 -** Aspecto da (a) solução e dos (b) resíduos inorgânicos obtidos após o preparo de 200 mg de lápis para olhos (amostra L1) em presença de 50 mg de celulose microcristalina por MIC..... **104**
- Figura 26 -** Concentrações de Cl e F obtidas após o preparo da amostra de lápis para olhos por MIC utilizando água ou soluções de (NH₄)₂CO₃ (50 ou 100 mmol l⁻¹) como solução absorvedora. As determinações foram feitas por IC (n = 3).. **105**
- Figura 27 -** Cromatogramas obtidos após a análise de (a) uma solução de referência contendo 0,5 mg l⁻¹ de F⁻ e Cl⁻ e da (b) solução obtida após a digestão da amostra de lápis para olhos por MIC, utilizando água como solução absorvedora.. **106**
- Figura 28 -** Aspecto das soluções obtidas após o preparo da amostra de lápis para olhos (amostra L1) por extração assistida por ultrassom utilizando (a) água, (b) (NH₄)₂CO₃ 100 mmol l⁻¹ ou (c) HTMA 200 mmol l⁻¹ como solução extratora..... **108**
- Figura 29 -** Gráficos Pareto para o efeito da massa de amostra e da massa de celulose microcristalina na volatilização de Cl e F a partir da sombra para olhos por MIC..... **114**
- Figura 30 -** Comparação dos valores teóricos e experimentais para a concentração de Cl..... **116**

Figura 31 -	Superfície de resposta para a volatilização de Cl a partir da sombra para olhos (amostra S1) por MIC utilizando variadas massas de amostra (100 a 500 mg) e de celulose microcristalina (0 a 400 mg) como auxiliar de volatilização.....	117
Figura 32 -	Concentrações de F obtidas por IC após 200 mg de sombra para olhos ter sido submetida a MIC em presença de 400, 600 ou 800 mg de celulose microcristalina (n = 3).....	118
Figura 33 -	Aspecto da (a) solução e do (b) resíduo inorgânico obtido após 200 mg de sombra para olhos ter sido submetida a MIC em presença de 400 mg de celulose microcristalina.....	119
Figura 34 -	Concentrações de Cl e F obtidas após 200 mg de sombra para olhos e 400 mg de celulose terem sido submetidas à MIC utilizando água ou soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50, 100 ou 150 mmol l^{-1}) como solução absorvedora (n = 3).....	119
Figura 35 -	Representação esquemática dos métodos otimizados para a determinação de Cd, Cr, Ni e Pb em batom, bem como para a determinação de Cl e F em lápis e sombra para olhos.....	123

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIHPEC - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATSDR – Agência para o Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas, do inglês *Agency for Toxic Substances & Disease Registry*

CCD – delineamento central composto, do inglês *central composite design*

CRM – material de referência certificado, do inglês *certified reference material*

CVAAS – espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio, do inglês *cold vapor atomic absorption spectrometry*

CVAFS – espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor a frio, do inglês *cold vapor atomic fluorescence spectrometry*

EDXRF – fluorescência de raios X por dispersão de energia, do inglês *energy dispersive X-ray fluorescence*

ETAAS – espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, do inglês *electrothermal atomic absorption spectrometry*

EU – União Europeia, do inglês *European Union*

FAAS - espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*

FDA – Administração de Alimentos e Medicamentos, do inglês *Food and Drug Administration*

FI-HG-ICP-MS – espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração de hidretos e injeção em fluxo, do inglês *flow injection hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry*

GF AAS – espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*

HG AAS – espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*

HG-ICP-MS – espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração de hidretos, do inglês *hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry*

HR-CS ETAAS – espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica, do inglês *high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*

HTMA – hidróxido de tetrametilamônio

HR-CS GF MAS – espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite, do inglês *high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry*

IC – cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*

ICP-MS – espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*

ICP OES – espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

LIBS – espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, do inglês *laser-induced breakdown spectroscopy*

LOD – limite de detecção, do inglês *limit of detection*

MIC – combustão iniciada por micro-ondas, do inglês *microwave-induced combustion*

MW-AD - decomposição assistida por radiação micro-ondas, do inglês *microwave-assisted digestion*

PTFE – politetrafluoretileno

SEM-EDS – microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva, do inglês *scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy*

RSD – desvio padrão relativo, do inglês *relative standard deviation*

SS-HR-CS ET AAS – espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e análise direta de sólidos, do inglês *solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*

VG-ICP-MS – espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor, do inglês *chemical vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry*

RESUMO

COSTA, Vanize Caldeira. **Desenvolvimento de métodos para a determinação As, Cd, Cl, Cr, F, Ni e Pb em cosméticos usados para maquiagem.** 2017. 138f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Neste estudo, foram avaliados métodos de preparo de amostra para a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em batom por espectrometria de massa com plasma indutivamente, bem como para a subsequente determinação de Cl e F em lápis e sombra para olhos por cromatografia de íons. Para o preparo das amostras de batom, foram avaliadas a digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Na MW-AD, o uso de ácidos complexantes (HF e HCl) combinado com HNO_3 foi avaliado para a digestão de batons dos tipos cintilante, cremoso e opaco. Os resultados indicaram que o uso de ácidos complexantes é essencial para a determinação de As, Cr e Pb em batons cintilantes. Assim, o uso de 6 ml de HNO_3 concentrado combinado com apenas 0,5 ml de HCl concentrado viabilizou a obtenção de resultados quantitativos para Cd, Cr, Ni e Pb em todos os tipos de batom utilizados neste estudo. Utilizando essas condições, foram obtidas recuperações entre 92 e 114% para todos os analitos após a digestão de batons do tipo cremoso e opaco, bem como para Cd, Cr, Ni e Pb após a digestão do batom cintilante. Além disso, os resultados obtidos utilizando o método proposto (HNO_3/HCl) não apresentaram diferenças significativas dos obtidos utilizando o método de referência (HNO_3/HF). Os limites de detecção (LODs) obtidos para os analitos variaram entre 2,6 a 420 ng g⁻¹ e os desvios padrão relativos (RSDs) para As, Cr, Ni e Pb foram sempre menores que 10%. Os RSDs obtidos para Cd foram de até 16%, sendo estes considerados adequados tendo em vista a baixa concentração de Cd nos batons analisados. Por outro lado, quando a MIC foi utilizada para a digestão de batom, não foram obtidos resultados quantitativos para os analitos nas condições estudadas. Para o desenvolvimento de métodos visando a determinação de Cl e F em lápis e sombra para olhos, foi investigado o uso da MIC e da extração assistida por ultrassom para o preparo das amostras. Os resultados obtidos neste estudo indicam que a extração assistida por ultrassom não foi eficiente para a subsequente determinação de Cl e F nas condições avaliadas. No entanto, a MIC mostrou-se adequada para o preparo de ambas as amostras, além de ter viabilizado a utilização de água como solução absorvedora para os analitos, o que proporcionou a obtenção de soluções compatíveis com a determinação por cromatografia de íons. Os métodos propostos para a determinação de Cl e F em lápis e sombra para olhos permitiram a obtenção de recuperações entre 93 e 106% para ambos os analitos, RSDs menores que 9% e de LODs adequados para a determinação de Cl e F nestas amostras.

Palavras-chave: preparo de amostras; metais; metaloides; não metais; cosméticos usados para maquiagem.

ABSTRACT

COSTA, Vanize Caldeira. **Development of methods for determination of As, Cd, Cl, Cr, F, Ni and Pb in cosmetics used for make-up.** 2017. 138f. Thesis (Doctoral in Chemistry) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

In this study, sample preparation methods were evaluated for the subsequent As, Cd, Cr, Ni and Pb determination in lipstick by inductively coupled plasma mass spectrometry, as well as for the subsequent Cl and F determination in eye pencil and eye shadow by ion chromatography. The microwave-assisted wet digestion (MW-AD) and the microwave-induced combustion (MIC) were evaluated for lipstick sample preparation. In the MW-AD, the use of complexing acids (HF and HCl) combined with HNO₃ was evaluated for the digestion of shimmering, creamy and opaque lipsticks. The results indicate that complexing acids are essential for determination of As, Cr and Pb in shimmering lipsticks. Thus, by using 6 ml of concentrated HNO₃ combined with only 0.5 ml of concentrated HCl, it was possible to obtain quantitative results for Cd, Cr, Ni and Pb in all lipsticks used in this study. By using these conditions, recoveries between 92 and 114% were obtained for all analytes after digestion of creamy and opaque lipsticks, as well as for Cd, Cr, Ni and Pb after digestion of shimmering lipstick. Moreover, no statistical difference was observed between the results obtained using the proposed method (HNO₃/HCl) and those obtained using the reference method (HNO₃/HF). The limits of detection (LODs) obtained for analytes ranged from 2.6 to 420 ng g⁻¹ and the relative standard deviations (RSDs) were lower than 10% for As, Cr, Ni and Pb. The RSDs obtained for Cd were of up to 16%, and these were considered suitable in view to the low concentration of Cd in the analyzed lipsticks. On the other hand, when the MIC was used for lipstick digestion, quantitative results were not obtained for analytes under studied conditions. For the development of methods for determination of Cl and F in eye pencil and eye shadow, the use of the MIC and of the ultrasound-assisted extraction was evaluated for the sample preparation. The results obtained in this study indicate that ultrasound-assisted extraction was not efficient for the subsequent determination of Cl and F in the evaluated conditions. However, the MIC was suitable for sample preparation of both samples, and it enabled the use of water as the absorbing solution for analytes, providing solutions compatible with the determination by ion chromatography. The proposed methods for Cl and F determination in eye pencil and eye shadow allow the obtainment of recoveries between 93 and 106% for both analytes, RSDs lower than 9% and suitable LODs for the determination of Cl and F in these samples.

Keywords: sample preparation; metals; metalloids; non-metals; cosmetics used for makeup.

1. INTRODUÇÃO

O uso de cosméticos por indivíduos de diferentes classes sociais antecede a invenção da escrita e, desde essa época, está relacionado à busca pelo embelezamento (PARISH; CRISSEY, 1988; BOCCA *et al.*, 2014). No entanto, é importante salientar que a persistência de elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos no ambiente, bem como a sua ocorrência natural em rochas, solo e água, pode culminar na presença destes elementos em matérias-primas utilizadas na produção de cosméticos, especialmente, em pigmentos de origem mineral (PANIGATI *et al.*, 2002; BOCCA *et al.*, 2014). Dessa forma, os cosméticos podem conter em sua composição elementos que, em certos níveis de concentração, podem causar danos à saúde, fazendo-se necessária a determinação destes elementos. Contudo, devido à complexidade deste tipo de amostra, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos adequados para a avaliação da concentração de elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos com exatidão e precisão adequadas. Além disso, é importante salientar que deve ser dada atenção especial a produtos que são utilizados em regiões do corpo cuja absorção desses elementos pode ser mais significativa, como o batom e os cosméticos utilizados ao redor dos olhos (BOCCA *et al.*, 2014).

Muitas técnicas analíticas têm sido utilizadas para a determinação de elementos tóxicos em batom e, em geral, uma etapa de preparo de amostra é requerida previamente à análise. Nesse contexto, a digestão por via úmida com aquecimento convencional ou assistida por radiação micro-ondas utilizando ácidos concentrados, tem sido amplamente utilizada (BOCCA *et al.*, 2014). Em grande parte dos estudos, uma mistura constituída por ácido nítrico (HNO_3) e ácido fluorídrico (HF) é utilizada para o preparo das amostras. O HF é utilizado para a complexação e/ou solubilização de elementos ligados à fração inorgânica insolúvel, que persists mesmo após a digestão das amostras, utilizando ácidos oxidantes (ATZ; POZEBON, 2009; HEPP *et al.*, 2009; GUNDUZ; AKMAN, 2013; PICCININI; PIECHA; TORRENT, 2013). Dentro os ácidos complexantes, o HF apresenta o maior poder de complexação, formando fluoretos estáveis ou fluorocomplexos com muitos elementos. Todavia, o HF pode ocasionar danos aos sistemas de introdução de amostra de equipamentos devido à sua elevada reatividade com materiais de quartzo e vidro, além de apresentar elevada

toxicidade (ANDERSON, 1987). Adicionalmente, cabe destacar que, na maioria dos trabalhos não é realizada uma avaliação criteriosa com o intuito de verificar a necessidade do uso de HF durante o preparo de amostras de batom visando à subsequente determinação elementar. Ademais, são escassos os estudos que avaliam o uso de outros ácidos complexantes, bem como avaliações relacionadas à determinação dos volumes mínimos requeridos destes ácidos para a solubilização do(s) analito(s). Assim, a etapa de preparo das amostras fica, praticamente, restrita ao uso de ácidos concentrados, visto que o uso de HF dificulta a aplicação de métodos de digestão que utilizam frascos de vidro ou quartzo como, por exemplo, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC).

Com relação aos cosméticos utilizados ao redor dos olhos, cabe mencionar que estes podem ocasionar efeitos adversos na superfície ocular, tendo em vista que os olhos possuem a pele mais fina e sensível do corpo humano (SAXENA *et al.*, 2001; CORONEO *et al.*, 2006). Assim, espécies alergênicas e/ou irritantes, como o cloro e o flúor (ATSDR, 2016a; ATSDR, 2016b), devem ser eliminadas ou, pelo menos, reduzidas em formulações de cosméticos utilizados nesta região (DRAELOS, 2001). Neste contexto, torna-se de suma importância a determinação desses elementos em cosméticos aplicados nessa região do corpo como, por exemplo, o lápis e a sombra para olhos. Apesar da complexidade desse tipo de amostra e das dificuldades associadas à determinação de halogênios, existe somente um trabalho descrevendo a determinação de F em sombra para olhos (BORGES *et al.*, 2016).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar métodos de preparo de amostra para a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em batom por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, bem como para a subsequente determinação de Cl e F em lápis e sombra para olhos por cromatografia de íons. Ainda cabe enfatizar que a composição majoritária dos tipos de batom avaliados foi considerada durante a otimização do método proposto, o qual foi aplicado para batons de tipos e cores variadas. Assim como para o batom, os métodos propostos para a determinação de Cl e F em lápis e sombra para olhos foram aplicados para a determinação destes analitos em amostras de variadas cores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Essa revisão bibliográfica está dividida em três partes principais. Na primeira delas, são abordados alguns aspectos gerais sobre cosméticos, incluindo histórico, consumo e produção nacional, bem como os riscos à saúde associados ao uso destes produtos, especialmente ao uso de batom e de cosméticos aplicados na região dos olhos. Além disso, são apresentados dados sobre a constituição química dos batons e de alguns cosméticos utilizados na região dos olhos, assim como uma breve discussão acerca dos métodos que vêm sendo utilizados para a determinação de elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos neste tipo de amostra. Em uma segunda parte, é feita uma descrição sobre os métodos de preparo de amostras comumente utilizados para a subsequente determinação de metais e não metais em amostras com composição majoritariamente orgânica ou inorgânica, sendo dada maior atenção aqueles utilizados na execução desse trabalho. Na terceira e última parte, são abordados aspectos relacionados à determinação de metais e não metais, principalmente, por técnicas como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e a cromatografia de íons.

2.1 Cosméticos: Aspectos Gerais (histórico, consumo e riscos à saúde)

Os cosméticos podem ser definidos como preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-las, perfumá-las, alterar sua aparência, corrigir odores, protegê-las e/ou mantê-las em bom estado (ANVISA, 2008). O uso de cosméticos por indivíduos de diferentes classes sociais antecede a invenção da escrita, todavia, é importante salientar que as razões para o seu uso já estavam relacionadas, na maioria dos casos, à busca pelo embelezamento (PARISH; CRISSEY, 1988; BOCCA *et al.*, 2014).

As primeiras evidências do uso de cosméticos fazem menção ao antigo Egito, onde, podiam ser encontrados vários recursos naturais capazes de prover substâncias utilizadas no manufaturamento de cosméticos. Nessa época, algumas formulações utilizadas como maquiagem, envolviam o uso de minérios de cobre e chumbo, bem como compostos de antimônio após serem submetidos a tratamento térmico (PARISH; CRISSEY, 1988; WITKOWSKI; PARISH, 2001).

Atualmente, o Brasil ocupa a quarta posição no mercado mundial de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, representando cerca de 7% do consumo mundial neste setor. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), no Brasil, entre 2006 e 2016, houve um crescimento médio composto de aproximadamente 4% ao ano nas exportações e de 15% nas importações deste tipo de produto. Ademais, segundo pesquisas realizadas pela ABIHPEC, existem no Brasil 2.613 empresas regularizadas atuando neste mercado, sendo cerca de 60% destas localizadas na região sudeste do país. O crescimento observado na indústria brasileira de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos tem sido associado ao acesso de classes sociais menos favorecidas a estes produtos, bem como a produtos com maior valor agregado, devido ao aumento da renda; a participação crescente da mulher no mercado de trabalho; ao aumento da produtividade; e aos lançamentos constantes de produtos (ABIHPEC, 2016).

Com relação à composição dos cosméticos, dependendo do fim a que se destinam, estes podem conter materiais oleosos, surfactantes, umectantes, agentes espessantes, agentes formadores de filme, absorventes de radiação ultravioleta, antioxidantes, agentes sequestrantes, agentes colorantes, como

corantes e pigmentos; além de vitaminas, agentes farmacêuticos e perfumes. As matérias-primas utilizadas em cosméticos, de um modo geral, devem possuir características que atendam eficientemente a sua finalidade de uso, serem resistentes à oxidação e, principalmente, não oferecer riscos ao consumidor (MITSUI, 1997). Contudo, o uso diário de cosméticos pode expor os consumidores a elementos tóxicos e, com isso, causar problemas de pele localizados e/ou efeitos sistêmicos após a absorção cutânea e/ou oral destes elementos (PANIGATI, *et al.*, 2002; BOCCA *et al.*, 2014).

Embora atualmente seja restrinido o manufaturamento de cosméticos a partir de matérias-primas contendo elementos tóxicos, como o As, o Cd e o Pb, as indústrias de cosméticos ainda não são obrigadas a incluir informações sobre este tipo de impureza nos rótulos dos produtos (BOCCA *et al.*, 2014). Ademais, embora existam diversas normativas que restringem o uso de elementos tóxicos na formulação de cosméticos em todo o mundo, estas não apresentam uma harmonização quando comparadas entre si. Assim, torna-se praticamente inviável a venda de produtos de um determinado local de forma globalizada (GAGLIARDI; DORATO, 2007).

No Brasil, a ANVISA é o órgão responsável pela autorização da comercialização de cosméticos, bem como pela fiscalização e estabelecimento de normas para as empresas fabricantes deste tipo de produto. Desta forma, seu principal objetivo é garantir ao consumidor a aquisição de produtos seguros e de qualidade. Dentre as resoluções implementadas pela ANVISA, a RDC nº 83, de 17 de junho de 2016, proíbe o uso de alguns elementos, como As, Be, Cd, Cr, Sb, Te e Ta, e seus compostos em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes (ANVISA, 2016). A ANVISA ainda estabelece as concentrações máximas permitidas para alguns elementos em corantes orgânicos artificiais utilizados em cosméticos, no caso destes elementos encontrarem-se como contaminantes. O limite máximo permitido para As em corantes orgânicos sintéticos (expresso como As_2O_3) é $3 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto, para Pb e outros metais pesados é 20 e $100 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente (ANVISA, 2012). Todavia, é importante mencionar que não são estabelecidos limites máximos para as demais matérias-primas utilizadas, bem como para os diversos tipos de cosméticos disponíveis.

Assim como a ANVISA, a *European Union* (EU) não permite o uso de As, Cd, Cr e Sb em cosméticos. Todavia, esta organização também proíbe o uso de Hg, Ni e Pb em todos os tipos de cosméticos disponíveis (EU, 2009). Outras variações também podem ser observadas quando as normas vigentes no Brasil são comparadas com as estabelecidas pela *Food and Drug Administration* (FDA). De acordo com a FDA, o Hg é o único elemento que não pode ser utilizado em cosméticos, com exceção do seu uso como conservante em produtos cosméticos destinados à área dos olhos. Com relação à concentração máxima de elementos tóxicos em cosméticos, a FDA estabelece um limite para Pb em produtos cosméticos aplicados nos lábios ou em outras regiões externas do corpo ($10 \mu\text{g g}^{-1}$), bem como em agentes colorantes utilizados nestes produtos ($20 \mu\text{g g}^{-1}$) (FDA, 2016a; FDA, 2016b). Além disso, é importante salientar que de acordo com a *Agency for Toxic Substances & Disease Registry* (ATSDR), a exposição ao Cl e ao F pode afetar os olhos, causando irritação e processos inflamatórios (ATSDR, 2016a; ATSDR, 2016b). Sob este aspecto, a determinação destes elementos em cosméticos utilizados na região dos olhos, como o lápis e a sombra para olhos, torna-se relevante.

Neste sentido, tendo em vista a importância da determinação de elementos tóxicos em cosméticos, bem como a complexidade deste tipo de amostra, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos capazes de avaliar a concentração destes elementos com exatidão e precisão. Contudo, vários tipos de cosméticos, como sombra, base, pó facial, delineador e batom, devem ser estudados para que, assim, possa ser avaliada a exposição dos consumidores a elementos tóxicos e potencialmente tóxicos. Ademais, deve ser dada atenção especial a produtos utilizados em regiões cuja absorção desses elementos pode ser mais significativa, como por exemplo, o batom e os cosméticos utilizados na região dos olhos (BOCCA *et al.*, 2014).

2.1.1 Batom: Composição e Riscos à Saúde Associados a Presença de Elementos Tóxicos

Os batons são utilizados para conferir cor e forma aos lábios, bem como para protegê-los da ação de agentes externos, como o sol, vento ou frio. Os principais componentes presentes nos batons incluem ceras, emolientes e agentes colorantes. Todavia, também podem ser utilizados alguns ingredientes

secundários, como antioxidantes, conservantes, perfumes, agentes flavorizantes e vitaminas (ENGASSER, 2000; GAO *et al.*, 2015).

As ceras são utilizadas na produção de batons para dar consistência a estes produtos. Contudo, tendo em vista que não existe uma cera que apresente textura e estabilidade térmica ideal disponível, em geral, são utilizadas misturas. Dentre as ceras comumente utilizadas no manufaturamento de cosméticos pode-se mencionar as ceras derivadas de plantas, como carnaúba e candelila, ou derivados de petróleo, como parafina, ceresina ou cera microcristalina. Por outro lado, os emolientes são utilizados com a finalidade de promover a hidratação dos lábios, modificar as características relacionadas a aplicação do produto, como o deslizamento e a aderência, além de conferir brilho aos batons e viabilizar a dispersão do pigmento. Como exemplo de emolientes naturais, pode-se destacar o óleo de mamona, óleo de jojoba e derivados de lanolina, enquanto, ésteres sintéticos e polímeros formadores de filme são exemplos de emolientes de origem sintética (ENGASSER, 2000).

Na produção de batons, de um modo geral, são utilizados pigmentos ou lacas como agentes colorantes. Os pigmentos são compostos orgânicos ou inorgânicos insolúveis no meio em que serão aplicados, enquanto, as lacas são sais metálicos insolúveis obtidos a partir de corantes solúveis em água. Entretanto, cabe salientar que dentre essas duas classes de agentes colorantes, os pigmentos possuem melhor poder de cobertura e maior estabilidade quando expostos à luz. Adicionalmente, pigmentos perolados, como as micas, também podem ser utilizados no manufaturamento de batons. As micas são minerais formados por duas camadas tetraédricas de sílica, entre as quais encontra-se disposta uma camada octaédrica de alumina, e a reflexão da luz nas diferentes camadas que a compõe dá origem ao efeito perolado, o qual é característico deste tipo de pigmento. As micas comumente utilizadas na produção de cosméticos são revestidas com dióxido de titânio. Todavia, estas também podem ser revestidas com óxido de ferro, ou possuir a camada de dióxido de titânio recoberta com um pigmento capaz de conferir cor, o que viabiliza a obtenção de pigmentos perolados com variadas colorações (ENGASSER, 2000; MITSUI, 1997a).

A diversidade de matérias-primas destinadas à produção de batons permite a obtenção de produtos com variadas cores e efeitos. Contudo, como

mencionado anteriormente, as matérias-primas, especialmente os pigmentos de origem mineral, podem ser fontes de contaminação por elementos tóxicos (PANIGATI, *et al.*, 2002; BOCCA *et al.*, 2014).

Neste contexto, é importante mencionar que o Cd e o Pb são elementos considerados tóxicos mesmo em baixas concentrações (IARC, 1993; PAPANIKOLAOU *et al.*, 2005; BELLINGER, 2008; BOCCA *et al.*, 2014). A exposição a baixos níveis de Cd tem sido associada a desordens renais e hepáticas (BARAKAT, 2011). Enquanto, os efeitos da exposição ao Pb estão associados a alterações patológicas em grande parte dos órgãos que constituem o corpo humano (MANZOORI; AMJADI; ABULHASSANI, 2009). Em crianças, a exposição ao Pb está associada ao desenvolvimento de neurotoxicidade e, em adultos, a danos cardiovasculares, nefrotoxicidade e a infertilidade (EFSA, 2010). Ademais, durante a gestação, este elemento pode permear a placenta, causando aborto espontâneo, parto prematuro ou baixo peso ao nascer (PAPANIKOLAOU *et al.*, 2005). Alguns sintomas da intoxicação por Pb incluem perda de apetite, fraqueza, anemia, vômito e convulsões (GONDAL *et al.*, 2011).

O arsênio, assim como o Cd e o Pb, é considerado um elemento tóxico e carcinogênico (KAIM; SCHWEDERSKI, 1994). Por outro lado, elementos como Cr, Cu, Ni e Zn apresentam essencialidade devido participarem de processos fisiológicos e bioquímicos, todavia, estes também podem ser tóxicos em concentrações elevadas (RAI; GAUR; KUMAR, 1981; SUNDA; HUNTSMAN, 1998). Estudos têm indicado que o Ni, por exemplo, atua como cofator em metaloenzimas ou metaloproteínas, além de poder ter um papel importante no funcionamento da glândula endócrina, tal como sugerido pelo seu efeito sobre os níveis de prolactina. Contudo, está associado a ocorrência de dermatite alérgica de contato. Além disso, exposições a concentrações elevadas deste elemento também estão relacionadas a manifestações cancerígenas (ATSDR, 2005).

Dessa forma, tendo em vista os problemas associados à exposição a elementos tóxicos, bem como a elementos essenciais em elevadas concentrações e, sendo os batons possíveis fontes de contaminação, faz-se necessário a determinação elementar neste tipo de cosmético. Neste sentido, muitas técnicas analíticas têm sido utilizadas para a determinação de elementos

tóxicos em batom e, em geral, uma etapa de preparo de amostra é necessária previamente à análise (BOCCA *et al.*, 2014).

2.1.1.1 Métodos para a Determinação de Elementos Tóxicos ou Potencialmente Tóxicos em Batom

Métodos baseados na análise direta de sólidos vêm sendo propostos para a determinação de elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos em batom. Estes métodos envolvem o uso de técnicas como a espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF), a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) e a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica (HR-CS ETAAS) (GONDAL *et al.*, 2010; GUNDUZ; AKMAN, 2013; MELQUIADES *et al.*, 2015; SÖĞÜT *et al.*, 2016).

As principais vantagens da EDXRF e da LIBS incluem a capacidade multielementar, a possibilidade de utilizar equipamentos portáteis, bem como de eliminar ou reduzir a etapa de preparo de amostras (MELQUIADES; APPOLONI, 2004; BOSCO, 2013; HADDAD; CANIONI; BOUSQUET, 2014). Por outro lado, as principais limitações dessas técnicas estão associadas à etapa de calibração e a interpretação dos espectros, tendo em vista os efeitos da matriz da amostra (MELQUIADES; APPOLONI, 2004; HADDAD; CANIONI; BOUSQUET, 2014).

Assim como a EDXRF e a LIBS, a HR-CS ETAAS possibilita a análise das amostras sem nenhum ou com o mínimo tratamento prévio. Além disso, essa técnica permite obter baixos limites de detecção (LODs) quando comparada a outras técnicas espectrométricas como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). No entanto, apresenta como desvantagem o fato do uso de diminutas massas de amostra poderem resultar em elevados desvios padrão relativos (RSDs), principalmente, devido à falta de homogeneidade da amostra. A calibração pode ser dificultada, visto que, em muitos casos, faz-se necessário o uso de materiais de referência certificados (CRMs) devido ao efeito da matriz, os quais não são disponíveis para todos os tipos de amostra e de analitos. Adicionalmente, os CRMs disponíveis comercialmente geralmente apresentam homogeneidade garantida para massas muito superiores às comumente utilizadas na análise direta de sólidos (NÖLTE, 2003; NOMURA *et al.*, 2016).

Nesse contexto, também é importante salientar que grande parte dos métodos relatados na literatura para a determinação elementar em batom envolvem o uso de técnicas espectrométricas que requerem a conversão da amostra em uma solução previamente à análise, como FAAS, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (NNOROM; IGWE; OJI-NNOROM, 2005; AL-SALEH; AL-ENAZI; SHINWARI, 2009; HEPP; MINDAK; CHENG, 2009; CHA *et al.*, 2010; AL-QUTOB; ALATRASH; ABOL-OLA, 2013; KHALID *et al.*, 2013; PICCININI; PIECHA; TORRENT, 2013; TARIGH; SHEMIRANI, 2013; ULLAH *et al.*, 2013; HEPP *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2015; GAO *et al.*, 2015; NASIRUDEEN; AMAECHI, 2015; IWEGBUE *et al.*, 2016). Dentre essas técnicas, a ICP-MS destaca-se devido à sua seletividade e elevada sensibilidade, o que permite a obtenção de baixos LODs (BETTINELLI *et al.*, 1995; MONTASER, 1998). Apesar de possuir essas vantagens, a ICP-MS pode ser suscetível a interferências provenientes da matriz e/ou dos reagentes utilizados durante a etapa de preparo de amostras (MONTASER, 1998). No item 2.3.1 serão discutidos aspectos gerais sobre a ICP-MS, o que inclui informações com respeito às principais interferências que podem ocorrer durante a determinação elementar utilizando essa técnica.

Com relação a etapa de preparo de amostras, é importante mencionar que a digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) ou com aquecimento convencional utilizando ácidos concentrados tem sido amplamente utilizada para a subsequente determinação de elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos em batom. Em sistemas fechados, as massas comumente utilizadas variam de 200 a 500 mg, enquanto, em sistemas abertos utilizam-se massas de até 1000 mg (NNOROM; IGWE; OJI-NNOROM, 2005; AL-SALEH; AL-ENAZI; SHINWARI, 2009; ATZ; POZEBON, 2009; CORAZZA *et al.*, 2009; HEPP; MINDAK; CHENG, 2009; CHA *et al.*, 2010; GONDAL, *et al.*, 2010; GUNDUZ; AKMAN, 2013; KHALID, *et al.*, 2013; ORISAKWE; OTARAKU, 2013; PICCININI; PIECHA; TORRENT, 2013; HEPP *et al.*, 2014; GAO, *et al.*, 2015). Ademais, em grande parte dos estudos, utiliza-se uma mistura constituída por ácido nítrico e ácido fluorídrico concentrados (ATZ; POZEBON, 2009; CORAZZA *et al.*, 2009; HEPP; MINDAK; CHENG, 2009; CHA *et al.*, 2010; AL-QUTOB;

ALATRASH; ABOL-OLA, 2013; GUNDUZ; AKMAN, 2013; PICCININI; PIECHA; TORRENT, 2013; HEPP *et al.*, 2014).

O HF é utilizado para a complexação e/ou solubilização de elementos ligados a fração inorgânica insolúvel – comumente constituída por silicatos – que persiste mesmo após a digestão das amostras utilizando somente ácidos oxidantes. Entretanto, este ácido pode danificar o sistema de introdução de alguns equipamentos devido à sua elevada reatividade com materiais de vidro e de quartzo, e apresenta elevada toxicidade. O HF também dificulta a aplicação de alguns métodos baseados no uso de ácidos diluídos, devido a este não poder ser utilizado em sistemas constituídos por quartzo. Dentre os métodos cujo uso torna-se restrito quando utilizado o HF, pode-se destacar a combustão iniciada por micro-ondas (MIC), visto que o sistema disponível comercialmente envolve o uso de frascos de quartzo. Mesmo considerando esses aspectos é importante destacar que, nos trabalhos publicados geralmente, não é feita uma avaliação criteriosa com o intuito de verificar a necessidade do uso de HF durante o preparo de amostras de batom. Além disso, são escassos os estudos que mostram o uso de outros ácidos complexantes durante o processo de digestão, e os resultados obtidos para os analitos não são comparados com aqueles que seriam obtidos utilizando HF.

Na tabela 1 são apresentados os métodos relatados na literatura para a determinação de metais e metaloides em batom. Detalhes com relação à alguns métodos não foram informados nos trabalhos relatados na literatura e, por isso, não puderam ser incluídos na tabela 1. Apesar disso, como pode ser observado, outros métodos de preparo de amostras utilizados baseiam-se no preparo de emulsões (CHEN *et al.*, 2015), na dissolução alcalina com hidróxido de tetrametilâmônio (SOARES; NASCENTES, 2013), bem como na decomposição por via seca (HEPP; MINDAK; CHENG, 2009; TARIGH; SHEMIRANI, 2013; ULLAH *et al.*, 2013).

Tabela 1. Métodos relatados na literatura para a determinação de metais e metaloides em batom.

Analitos	Preparo de amostras	Técnica de determinação	Referência
Cd, Cr, Fe, Ni, Pb e Zn	Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 1000 mg de amostra foram digeridos com HNO ₃ . Após, a mistura foi evaporada até a secura em uma chapa de aquecimento e, então, resfriada. O processo foi repetido com HClO ₄ . Previamente a mistura ser aquecida até a secura, HClO ₄ foi adicionado novamente até que o desprendimento de vapores brancos fosse verificado.	FAAS	NNOROM; IGWE; OJI-NNOROM, 2005
Pb	Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 200 mg de amostra foram digeridos em frascos politetrafluoretileno com 4 ml de HNO ₃ (65%). A mistura foi deixada em repouso por 4 h e, então, submetida a aquecimento a 85 °C (<i>overnight</i>). Após, 1 ml de H ₂ O ₂ 30% foi adicionado e os digeridos foram aquecidos a 85 °C/1 h.	FAAS	AL-SALEH; AL-ENAZI; SHINWARI, 2009
As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni e Pb	MW-AD: 200 mg de amostra foram digeridos com 5 ml de HNO ₃ 65% (m/m) e 1 ml de HF 48% (m/m) em frascos de perfluoroalcoxi fechados. A amostra foi deixada em repouso com a solução digestora por 2 h e, então, submetida ao programa de aquecimento (535 W por 65 min; 0 W por 20 min). Após a etapa de resfriamento, 2 ml de H ₂ O ₂ foram adicionados ao sistema. A mistura foi deixada em repouso por 1 h e, então, submetida a um programa de aquecimento (535 W por 15 min; 0 W por 20 min) novamente.	CVAAS (Hg) FAAS (Cr e Cu) GFAAS (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb) ICP OES (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb)	ATZ; 2009 POZEBON,

(continuação)

Analitos	Preparo de amostras	Técnica de determinação	Referência
Co, Cr e Ni	MW-AD: 200 a 400 mg de amostra foram digeridos com 6 ml de HNO ₃ concentrado, 2 ml de HF concentrado e 2 ml de H ₂ O ₂ 30% em sistema fechado.	ETAAS	CORAZZA <i>et al.</i> , 2009
Pb	MW-AD: 300 mg de amostra foram digeridos com 7 ml de HNO ₃ e 2 ml de HF em frascos fechados de politetrafluoretileno. Para tanto, o sistema foi submetido a aquecimento a 130 °C por 3 minutos (rampa de 15 minutos) e, posteriormente, a aquecimento a 200 °C por 30 minutos (rampa de 15 minutos). Após a digestão, o sistema foi resfriado (< 50 °C) e 30 ml de H ₃ BO ₃ 4% (m/v) foram adicionados aos digeridos; Digestão por via seca: as amostras foram aquecidas gradativamente até 540 °C e, mantidas nessa temperatura por 1 h. Posteriormente, os resíduos inorgânicos foram solubilizados com HNO ₃ e HCl.	ICP-MS	HEPP; MINDAK; CHENG, 2009
Cd, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn	MW-AD: 200 mg de amostra foram digeridos em sistema fechado com 7 ml de HNO ₃ e 3 ml de HF. Para a posterior determinação de Fe, também foram utilizados 2 ml de HCl. Durante o processo de digestão, a temperatura foi aumentada gradativamente até 200 °C pela aplicação de uma potência de 1200 W por 20 minutos.	FAAS	CHA <i>et al.</i> , 2010

(continuação)

Analitos	Preparo de amostras	Técnica de determinação	Referência
Cd, Cr, Pb e Zn	Análise direta: as amostras foram aquecidas até 105 °C, congeladas e cortadas na forma de discos com 1 cm de diâmetro; Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 1000 mg de amostra foram digeridos por meio de adições repetidas de HNO ₃ e H ₂ O ₂ .	LIBS e ICP OES	GONDAL <i>et al.</i> , 2010
Ag, Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn	MW-AD: 1000 mg de amostra foram digeridos com HNO ₃ e HF em um sistema fechado.	ICP-MS	AL-QUTOB; ALATRASH; ABOL-OLA, 2013
Pb	Análise direta: 0,25 a 2,0 mg de amostra foram pesadas em plataformas de amostragem sólida, as quais, posteriormente, foram inseridas no forno de grafite; MW-AD: 250 mg de amostra foram digeridos em frascos fechados de politetrafluoretileno com 5 ml de HNO ₃ (65%) e 2 ml de HF (40%). Durante a etapa de digestão, as amostras foram aquecidas a 170 °C por 5 minutos (rampa de 2 minutos) e, posteriormente, a 190 °C por 30 minutos (rampa de 5 minutos).	SS-HR-CS ETAAS	GUNDUZ; AKMAN, 2013
Cd, Cr, Ni e Pb	Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 1000 mg de amostra foram digeridos com HNO ₃ e H ₂ O ₂ a 100 °C em um sistema aberto.	FAAS	KHALID <i>et al.</i> , 2013

(continuação)

Analitos	Preparo de amostras	Técnica de determinação	Referência
Hg	As amostras foram pesadas em dispositivos de quartzo utilizados como suporte e introduzidas na coluna para a subsequente análise.	CVAFS	LIANG <i>et al.</i> , 2013
Cd, Cr, Hg, Ni e Pb	Digestão por via úmida: 200 mg de amostra foram digeridos com 0,2 a 0,5 ml de H_2SO_4 .	ETAAS	ORISAKWE; OTARAKU, 2013
Pb	MW-AD: 200 mg de amostra foram digeridos com 7 ml de HNO_3 (69%) e 2 ml de HF (47-51%) em sistema fechado. Para tanto, as amostras foram submetidas a aquecimento a 130 °C por 3 minutos (15 minutos de rampa), 200 °C por 30 minutos (15 minutos de rampa) e 180°C por 10 minutos (8 minutos de rampa). Após a etapa de digestão, 30 ml de H_3BO_3 4% (m/v) foram adicionados a cada digerido.	ICP-MS	PICCININI; PIECHA; TORRENT, 2013
Pb	Dissolução alcalina: 50 mg de amostra foram submetidas a aquecimento em banho-maria a 60°C/60 min na presença de 460 μl de HTMA.	GFAAS	SOARES; NASCENTES, 2013
Mn e Pb	Digestão por via seca associada a extração em fase sólida: 1000 mg de amostra foram submetidas a aquecimento (450 °C) até a obtenção de cinzas, as quais foram posteriormente solubilizadas com HNO_3 diluído. A seguir, foi realizada a extração em fase sólida utilizando nanotubos de carbono multiparedes magnéticos.	FAAS	TARIGH; SHEMIRANI, 2013

(continuação)

Analitos	Preparo de amostras	Técnica de determinação	Referência
Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn	Digestão por via seca: 3500 mg de amostra foram submetidos a aquecimento em uma mufla até 550 °C, após, as cinzas foram dissolvidas em HNO ₃ (1 mol l ⁻¹).	FAAS	ULLAH <i>et al.</i> , 2013
As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni e Pb	Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 500 ± 100 mg de amostra foram digeridos utilizando 25 ml de uma mistura contendo HNO ₃ e HF (3:1) e 3 ml de HCl em frascos fechados de politetrafluoretileno sob o aquecimento de um forno (130 °C) por 12 h. Posteriormente, os digeridos foram avolumados a 50 ml. Para a determinação de Hg, 4 ml da solução obtida foram diluídos a 40 ml com monocloreto de bromo 5% (v v ⁻¹). Por outro lado, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Ni e Pb por ICP-MS, a solução obtida foi aquecida em uma placa de aquecimento sob temperaturas inferiores a 200 °C até o volume ser reduzido para 2 a 3 ml. Após, 25 ml de HNO ₃ concentrado foram adicionados e o processo de evaporação para um volume de 2 a 3 ml foi repetido. A adição de HNO ₃ e subsequente evaporação foram repetidos por mais duas vezes e, em seguida, a solução resultante foi aferida a um volume de 50 ml.	ICP-MS (As, Cd, Co, Cr, Ni e Pb) CVAFS (Hg)	HEPP <i>et al.</i> , 2014

(continuação)

Analitos	Preparo de amostras	Técnica de determinação	Referência
Pb	Preparo de emulsão: 100 mg de amostra foram misturados a 0,5 ml de Triton X-100 10% (m/v), 0,05 ml de HNO ₃ e 5 ml de água. Após, a mistura obtida foi aquecida a 85 °C/30 min, resfriada e, a esta foi adicionada uma solução padrão de Pb em concentrações variadas, bem como K ₃ Fe(CN) ₆ ; MW-AD: 500 mg de amostra foram digeridos com 4 ml de HNO ₃ e 2 ml de HF em frascos de politetrafluoretileno fechados. Para tanto, as amostras foram aquecidas a 200 °C por 30 minutos com um tempo de rampa de 30 minutos.	VG-ICP-MS	CHEM <i>et al.</i> , 2015
Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb	Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 500 mg de amostra foram digeridos com 2 ml de HNO ₃ à 130 °C em bloco digestor por 15 h.	ICP-MS	GAO <i>et al.</i> , 2015
Ba, Bi, Br, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Rb, S, Sr, Ti e Zn	Uma fina camada da amostra foi aplicada ao longo de um filme Mylar® de 6 µm.	EDXRF	MELQUIADES <i>et al.</i> , 2015
As, Cd, Hg e Pb	Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 1000 mg de amostra foram digeridos com 15 ml de HNO ₃ concentrado, 5 ml de H ₂ O ₂ 30% e 5 ml de HCl concentrado. Após a adição dos reagentes, a mistura foi deixada em repouso por 15 minutos e, então, submetida a aquecimento (150 °C) até que a presença de vapores provenientes da formação de dióxido de nitrogênio não fosse verificada.	FAAS (Cd e Pb) HGAAS (As) CVAAS (Hg)	NASIRUDEEN; AMAECHI, 2015

(continuação)

Analitos	Preparo de amostras	Técnica de determinação	Referência
Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb	Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 250 mg de amostra foram digeridos com 5 ml de HNO ₃ (7 mol l ⁻¹), 2 ml de H ₂ O ₂ 30% (m/m) e 1 ml de Triton X-100 25% (m/v) sob aquecimento a 100 °C por 180 minutos em frascos de perfluoroalcoxi fechados.	ICP OES (Cd, Co, Cr, Cu e Ni) GFAAS (Pb)	BATISTA; AUGUSTO; PEREIRA-FILHO, 2016
Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	Digestão por via úmida com aquecimento convencional: 1000 mg de amostra foram digeridos em um frasco de politetrafluoretíleno com 20 ml de HNO ₃ concentrado, 10 ml de HCl e 5 ml de H ₂ O ₂ a 125 °C por 2 h após a amostra ter sido deixada em contato com os reagentes <i>overnight</i> .	FAAS	IWEGBUE <i>et al.</i> , 2016
Ag, As, Bi, Br, Cr, Cu, Hg, I, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn e V	As amostras foram secas (105 a 350 °C) por 10 h e homogeneizadas. Posteriormente, as amostras foram comprimidas por 20 segundos com 7 toneladas utilizando uma prensa hidráulica para a obtenção de comprimidos com massa de 500 ± 3 mg e com um diâmetro de 40 mm.	EDXRF	SÖĞÜT <i>et al.</i> , 2016

CVAAS espetrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, CV AFS espetrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio, EDXRF espetrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva, ETAAS espetrometria de absorção atômica com vaporização eletrotérmica, FAAS espetrometria de absorção atômica com chama, GFAAS espetrometria de absorção atômica com forno de grafite, HGAAS espetrometria de absorção atômica com geração de hidretos, ICP-MS espetrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP OES espetrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, LIBS espetrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, MW-AD digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas, SS-HR-CS ETAAS espetrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização eletrotérmica utilizando análise direta de sólidos, VG-ICP-MS espetrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração química de vapor.

No trabalho de Hepp; Mindak; Cheng (2009), a concentração de Pb em batom foi determinada por ICP-MS após a digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) utilizando HNO₃ (6 ml) ou uma mistura contendo HNO₃ (6 ml) e HF (2 ml). Com base nesse estudo, foi possível verificar diferenças significativas entre os resultados obtidos utilizando somente HNO₃ e os obtidos utilizando HNO₃ e HF, para a maioria das amostras avaliadas. Os autores atribuíram este comportamento ao Pb estar associado a minerais refratários, fazendo-se necessário o uso de HF para a solubilização destes minerais e, consequentemente, para a liberação do Pb para a solução. Adicionalmente, também foi avaliada a digestão por via seca para o preparo das amostras de batom. Para tanto, estas foram aquecidas gradualmente até 540 °C e mantidas a esta temperatura por 1 h. Após, o resíduo foi solubilizado em uma mistura contendo HNO₃ e HCl. De acordo com os autores, os resultados obtidos por ICP-MS após a digestão por via seca apresentaram uma variação significativa e foram menores que os obtidos após a MW-AD utilizando HNO₃ e HF. A diferença verificada entre os resultados também foi atribuída à possibilidade do Pb estar fortemente ligado aos resíduos inorgânicos insolúveis obtidos após a digestão por via seca. Contudo, é importante mencionar que o uso de HF para a solubilização destes resíduos não foi avaliado, assim, não é possível eliminar outras fontes de erro, como perdas durante a etapa de digestão, a qual foi realizada em um sistema aberto. Ademais, os autores não mencionaram o uso de aquecimento durante a solubilização, o que poderia favorecer a extração do Pb a partir do resíduo inorgânico na presença dos ácidos utilizados (HEPP; MINDAK; CHENG, 2009).

A influência de ácidos oxidantes (HNO₃ e H₂SO₄) e complexantes (HCl e HF), bem como de outros reagentes oxidantes (H₂O₂) no preparo de amostras de cosméticos para a subsequente determinação de metais foi avaliada no trabalho de CHA *et al.* (2010). No entanto, é importante salientar que essa avaliação somente foi realizada para amostras de sombra para olhos, sendo as condições otimizadas apenas aplicadas para o preparo de amostras de batom. Assim, ainda se faz necessária uma avaliação criteriosa com relação a influência dos ácidos no preparo de amostras de batom, tendo em vista que estes contribuem para a disponibilização dos analitos a partir da matriz da amostra.

2.1.2 Cosméticos para Área dos Olhos: Composição e Riscos Associados à Presença de Cloro e Flúor

Dentre os cosméticos utilizados na região dos olhos pode-se destacar a sombra para olhos, visto que esta é amplamente utilizada para conferir cor a pálpebra. As sombras para olhos podem ser adquiridas sob a forma de pós prensados, cremes anidros ou emulsões, sendo as sombras para olhos na forma de pó prensado as mais populares (DRAELOS, 2001).

As sombras para olhos em pó são constituídas majoritariamente por talco, pigmentos e estearato de magnésio ou zinco, sendo estes últimos utilizados para fornecer coesão ao cosmético. Além disso, para a obtenção de sombras com variados efeitos (opaco, iridescente ou perolado) são utilizadas substâncias como o dióxido de titânio, o oxicloreto de bismuto e as micas. O dióxido de titânio é utilizado para conferir um efeito opaco a este tipo de cosmético, enquanto, o oxicloreto de bismuto e as micas são utilizadas para conferir um efeito perolado. Por outro lado, um efeito metálico iridescente geralmente é obtido através da adição de cobre, alumínio, ouro ou prata em pó (DRAELOS, 2001).

Dentre os cosméticos utilizados na margem palpebral, o lápis para olhos é o cosmético mais utilizado devido à facilidade de aplicação. Esse tipo de cosmético é constituído por ceras naturais ou sintéticas, pigmentos, óleos minerais ou vegetais e derivados de lanolina, as quais encontram-se dentro de uma haste de madeira na forma de bastão (DRAELOS, 2001).

Apesar da sombra e do lápis para olhos serem amplamente utilizados, estes podem ocasionar efeitos adversos na superfície ocular, como a dermatite de contato alérgica ou irritativa, tendo em vista que os olhos possuem a pele mais fina e sensível do corpo humano (SAXENA *et al.*, 2001; CORONEO *et al.*, 2006). Assim, espécies químicas alergênicas e/ou irritantes devem ser eliminadas ou, pelo menos, reduzidas em formulações de cosméticos para olhos. Além disso, matérias-primas com elevada pureza devem ser utilizadas para a confecção desses produtos (DRAELOS, 2001).

Como mencionado anteriormente, segundo a ATSDR, a exposição ao cloro e ao flúor pode causar irritação, bem como processos inflamatórios nos olhos (ATSDR, 2016a; ATSDR, 2016b). Assim, torna-se de suma importância a determinação desses elementos em sombra e lápis para olhos. Apesar disso, da

complexidade destas amostras e das dificuldades associadas a determinação de halogênios, existe somente um trabalho reportando a determinação de F em cosméticos para a área dos olhos (BORGES *et al.*, 2016).

No trabalho de BORGES *et al.* (2016), a determinação de F em sombra para olhos foi feita utilizando a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF MAS) associada à análise direta de sólidos. Para tanto, a molécula diatômica de CaF foi gerada pela adição de 100 µg de Ca (como Ca(NO₃)₂.4H₂O) na amostra (0,03 a 0,05 mg) utilizando uma temperatura de pirólise e de vaporização de 1000 °C e 2400 °C, respectivamente. Embora o método proposto por BORGES *et al.* (2016) dispense a etapa de preparo de amostras, é importante mencionar que este permitiu apenas a determinação de F. Nesse contexto, ainda se faz necessário o desenvolvimento de estudos com vistas ao desenvolvimento de métodos para a determinação de Cl e F em cosméticos para olhos.

2.2 Preparo de Amostras

A maioria das técnicas utilizadas para a determinação elementar requer a conversão da amostra em uma solução adequada a análise, ou seja, em uma solução contendo o(s) analito(s) e livre de possíveis interferentes. Dessa forma, previamente à análise, geralmente é requerida uma etapa de preparo de amostras (ROCHA; NÓBREGA; KAMOGAWA, 2016). Entretanto, ainda que tenham ocorrido avanços na instrumentação, o preparo de amostras continua sendo considerado uma das etapas mais demoradas, de maior custo, e onde se cometem mais erros, os quais podem comprometer a exatidão da análise (BARNES; SANTOS Jr.; KRUG, 2014). Além disso, não existe um método de preparo de amostras que possa ser aplicado para diferentes tipos de matrizes, uma vez que, este depende do tipo de analito a ser determinado, da natureza da amostra, bem como da técnica de determinação utilizada (KRUG; NÓBREGA, 2010).

Como mencionado anteriormente (item 2.1.1.1), grande parte dos métodos relatados na literatura para a determinação de elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos em batom envolvem o uso de técnicas de determinação que requerem a conversão da amostra em uma solução previamente à análise. Nesse contexto, a digestão por via úmida em sistema aberto ou fechado com

aquecimento convencional ou assistido por micro-ondas vem sendo utilizada para o preparo de amostras de batom (NNOROM; IGWE; OJI-NNOROM, 2005; AL-SALEH; AL-ENAZI; SHINWARI, 2009; ATZ; POZEBON, 2009; CORAZZA *et al.*, 2009; HEPP; MINDAK; CHENG, 2009; CHA *et al.*, 2010; GONDAL, *et al.*, 2010; GUNDUZ; AKMAN, 2013; KHALID, *et al.*, 2013; ORISAKWE; OTARAKU, 2013; PICCININI; PIECHA; TORRENT, 2013; HEPP *et al.*, 2014; GAO, *et al.*, 2015). Apesar da digestão por via úmida ser comumente utilizada para o preparo de amostras de composição majoritariamente orgânica, o uso de ácidos durante essa etapa pode ocasionar a perda (completa ou parcial) de alguns elementos por volatilização, dentre os quais pode-se destacar os halogênios (FLORES *et al.*, 2016). Nesse sentido, o uso de reagentes alcalinos (NÓBREGA *et al.*, 2006), bem como a aplicação de técnicas que envolvem a combustão das amostras (FLORES *et al.*, 2004) podem ser uma alternativa para a subsequente determinação de halogênios em cosméticos.

Os métodos de preparo de amostra baseados no uso de soluções alcalinas podem ser realizados em sistemas abertos ou fechados, com aquecimento convencional ou assistido por radiação micro-ondas, além de poderem envolver o uso do ultrassom como uma fonte de energia alternativa, favorecendo o processo de extração ou dissolução (NÓBREGA *et al.*, 2006). Por outro lado, as técnicas de combustão envolvem a oxidação da matriz orgânica das amostras pela ação direta do oxigênio e a absorção dos analitos em uma solução adequada à técnica de determinação utilizada. Essas características fazem com que o uso de técnicas baseadas na combustão das amostras contribua para a minimização de interferências durante a etapa de determinação, bem como para a obtenção de baixos valores de LODs para os analitos (FLORES *et al.*, 2016; BARIN *et al.*, 2014).

Assim, diante dos aspectos supracitados, nos itens subsequentes serão abordados aspectos gerais com relação à métodos de preparo de amostras envolvendo a digestão por via úmida ou a utilização de técnicas de combustão.

2.2.1 Métodos de Preparo de Amostra por Digestão por Via Úmida

Na digestão por via úmida, a amostra é submetida a aquecimento na presença de um ácido oxidante, de uma mistura de ácidos oxidantes ou de uma mistura contendo um ácido oxidante e peróxido de hidrogênio. Esse método de

preparo de amostras envolve a conversão de carbono em CO₂ e CO, de hidrogênio em H₂O e de nitrogênio em N₂ ou óxidos de nitrogênio. Os demais elementos são convertidos em formas inorgânicas simples adequadas para a determinação pela maioria das técnicas espectrométricas (ANDERSON, 1987; FLORES *et al.*, 2010). Dentre os ácidos com propriedades oxidantes comumente utilizados na decomposição por via úmida, pode-se destacar o ácido nítrico, o ácido sulfúrico e o ácido perclórico (BARIN *et al.*, 2016).

O HNO₃ é amplamente utilizado para a digestão de amostras majoritariamente orgânicas devido à sua elevada capacidade oxidativa na forma concentrada, a qual pode ser potencializada com a utilização de elevadas temperaturas e pressões durante o processo de digestão. Além disso, este ácido forma nitratos solúveis com a maioria dos metais, o que favorece a dissolução destes elementos (MONTASER, 1998). Contudo, é importante salientar que a sua mistura azeotrópica com a água (65%, m/m) não apresenta uma temperatura de ebulação elevada (em torno de 120 °C). Assim, quando utilizado em sistemas abertos, pode ocasionar digestões ineficientes devido às baixas temperaturas atingidas. Por outro lado, o H₂SO₄ possui uma elevada temperatura de ebulação (338 °C), todavia, a oxidação da matéria orgânica por este ácido trata-se de um processo moroso (BARIN *et al.*, 2016).

Com relação ao HClO₄, é importante destacar que este apresenta um elevado poder de oxidação. Contudo, sua utilização de forma isolada pode ocasionar explosões, uma vez que este reage rapidamente com a matéria orgânica quando aquecido. Dessa forma, é recomendado que o HClO₄ não seja utilizado em sistemas fechados e, que o seu uso esteja associado a outros ácidos, como o HNO₃ (MONTASER, 1998).

O H₂O₂ também pode ser utilizado durante o processo de digestão. As vantagens associadas ao seu uso incluem o fato do único produto oriundo da sua decomposição ser a água, além de apresentar uma elevada capacidade de oxidação (COSTA *et al.*, 2010).

Durante a digestão por via úmida, também podem ser utilizados ácidos não oxidantes, como o HCl e o HF, os quais formam complexos com vários elementos, disponibilizando-os em solução, na maioria dos casos. O HCl forma complexos estáveis com vários íons metálicos, como Au³⁺, Tl³⁺ e Hg²⁺, e menos estáveis com íons como Fe³⁺, Ga³⁺, In³⁺ e Sn⁴⁺, sendo a maioria dos cloretos

metálicos solúveis em água. Esse ácido é utilizado na dissolução da maioria dos metais mais eletropositivos que o hidrogênio. Além disso, o HCl pode dissolver muitos boratos, carbonatos, fosfatos e sulfetos (ANDERSON, 1987; FLORES *et al.*, 2010). O HCl é frequentemente combinado com HNO₃ por reagir com a maioria dos metais. A associação destes ácidos resulta na formação de componentes mais reativos (Cl₂ e NOCl), os quais são agentes oxidantes fortes e favorecem a dissolução de metais que não podem ser dissolvidos utilizando HNO₃ e HCl individualmente (MONTASER, 1998).

Por outro lado, o HF possui um poder de complexação superior ao do HCl, tendo em vista que o íon fluoreto forma sais estáveis e fluorocomplexos com muitos elementos. O HF reage com elementos que formam óxidos refratários, os quais são difíceis de solubilizar por se tratarem de espécies químicas estáveis e insolúveis. Assim, este é amplamente utilizado para a dissolução de amostras contendo silicatos (ANDERSON, 1987; FLORES *et al.*, 2010). Apesar das vantagens associadas ao uso do HF, alguns cuidados devem ser tomados com o intuito de prevenir danos aos equipamentos utilizados, bem como acidentes durante a manipulação deste ácido, o qual apresenta elevada toxicidade (MONTASER, 1998).

Ainda com relação à digestão por via úmida, cabe salientar que esta é particularmente útil para a subsequente determinação de metais e metaloides em uma variedade de amostras, visto que estes analitos geralmente são convertidos em cátions não voláteis, os quais permanecem na solução ácida resultante (ANDERSON, 1987). Esse método também pode ser utilizado para a subsequente determinação de não metais, como o fósforo, o enxofre e o nitrogênio. No entanto, alguns elementos, como os halogênios, podem ser perdidos – completa ou parcialmente – por volatilização devido à formação de espécies voláteis destes elementos em meios ácidos (BARIN *et al.*, 2016).

Embora a digestão por via úmida seja amplamente utilizada para o preparo de amostras orgânicas, sua eficiência depende do poder de oxidação dos ácidos utilizados, bem como do tempo e da temperatura utilizada. Ademais, o processo de digestão pode ser feito em sistema aberto ou fechado e sob aquecimento convencional ou assistido por radiação micro-ondas (ANDERSON, 1987; FLORES *et al.*, 2010).

A decomposição por via úmida em sistema aberto é um dos métodos mais antigos e mais aplicados para digestão de amostras orgânicas. Contudo, como são requeridas elevadas temperaturas para que o processo de digestão seja eficiente, geralmente, é necessário o uso de misturas de ácidos oxidantes. Em contrapartida, na decomposição em sistema fechado é reduzida a possibilidade de perdas por volatilização e os riscos de contaminação por fontes externas. Além disso, reações com duração relativamente curta podem ser realizadas, uma vez que temperaturas superiores ao ponto de ebulição do(s) ácido(s) utilizado(s) podem ser atingidas, além de serem reduzidas as quantidades dos reagentes e, consequentemente, os valores dos brancos obtidos para os analitos (BARIN *et al.*, 2016).

O aquecimento por radiação micro-ondas envolve a absorção direta de energia pelo material que está sendo aquecido. Assim, sua principal vantagem, quando comparado ao aquecimento condutivo, está associada a possibilidade de viabilizar digestões mais rápidas (NOGUEIRA *et al.*, 2010).

Diante das vantagens associadas ao uso de sistemas fechados e da radiação micro-ondas durante o processo de digestão, no item subsequente serão abordados aspectos gerais com relação a digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas em sistema fechado (MW-AD).

2.2.1.1 Digestão por Via Úmida Assistida por Radiação Micro-ondas em Sistema Fechado (MW-AD)

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequências que variam de 300 a 300000 MHz e, por serem portadoras de energia, contribuem com o processo de digestão. A interação dessa radiação com íons dissolvidos e com moléculas que apresentam dípolo elétrico ocasiona os fenômenos de migração iônica e rotação de dípolos, respectivamente. Esses dois processos promovem a movimentação molecular no sistema, gerando energia na forma de calor. Entretanto, é importante destacar que a radiação micro-ondas não é ionizante, ou seja, não possui energia suficiente para promover a quebra de ligações químicas (TREVIZAN *et al.*, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2010).

A digestão assistida por radiação micro-ondas pode ser realizada em sistema aberto ou fechado, sendo o uso de sistemas fechados o mais recomendado, especialmente em digestões com vistas à determinação de

elementos voláteis. As principais vantagens associadas ao uso da digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MW-AD) em sistema fechado, incluem (*i*) o aquecimento localizado, que permite elevadas taxas de aquecimento; (*ii*) a possibilidade de atingir temperaturas superiores ao ponto de ebulação dos reagentes utilizados, o que aumenta a velocidade de reação e o poder de oxidação dos ácidos; (*iii*) o menor risco de perdas e contaminações; e (*iv*) o menor consumo de reagentes, o que contribui com a obtenção de baixos valores para o branco analítico, bem como com a menor geração de resíduos (TREVIZAN *et al.*, 2007).

Neste contexto, ainda é importante salientar que os sistemas disponíveis comercialmente para a realização da MW-AD, geralmente, permitem o monitoramento da temperatura, bem como da pressão do sistema ao longo do processo de digestão. Além disso, o uso de frascos constituídos por materiais de alta resistência mecânica, como o politetrafluoretileno (PTFE) e o quartzo, viabilizam digestões em recipientes fechados em pressões e temperaturas elevadas. No entanto, esses sistemas não possibilitam a digestão de massas elevadas de amostra, tendo em vista que os produtos gasosos provenientes do processo de oxidação da matéria orgânica influenciam diretamente na pressão desenvolvida no interior dos frascos. Ademais, quando comparada com a digestão por via úmida com aquecimento convencional, a MW-AD apresenta um elevado custo associado à instrumentação (NOGUEIRA *et al.*, 2010; MELLO; BARIN; GUARNIERI, 2014).

2.2.2 Métodos de Preparo de Amostra Baseados na Combustão

Uma alternativa aos métodos de digestão por via úmida utilizando ácidos concentrados consiste na aplicação de métodos de digestão que envolvem a combustão das amostras. Nestes métodos, os compostos orgânicos são oxidados pela ação direta do oxigênio sendo, assim, convertidos, quase que na totalidade, nos seus principais produtos de oxidação (CO_2 e H_2O) (FLORES *et al.*, 2007). Após a etapa de combustão, os analitos podem ser absorvidos em uma solução adequada à técnica que será utilizada para a sua determinação (MESKO, 2008).

Além disso, a possibilidade de selecionar uma solução absorvedora adequada aos analitos tem viabilizado a utilização de métodos de combustão

para a subsequente determinação de elementos que podem ser perdidos por volatilização em meios ácidos, como os halogênios. Esses métodos ainda permitem que matrizes orgânicas com elevada estabilidade sejam facilmente digeridas, tendo em vista as elevadas temperaturas atingidas durante o processo de combustão (FLORES *et al.*, 2016).

Os métodos de preparo de amostras por combustão podem ser conduzidos em sistema aberto, fechado ou dinâmico (KNAPP, 1991; BARIN *et al.*, 2014). Entretanto, os métodos que envolvem o uso de sistemas fechados como, a bomba de combustão, o frasco de combustão de Schöniger e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) são os mais indicados quando se almeja a determinação de elementos voláteis, além de reduzirem os riscos de contaminação (BARIN *et al.*, 2014). Assim, nesta revisão, será dado maior enfoque a MIC, a qual foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho tendo em vista os aspectos supracitados.

2.2.2.1 Combustão Iniciada por Micro-ondas (MIC)

A combustão iniciada por micro-ondas (MIC), proposta por Flores *et al.* (2004), associa as vantagens da digestão por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas, com as vantagens das técnicas de combustão em sistema fechado. Essas vantagens incluem baixos valores de branco, redução do tempo de preparo de amostras, uso de frascos de alta pressão, baixos valores de carbono residual, utilização de massas de amostra relativamente elevadas, adequabilidade à determinação de metais e não metais e uso de mínima quantidade de reagentes (FLORES *et al.*, 2016).

Na MIC, a amostra é digerida no interior de um frasco fechado pressurizado com oxigênio, sendo a ignição promovida pela interação da radiação micro-ondas com o iniciador de combustão. Após a etapa de combustão, os analitos são absorvidos em uma solução e uma etapa de refluxo pode ser aplicada por meio da continuação do programa de aquecimento. A realização de uma etapa de refluxo contribui para a obtenção de baixos RSDs e de recuperações quantitativas para os analitos (FLORES *et al.*, 2004).

Para a realização do procedimento de combustão, um dispositivo de quartzo, que serve como suporte para a amostra, deve ser inserido no frasco de

digestão. Na Fig. 1 são mostrados detalhes do frasco de digestão e do suporte para a amostra utilizados na MIC.

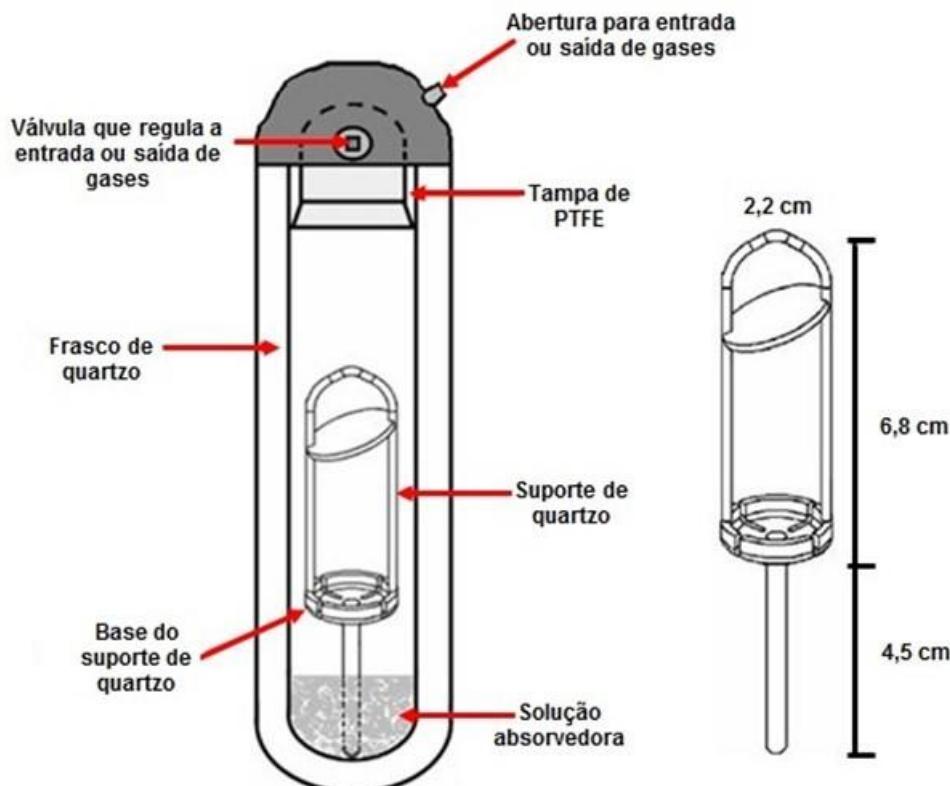


Figura 1. Frasco e suporte de quartzo utilizados na combustão iniciada por micro-ondas (MESKO, 2008).

Apesar do suporte para amostra disponível comercialmente possuir o modelo indicado na Fig. 1, segundo Mesko (2008), o modelo de suporte mais adequado é o que fica suspenso na parte superior do frasco de digestão (Fig. 2). O suporte descrito por Mesko (2008) apresenta na parte inferior ranhuras que permitem que ocorra um maior contato entre o oxigênio e a amostra e, na parte superior, um funil que permite a lavagem efetiva da base do suporte, além de proteger a tampa do frasco da chama gerada durante a combustão.

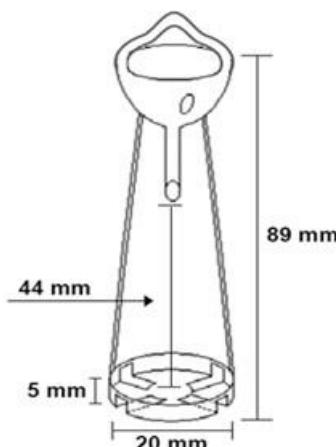


Figura 2. Suporte de quartzo utilizado na MIC (adaptado de MESKO, 2004).

Dependendo das características físicas da amostra a ser digerida pela MIC, esta deve ser introduzida no sistema na forma de um comprimido ou envolvida por algum material, como filmes de polietileno ou cápsulas de policarbonato (FLORES *et al.*, 2004; COSTA *et al.*, 2015; DRUZIAN *et al.*, 2016). Posteriormente, esta deve ser colocada sob o suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 µl de solução de nitrato de amônio 6 mol l⁻¹ (iniciador de combustão). Em seguida, o suporte deve ser inserido no frasco de digestão contendo 6 ml da solução absorvedora (volume mínimo recomendado pelo fabricante do equipamento). Após o fechamento dos frascos com tampas de PTFE, estes devem ser fixados ao rotor, pressurizados com oxigênio e levados a cavidade do forno onde, serão submetidos à radiação micro-ondas. Após a ignição, temperaturas superiores a 1300 °C geralmente são atingidas, garantindo a conversão de praticamente toda a matéria orgânica em seus produtos de combustão. Ademais, é importante salientar que a MIC possibilita o uso de soluções absorvedoras adequadas ao tipo de analito e à técnica de determinação utilizada, o que viabiliza a sua aplicação para a subsequente determinação de metais e não metais (FLORES *et al.*, 2004).

A MIC mostrou-se adequada para a digestão de amostras biológicas, alimentos, polímeros, nanomateriais, combustíveis fósseis e fármacos tanto para a subsequente determinação de metais como de não metais (FLORES *et al.*, 2016). Além disso, este método de preparo de amostra foi utilizado para a volatilização de alguns elementos de amostras inorgânicas ou majoritariamente inorgânicas, como o cimento e o solo sendo, em alguns casos, necessária a

utilização de aditivos combustíveis (PICOLOTO *et al.*, 2012; PICOLOTO *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2016). Entretanto, não existem relatados do uso da MIC para o preparo de cosméticos utilizados para maquiagem, como batom, lápis e sombras para olhos.

2.3 Técnicas para Determinação Elementar

Como mencionado no item 2.1.1.1, várias técnicas vêm sendo utilizadas para a determinação elementar em batom e, dentre estas, a ICP-MS destaca-se por tratar-se de uma técnica multielementar com elevada seletividade e sensibilidade (BETTINELLI *et al.*, 1995; MONTASER, 1998). No entanto, a ICP-MS apresenta limitações quando aplicada à determinação de halogênios, como o Cl e o F, tendo em vista a elevada energia de ionização destes elementos, o que culmina em um baixo grau de ionização, e a ocorrência de interferências espectrais (BU; WANG; HALL, 2003).

Nesse sentido, uma alternativa para a determinação desses elementos em cosméticos é a cromatografia de íons (IC). A IC vem sendo amplamente utilizada para a determinação de halogênios, além de ser de fácil operação e de baixo custo quando comparada com as técnicas espectrométricas (MELLO *et al.*, 2013; LÓPEZ-RUIZ, 2000). Assim, nos itens subsequentes, será dado maior destaque a ICP-MS e a IC, visto que estas foram as técnicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

2.3.1 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

Na ICP-MS, geralmente, a amostra é introduzida na base do plasma como um aerossol através de um sistema de introdução para amostras líquidas constituído por uma câmara de nebulização e um nebulizador. Ao longo da passagem da amostra pelas diferentes zonas de aquecimento do plasma, esta é seca, vaporizada, e os seus constituintes são atomizados e ionizados. Nesse processo, geralmente, são geradas espécies carregadas positivamente, as quais são direcionadas por um sistema de lentes para o analisador de massa, onde são separadas de acordo com a sua razão massa-carga (m/z), previamente a detecção (MONTASER, 1998; THOMAS, 2001).

O plasma de argônio, que é comumente utilizado na ICP-MS, pode atingir temperaturas entre 4500 e 8000 K. Assim, este possui energia suficiente para

atomizar e ionizar a maioria dos elementos, especialmente os metais, o que torna possível a realização de uma determinação multielementar utilizando esta técnica (MONTASER, 1998). Além disso, a capacidade de gerar, transportar e detectar uma quantidade significativa de íons tem permitido a determinação de elementos em baixas concentrações por ICP-MS (THOMAS, 2001). Estas características associadas à possibilidade de obter informações isotópicas têm tornado a ICP-MS uma das técnicas mais adequadas para a análise elementar (MONTASER, 1998). No entanto, a ICP-MS apresenta limitações quando aplicada à determinação de alguns elementos devido à ocorrência de interferências poliatômicas, as quais são mais raras para elementos com razões *m/z* superiores a 80, como o Cd e o Pb. As espécies poliatômicas interferentes podem ser formadas a partir do gás formador do plasma, da matriz da amostra, dos solventes e/ou ácidos utilizados na etapa de preparo de amostra (MONTASER, 1998; BU; WANG; HALL, 2003).

Na tabela 2 estão mostradas as espécies poliatômicas que podem interferir na determinação de alguns dos elementos investigados neste trabalho por ICP-MS. Algumas estratégias que podem ser utilizadas para contornar essas interferências baseiam-se no uso de equipamentos de alta resolução ou no uso de uma cela dinâmica de reação ou de colisão (MONTASER, 1998; TANNER; BARANOV; BANDURA, 2002; BU; WANG; HALL, 2003). No caso da cela dinâmica de reação e da cela de colisão, um gás capaz de reagir ou colidir com a espécie interferente é introduzido em uma câmara colocada entre a interface e o analisador de massa, convertendo o interferente em outra espécie química (TANNER; BARANOV; BANDURA, 2002).

Tabela 2. Interferências poliatômicas na determinação de As, Cl, Cr, F e Ni por ICP-MS associadas ao gás formador do plasma (Ar) e à presença de água, HNO₃, H₂SO₄ e HCl (MONTASER, 1998; BU; WANG; HALL, 2003).

Isótopo	Interferências poliatômicas*
¹⁹ F	¹ H ¹⁸ O; ¹⁶ O ¹ H ₃
³⁵ Cl	¹⁸ O ¹⁶ O ¹ H; ³⁴ SH
³⁷ Cl	¹ H ³⁶ Ar; ³⁶ SH
⁵² Cr	⁴⁰Ar¹²C ; ³⁶ Ar ¹⁶ O; ³⁶ S ¹⁶ O; ³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H
⁵³ Cr	³⁶ Ar ¹⁷ O, ³⁶ Ar ¹⁶ O ¹ H; ³⁷ Cl ¹⁶ O
⁵⁸ Ni	⁴⁰ Ar ¹⁸ O, ⁴⁰ Ar ¹⁷ O ¹ H
⁷⁵ As	⁴⁰Ar³⁵Cl

*As principais interferências estão destacadas em negrito.

Como pode ser verificado na tabela 2, no caso da determinação de As, por exemplo, pode ser observada a ocorrência de uma interferência poliatômica a partir da combinação de átomos de Ar com átomos de Cl (⁴⁰Ar³⁵Cl⁺), quando analisada uma amostra com elevada concentração de Cl ou que foi preparada com HCl (MONTASER, 1998). Nesse caso, a interferência também pode ser contornada pelo uso de estratégias que viabilizem a separação do analito a partir da matriz da amostra, como a geração de hidretos (HG) (EVANS; GIGLIO, 1993).

A HG tem sido acoplada à ICP-MS com o objetivo de aumentar a sensibilidade da análise e/ou evitar a ocorrência de algumas interferências espectrais na determinação de elementos formadores de hidretos, como o As e o Se (EVANS; GIGLIO, 1993). Na HG-ICP-MS, geralmente, o hidreto volátil é formado a partir da reação do analito com o tetrahidroborato de sódio (NaBH₄) e, posteriormente, carreado para o plasma. Entretanto, dependendo da complexidade da amostra e do estado de oxidação do analito, uma etapa de pré-tratamento da amostra pode ser requerida previamente a geração do hidreto. Embora, esse processo apresente alguns desafios, é importante salientar que existem vários sistemas que podem ser facilmente acoplados a ICP-MS disponíveis comercialmente (MONTASER, 1998).

A determinação de Cl e F por ICP-MS também pode ter a sua exatidão comprometida devido à ocorrência de interferências poliatômicas. Contudo, uma das principais limitações para a determinação de Cl e F por ICP-MS está

associada à elevada energia de ionização destes elementos, o que resulta em uma baixa sensibilidade (BU; WANG; HALL, 2003).

Outro tipo de interferência espectral que pode ocorrer quando utilizada a ICP-MS trata-se da interferência isobárica. Esse tipo de interferência ocorre quando um isótopo de outro elemento possui a mesma razão *m/z* do analito e encontra-se na amostra a ser analisada. Para a correção deste tipo de interferência, podem ser utilizadas equações matemáticas ou ser feita a seleção de outro isótopo para a determinação do analito (MONTASER, 1998).

A ocorrência de íons com carga dupla também pode ocasionar interferências espectrais na ICP-MS. A formação dessas espécies ocorre quando o analito possui uma segunda energia de ionização baixa. Assim, como a maioria dos elementos possuem uma segunda energia de ionização elevada, problemas relacionados a formação de íons com carga dupla não costumam ocorrer para a maioria dos elementos (MONTASER, 1998).

Com relação as interferências não espectrais, estas são caracterizadas por alterações na intensidade do sinal obtido para o analito devido à fatores que influenciam no transporte da amostra, na ionização e na condução dos íons para o analisador de massa (EVANS; GIGLIO, 1993). Nesse sentido, interferências não espectrais podem ocorrer quando as propriedades físicas da amostra (viscosidade, volatilidade ou tensão superficial) ocasionam variações no seu transporte e nebulização. A supressão ou aumento do sinal obtido para o analito também podem ocorrer devido à presença de elevada concentração de elementos com baixa energia de ionização ou de elementos que favorecem a ocorrência de reações de transferência de carga, respectivamente (MONTASER, 1998).

Além disso, a introdução de amostras com elevados teores salinos pode provocar a ocorrência de depósitos na interface do espectrômetro, afetando a amostragem dos íons e, consequentemente, a intensidade do sinal obtido para o analito. A eficiência na condução de íons para o analisador de massa também pode ser influenciada por efeitos espaço-carga, os quais ocorrem quando íons de elevada massa se encontram em concentrações elevadas na amostra. Esses efeitos estão relacionados ao fato de íons com massa elevada serem transmitidos com maior facilidade através da interface do espectrômetro de massa do que os íons leves (EVANS; GIGLIO, 1993; MONTASER, 1998). Diante

do que foi mencionado, especial atenção deve ser dada aos efeitos que a matriz da amostra e os reagentes utilizados na etapa de preparo de amostra podem ocasionar durante a determinação por ICP-MS, especialmente, quando amostras com elevado teor de compostos inorgânicos são analisadas.

2.3.2 Cromatografia de Íons

A IC vem sendo aplicada para a determinação de solutos iônicos, como ânions e cátions inorgânicos e ácidos e bases orgânicas de baixo peso molecular (JACKSON, 2000). Por meio do uso desta técnica, misturas complexas de cátions ou ânions geralmente podem ser separadas, e os seus constituintes posteriormente determinados (FRITZ; GJERDE, 2009).

Na IC, a fase estacionária é comumente constituída por uma base polimérica funcionalizada com um grupo trocador de íons, e solutos com sinais contrários a este grupo são seletivamente adsorvidos (FRITZ; GJERDE, 2009; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). Como a fase móvel também contém espécies iônicas, uma competição entre os íons da amostra e da fase móvel pelos grupos trocadores é estabelecida. Assim, os ânions ou cátions são separados devido à adsorção reversível e diferencial no grupo trocador (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). Embora outras abordagens possam ser utilizadas para a separação de espécies iônicas, a troca iônica continua sendo o principal mecanismo de separação utilizado na IC (JACKSON, 2000).

A detecção dos íons pode ser realizada utilizando vários tipos de detectores (detectores por condutividade, espectrométricos, potenciométricos, amperométricos etc). Apesar disso, esta geralmente é feita através da medida da condutividade (JACKSON, 2000; FRITZ; GJERDE, 2009). Dentre as principais vantagens da detecção por condutividade, pode-se destacar o fato desta viabilizar a determinação de todos ou da maioria dos íons que passam através da cela de detecção, visto que a condutância elétrica é uma propriedade inerente a todos os íons. Entretanto, quando a IC é utilizada para a determinação de ânions, geralmente faz-se necessária a utilização de um supressor entre a coluna e o detector com o intuito de reduzir a condutividade da fase móvel. No sistema de supressão, tipicamente, íons com elevada condutância elétrica, como o Na e o K, são removidos da fase móvel, enquanto, íons hidrônio são adicionados através de um processo de troca, o que resulta no decréscimo da

condutividade da fase móvel e, consequentemente, no aumento da relação sinal/ruído. Além disso, espécies básicas presentes nas fases móveis comumente utilizadas para a separação de ânions (OH^- , CO_3^{2-} e HCO_3^-) são convertidas em espécies com uma condutância relativamente baixa ou nula (H_2O , CO_2 e H_2CO_3) (FRITZ; GJERDE, 2009).

Para que a IC proporcione uma separação satisfatória no menor tempo possível, alguns parâmetros podem ser otimizados. Dentre estes pode-se destacar a estrutura, composição e capacidade da fase estacionária; diâmetro e comprimento da coluna; bem como a composição, concentração e fluxo da fase móvel (FRITZ; GJERDE, 2009).

Apesar da IC viabilizar a determinação de cátions, as técnicas espectrométricas vêm sendo amplamente utilizadas com esta finalidade. Por outro lado, a utilização da IC para a determinação de ânions teve uma aceitação muito rápida, principalmente, devido à carência de técnicas que viabilizem a determinação destas espécies. Além disso, as técnicas e os métodos clássicos disponíveis apresentam desvantagens, como a susceptibilidade a interferências, baixa sensibilidade, baixa frequência de análise e o fato de, na maioria dos casos, não permitirem uma análise multielementar (JACKSON, 2000). Assim, tendo em vista a capacidade da IC de separar um número considerável de ânions, especialmente, aqueles conhecidos como ânions comuns (Br^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-}) (FRITZ; GJERDE, 2009), essa técnica pode ser promissora para a determinação de não metais, como o Cl e o F, em cosméticos.

Com base nesta revisão da literatura, foi possível perceber que ainda é necessária uma avaliação criteriosa da utilização de ácidos complexantes no preparo de amostras de batom, bem como o desenvolvimento de métodos que viabilizem o uso de reagentes diluídos para o preparo deste tipo de amostra. Além disso, foi possível verificar que existe uma carência de métodos que viabilizem a determinação de não metais, como o Cl e o F, em cosméticos utilizados na área dos olhos. Isto se deve principalmente a possibilidade de uso de técnicas de determinação cada vez mais sensíveis, mas, que necessitam de um preparo de amostras adequado, que minimize a ocorrência de interferências e prejuízos na capacidade de detecção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, os reagentes e as amostras utilizadas no desenvolvimento desse trabalho, bem como os procedimentos utilizados para o preparo e análise das amostras.

Os métodos de preparo de amostra avaliados para a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em batom por ICP-MS foram a MW-AD e a MIC. Na MW-AD, foram estudadas algumas soluções digestoras contendo ácidos complexantes (HCl ou HF) e HNO₃, enquanto, na MIC foram avaliados parâmetros como massa de amostra e solução absorvedora, bem como o uso de retardantes de chama durante o processo de combustão. Além disso, foram desenvolvidos alguns estudos visando o desenvolvimento de métodos baseados na utilização da MIC associada a IC para a determinação de Cl e F em sombra e lápis para olhos.

Cabe ressaltar que as determinações de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS, bem como as determinações de carbono por ICP OES, foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas, Industriais e Ambientais da Universidade Federal de Santa Maria.

3.1 Instrumentação

Para o preparo das amostras através dos métodos avaliados nesse trabalho foi utilizado um forno com aquecimento por radiação micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar) (Fig. 3a). Para a digestão das amostras por MW-AD, este sistema foi equipado com 8 frascos de politetrafluoretileno quimicamente modificado (PTFE-TFM) (Fig. 3c) com um volume interno de 100 ml. Enquanto para a MIC, foram utilizados 8 frascos de quartzo (Fig. 3d) com um volume interno de 80 ml. Na MIC também foi utilizado um dispositivo de quartzo (Fig. 4) no interior dos frascos, o qual serviu como suporte para as amostras, conforme proposto por Flores *et al.* (2004).

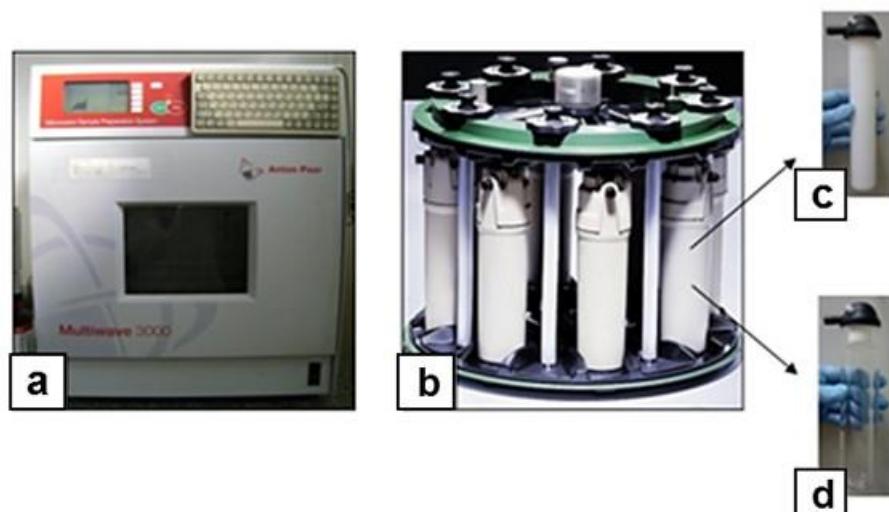


Figura 3. Forno com aquecimento por radiação micro-ondas Multiwave 3000® (a), rotor equipado com 8 frascos (b), frasco de PTFE-TFM (c) e frasco de quartzo (d).



Figura 4. Dispositivo de quartzo utilizado na MIC como suporte para as amostras.

Um banho de ultrassom (USC – 1800 A, Unique, 40 kHz, 155 W) foi utilizado nos procedimentos de extração avaliados para o preparo de amostras de sombra para olhos, bem como para a descontaminação dos invólucros (filmes de polietileno) e auxiliares de combustão (celulose microcristalina e discos de papel filtro) utilizados na MIC. Após a descontaminação dos materiais e dos auxiliares de combustão, estes foram secos em uma capela de fluxo laminar classe 100 (CSLH-12, Veco).

As amostras de batom e lápis para olhos foram homogeneizadas manualmente sob aquecimento a 70 °C por 20 minutos com o auxílio de uma chapa de aquecimento (RH Basic 2, IKA®). Todas as pesagens foram realizadas em uma balança analítica (AY220, Marte) com resolução de 0,0001 g e carga máxima de 220 g.

Para a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (Elan DRC II, PerkinElmer SCIEX) equipado com um nebulizador concêntrico (Meinhard Associates), uma câmara de nebulização do tipo ciclônica (Glass Expansion, Inc.) e uma tocha de quartzo (Glass Expansion, Inc.) com tubo injetor de quartzo (2 mm d.i.). A otimização dos parâmetros instrumentais utilizados para as determinações, incluindo vazão do gás de nebulização, voltagem da lente iônica e alinhamento da tocha, foi feita de acordo com as recomendações do fabricante.

A determinação de As por HG-ICP-MS foi realizada utilizando um sistema de injeção em fluxo convencional (FI). O sistema utilizado é constituído de uma bomba peristáltica (MiniPuls 3, Gilson) para a propulsão da amostra e das soluções utilizadas para a geração do hidreto, um separador gás-líquido do tipo em "U" e um injetor-comutador manual para a injeção da amostra. Tubos do tipo Tygon® de diversos diâmetros (A: 1,14 mm d.i.; C_A: 1,42 mm d.i.; R1: 0,76 mm d.i.; R2: 1,14 mm d.i.) e tubos de polietileno (d.i. 0,8 mm) foram utilizados para conduzir a amostra e as soluções. O sistema de FI utilizado para a determinação de As por HG-ICP-MS está representado na Fig. 5.

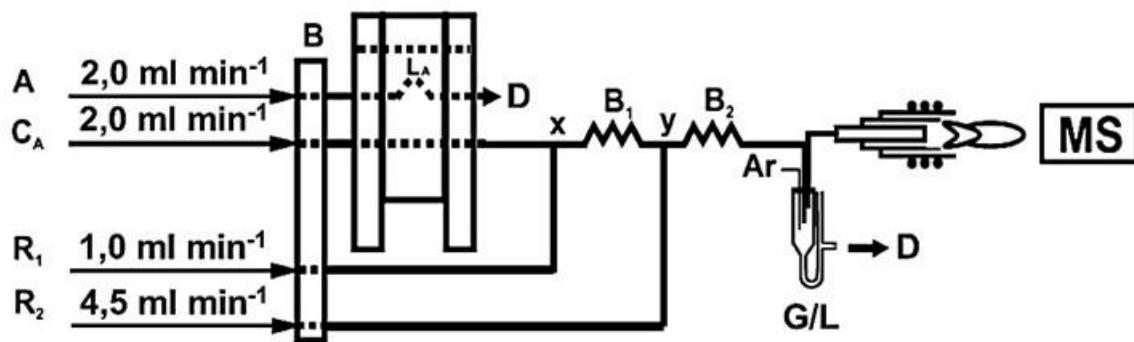


Figura 5. Sistema FI-HG-ICP-MS. A - amostra; C_A - carregador da amostra; R₁ - L-cisteína; R₂ - NaBH₄; B - bomba peristáltica; L_A - alça de amostragem; D - descarte; B₁ - 50 cm; B₂ - 100 cm; x e y - confluências; Ar - gás de arraste (argônio); G/L - separador gás-líquido; MS – espectrômetro de massa (adaptado de MOREIRA, 2008).

A determinação da concentração de Cl e F nas amostras de sombra e lápis para olhos foi realizada utilizando um cromatógrafo de íons com um detector de condutividade e um módulo de supressão química (861 advanced compact IC, Metrohm). Para a separação dos analitos foi utilizada uma coluna de troca iônica com grupos de amônio quaternário suportados em poli(álcool vinílico) (Metrosep A Supp 5, Metrohm, 250 x 4 mm d.i., 5 mm de diâmetro de partícula) e uma coluna de guarda (Metrosep A Supp 4/5 Guard, Metrohm, 5 x 4 mm d.i., 5 mm de diâmetro de partícula) contendo o mesmo preenchimento da coluna de troca iônica.

Um microscópio eletrônico de varredura (Sigma 300 VP, Zeiss) equipado com uma coluna Gemini e um espectrômetro de energia dispersiva foi utilizado para a análise da morfologia da superfície e determinação da composição da fração inorgânica dos batons após a digestão por MW-AD. As imagens foram obtidas utilizando um detector de elétrons secundários sob alto vácuo e a voltagem de aceleração foi de 1.0 kV. Além disso, uma magnificação de 10000 vezes foi utilizada para abranger uma superfície de 28,9 x 21,7 µm em uma vista única. Por outro lado, os espectros de energia dispersiva foram obtidos utilizando uma voltagem de aceleração de 15.0 kV e um detector espectrométrico de energia dispersiva em modo de pressão variável. Previamente à análise dos resíduos inorgânicos presentes nos digeridos por microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de energia dispersiva (SEM-EDS), estes foram

filtrados, secos a 60 °C por 3 h e recobertos com carbono utilizando um sistema de metalização (Q 150R ES, Quorum Technologies).

O teor de cinzas das amostras utilizadas para a otimização dos métodos propostos neste trabalho foi determinado por calcinação em um forno tipo mufla (LF0912, Jung).

3.2 Reagentes

Durante o preparo das soluções, diluição das amostras e limpeza dos materiais, foi utilizada água de elevada pureza, obtida a partir de um sistema de purificação (Mega Up, Megapurity). Além disso, todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico.

O ácido nítrico (65%, Merck) e o HCl (37%, Merck) utilizados na digestão das amostras de batom foram destilados em um sistema de subebulição (modelo duoPUR® 2.01E, Milestone). Por outro lado, o ácido fluorídrico (40%, Sigma Aldrich) utilizado neste estudo não foi submetido a uma etapa de purificação adicional.

As soluções de carbonato de amônio, utilizadas como solução absorvedora na MIC e como solução extratora na extração assistida por ultrassom, foram preparadas pela dissolução do reagente sólido em água. Soluções de hidróxido de tetrametilamônio (HTMA) também foram utilizadas como solução extratora e, estas foram preparadas pela dissolução do HTMA 25% (Sigma-Aldrich).

Para o preparo das amostras por MIC, também foi utilizada uma solução de nitrato de amônio (NH_4NO_3 6 mol l⁻¹) como iniciador de combustão, a qual foi preparada pela dissolução do respectivo sal (Merck) em água. Além disso, oxigênio (White Martins) com pureza de 99,6% foi utilizado para a pressurização dos frascos utilizados para o preparo das amostras por MIC.

Celulose microcristalina de grau farmacêutico foi avaliada como auxiliar na volatilização de Cl e F durante o preparo de amostras de sombra para olhos por MIC e, como auxiliar de combustão durante a digestão das amostras de batom e de lápis para olhos. Por outro lado, lâs de vidro (Pyrex, CLS 3950) e de quartzo (Carl Roth GmbH, art.-nr. 9208.2) foram avaliadas como retardantes de chama durante a digestão das amostras de batom por MIC.

As soluções de calibração utilizadas ($0,025$ a $10 \mu\text{g l}^{-1}$) para a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS foram preparadas a partir da diluição sequencial de uma solução de referência multielementar contendo 10 mg l^{-1} dos analitos (SPEX Certiprep) em HNO_3 5% (v/v). Além disso, soluções padrão monoelementares contendo 100 ou 1000 mg l^{-1} de As (Merck), Cd (Dinâmica), Cr (Vetec), Ni (SpecSol) ou Pb (Merck) foram utilizadas para o preparo das soluções multielementares utilizadas nos ensaios de recuperação realizados para estes analitos.

Para a geração do hidreto de arsênio na FI-HG-ICP-MS, uma solução de tetrahidroborato de sódio (NaBH_4) $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ (Vetec) foi utilizada, sendo preparada diariamente pela dissolução do reagente sólido em NaOH 0,1% m/v (Merck). Soluções de HCl (1 ou 3 mol l^{-1}) foram avaliadas como carregador da amostra e uma solução de L-cisteína 1% (m/v) foi utilizada como um pré-redutor, sendo preparada pela dissolução do reagente sólido (Sigma-Aldrich) em HCl $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. As soluções utilizadas na etapa de calibração ($0,1$ a $10 \mu\text{g l}^{-1}$) foram feitas a partir da diluição de uma solução de referência contendo 1000 mg l^{-1} de As em HNO_3 5%. Além disso, nas determinações por ICP-MS, o plasma foi gerado a partir de argônio de alta pureza (99,998%, White Martins).

Para a determinação de Cl e F por IC, foram preparadas soluções de calibração ($0,1$ a $1,0 \text{ mg l}^{-1}$) a partir da diluição de uma solução de referência contendo Cl e F (1000 mg l^{-1}) em H_2O ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 mmol l^{-1} , dependendo da solução utilizada para absorção dos analitos na MIC. A solução de referência utilizada para o preparo das soluções de calibração foi obtida pela dissolução de cloreto de sódio e fluoreto de sódio (Merck) em água e, também foi utilizada para o preparo das soluções requeridas para a realização dos ensaios de recuperação para Cl e F.

Uma solução de carbonato de sódio $3,2 \text{ mmol l}^{-1}$ e de bicarbonato de sódio $1,0 \text{ mmol l}^{-1}$ foi utilizada como fase móvel para a determinação de Cl e F por IC. Essa solução foi preparada pela dissolução do Na_2CO_3 (Synth) e do NaHCO_3 (Merck) em água. Além disso, H_2SO_4 200 mmol l^{-1} foi preparado a partir da dissolução de H_2SO_4 concentrado (95-98% m/m, Synth) e utilizado como solução regeneradora do sistema de supressão.

Para a deposição de carbono na superfície das amostras analisadas por SEM-EDS foi utilizado um fio de carbono (Nissin EM Co., Ltd.).

Ácido nítrico (Vetec) e álcool etílico absoluto (Vetec) foram utilizados para a descontaminação dos materiais, invólucros, auxiliares de combustão e retardantes de chama utilizados neste trabalho.

3.3 Materiais Diversos

As vidrarias e outros materiais comuns de laboratório foram descontaminados por imersão em HNO₃ 10% (v/v) por pelo menos 24 h, lavados com álcool etílico absoluto e água e, posteriormente, secos em capela de fluxo laminar.

A celulose microcristalina utilizada como auxiliar na MIC, os discos de papel filtro utilizados nos procedimentos de digestão e os filmes de polietileno usados como invólucros para as amostras foram descontaminados de forma semelhante. Esses materiais foram submetidos à descontaminação com HNO₃ 10% (v/v) por 20 minutos em um banho de ultrassom, sendo posteriormente submetidos ao mesmo procedimento utilizando álcool etílico absoluto em substituição ao HNO₃, lavados com água e secos em capela de fluxo laminar.

As lâs de vidro e de quartzo, utilizadas como retardante de chama na MIC, foram descontaminadas com HNO₃ concentrado a aproximadamente 110 °C por 30 minutos em uma chapa de aquecimento. Esse procedimento foi repetido duas vezes utilizando água em substituição ao HNO₃, sendo realizadas lavagens com água entre cada etapa do procedimento de descontaminação.

Os frascos de quartzo e de PTFE do forno micro-ondas, bem como os suportes para as amostras utilizados no sistema de combustão foram descontaminados com HNO₃ concentrado sob aquecimento em um forno micro-ondas. Para tanto, o seguinte programa de aquecimento foi utilizado: i) 1400 W por 10 min e ii) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Previamente ao preparo das amostras de sombra e lápis para olhos por MIC, esse procedimento foi repetido utilizando água em substituição ao HNO₃, visto que esta etapa adicional contribui para a obtenção de baixos valores de branco para os halogênios (PEREIRA *et al.*, 2016).

3.4 Amostras

Como pode ser visto na tabela 3, neste trabalho, foram utilizadas 15 amostras de batom produzidas no Rio Grande do Sul ou em São Paulo, as quais foram identificadas como B1 a B15. Amostras de batom do tipo cintilante (B1), cremoso (B5) e opaco (B12) pertencentes a uma mesma marca (identificada como marca “M1”), bem como uma amostra de batom opaco (amostra B15) da marca identificada como M4, foram selecionadas para a avaliação e desenvolvimento dos métodos para a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb. Essas amostras foram selecionadas com o intuito de avaliar a influência da composição destes tipos de batom, os quais possuem matrizes significativamente diferentes, na determinação dos analitos por ICP-MS. Assim, as amostras de batom B1, B5, B12 e B15 foram utilizadas na maioria das etapas que compuseram este estudo.

Tabela 3. Identificação e informações gerais sobre as amostras de batom utilizadas neste estudo.

Identificação	Tipo	Cor	Marca	Lote
B1	Cintilante	Marrom	M1	QPDBTP05C
B2	Cintilante	Dourado	M2	291116
B3	Cintilante	Marrom	M2	270217
B4	Cintilante	Rosa	M2	100117
B5	Cremoso	Vermelho	M1	QPDBTP01C
B6	Cremoso	Coral	M3	119116
B7	Cremoso	Roxo	M3	130716
B8	Cremoso	Vermelho	M3	139616
B9	Opaco	Coral	M1	BT011A88
B10	Opaco	Marrom	M1	BT025A18
B11	Opaco	Rosa	M1	QPDBTF02
B12	Opaco	Roxo	M1	BT032A12
B13	Opaco	Vermelho	M1	BT08A111
B14	Opaco	Marrom	M4	13B00154

Após a otimização do método para a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb em batom, este foi aplicado para as demais amostras de batom cintilante,

cremoso e opaco apresentadas na tabela 3. Para tanto, previamente à etapa de digestão, aproximadamente 170 g de cada tipo de amostra foram transferidas para frascos de polipropileno e homogeneizadas por aquecimento a 70 °C por 20 min sob agitação manual. Posteriormente, as amostras foram armazenadas a temperatura ambiente.

Lápis para olhos de duas marcas diferentes (identificadas como M1 e M2) e de várias cores, produzidos na China ou nos Estados Unidos, também foram utilizados neste trabalho, como pode ser verificado na tabela 4. Dentre as amostras, o lápis para olhos de cor azul (amostra L1) foi escolhido aleatoriamente para a avaliação e desenvolvimento dos métodos para a determinação de Cl e F. Previamente à avaliação dos métodos de preparo de amostra, cerca de 30 g da mistura contendo ceras, óleos e pigmentos, a qual encontra-se na forma de bastão no lápis para olhos, foram removidos das amostras adquiridas e homogeneizados utilizando o mesmo procedimento aplicado para as amostras de batom. Após a otimização do método proposto, este foi aplicado para a determinação de Cl e F nas outras amostras de lápis para olhos avaliadas.

Tabela 4. Identificação e informações gerais sobre as amostras de lápis para olhos utilizadas neste estudo.

Identificação	Cor	Marca	Lote
L1	Azul	M1	A05
L2	Marrom acinzentado	M1	A07
L3	Prata	M1	B47
L4	Preto	M1	07100
L5	Branco	M2	V853-W
L6	Marrom	M2	V9988-C

As sombras para olhos em pó utilizadas neste trabalho (Tabela 5), as quais foram identificadas como S1 a S6, foram produzidas na China e pertenciam a uma mesma marca e lote. A amostra de sombra para olhos de cor azul (S1) foi selecionada para avaliação dos métodos de preparo de amostra visando a subsequente determinação de Cl e F. Para tanto, cerca de 75 g desta amostra

foram adquiridos, cominuídos com o auxílio de um gral e pistilo, e secos em estufa a 60 °C por 4 h.

Tabela 5. Identificação e informações gerais sobre as amostras de sombra para olhos utilizadas neste estudo.

Identificação	Cor	Marca	Lote
S1	Azul	M1	86236A1
S2	Dourada	M1	86236A1
S3	Rosa	M1	86236A1
S4	Roxa	M1	86236A1
S5	Verde	M1	86236A1

O teor de cinzas das amostras de batom, lápis e sombra para olhos utilizadas para a otimização dos métodos propostos neste trabalho foi determinado por calcinação em um forno tipo mufla a 550 °C até peso constante. Esse procedimento foi adaptado a partir de um estudo que utilizou a digestão por via seca para o preparo de amostras de batom (HEPP *et al.*, 2009).

3.5 Métodos Avaliados para o Preparo de Amostras de Batom

Neste trabalho, a MW-AD e a MIC foram avaliadas para o preparo de amostras de batom visando à subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS. Assim, nos itens subsequentes (3.5.1 e 3.5.2), bem como na Fig. 6, são apresentados detalhes com relação aos procedimentos utilizados.

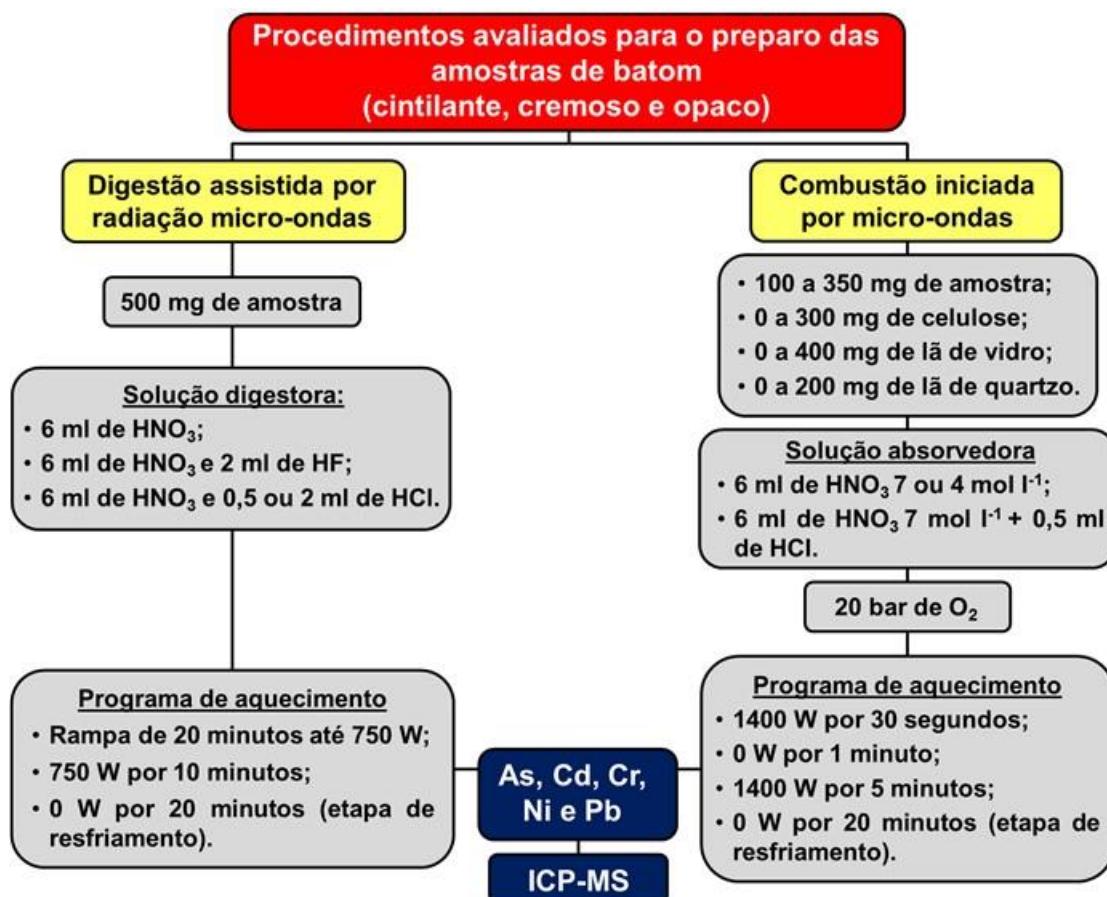


Figura 6. Representação esquemática dos procedimentos avaliados para o preparo de amostras de batom para a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.

3.5.1 Digestão por Via Úmida em Sistema Fechado Assistido por Radiação Micro-ondas

Amostras de batom cintilante, cremoso e opaco foram digeridas por MW-AD com o intuito de avaliar a necessidade do uso de ácidos complexantes durante a digestão de batom. Inicialmente, as amostras foram pesadas (500 mg) sobre um disco de papel filtro (12 mg, 15 mm de diâmetro), conforme mostrado na Fig. 7, e transferidas para os frascos de digestão. Após, foram adicionados 6 ml de HNO₃ concentrado ou uma mistura de ácidos concentrados contendo HNO₃ (6 ml) e HF (0,5 ou 2 ml) ou HNO₃ (6 ml) e HCl (0,5 ou 2 ml). Então, os frascos foram fechados, fixados no rotor e a mistura submetida ao programa de irradiação com micro-ondas mostrado na tabela 6.

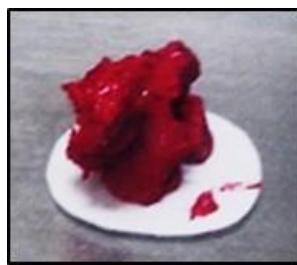


Figura 7. Amostra de batom sobre um disco de papel filtro.

As soluções obtidas após a digestão das amostras foram avolumadas a 25 ml com água e a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb foi feita por ICP-MS. Nesse contexto, é importante salientar que a massa de amostra e o volume de ácido utilizado foram baseados em um trabalho relatado na literatura para a determinação de metais em batom (CHEN *et al.*, 2015).

Tabela 6. Programa de irradiação utilizado para a digestão das amostras de batom por MW-AD.

Etapa	Potência (W)	Rampa	Tempo de permanência	Exaustão
1	750	20 minutos	-	Fan 1
2	750	-	10 minutos	Fan 1
3	0		20 minutos	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão: 0,5 bar s⁻¹; temperatura máxima: 240 °C; pressão máxima: 60 bar; *etapa de resfriamento.

Devido à indisponibilidade de CRMs de batom ou com uma matriz semelhante à do batom, a exatidão do método proposto foi avaliada por ensaios de recuperação e pela comparação dos resultados obtidos utilizando o método proposto com aqueles obtidos após a aplicação de um método baseado na dissolução completa da amostra (HNO₃/HF), como realizado em outros estudos (GUNDUZ; AKMAN, 2013; CHEN *et al.*, 2015).

Os ensaios de recuperação foram realizados pela adição de 100 µl de uma solução de referência multielementar nas amostras, previamente a etapa de digestão, utilizando as condições selecionadas. As soluções de referência utilizadas nos ensaios de recuperação foram preparadas de acordo com a concentração dos analitos nas amostras de batom analisadas. Assim, as soluções utilizadas nos ensaios de recuperação realizados com o batom cintilante (As: 0,5 mg l⁻¹; Cd: 0,5 mg l⁻¹; Cr: 7,5 mg l⁻¹; Ni: 17,5 mg l⁻¹; Pb: 2,0 mg

l^{-1}), cremoso (As: 0,5 mg l^{-1} ; Cd: 0,5 mg l^{-1} ; Cr: 3,5 mg l^{-1} ; Ni: 1,5 mg l^{-1} ; Pb: 1,5 mg l^{-1}) e opaco (As: 2,0 mg l^{-1} ; Cd: 0,5 mg l^{-1} ; Cr: 3,5 mg l^{-1} ; Ni: 0,75 mg l^{-1} ; Pb: 5,0 mg l^{-1}) continham concentrações diferentes dos analitos.

3.5.2 Combustão Iniciada por Micro-ondas

Para avaliar a digestão das amostras de batom cintilante, cremoso e opaco por MIC, inicialmente, estas foram pesadas em um filme de polietileno (com dimensões de 8 x 8 cm), o qual foi fechado com o auxílio de uma pinça e selado por aquecimento. Posteriormente, o invólucro (Fig. 8a) contendo a amostra foi envolvido em lã de quartzo, conforme mostrado na Fig. 8b. A MIC foi realizada utilizando 250 mg de amostra, 150 mg de lã de quartzo e aproximadamente 20 mg de polietileno. No entanto, estudos foram realizados previamente com o intuito de estabelecer a massa máxima de amostra que poderia ser completamente queimada sem o risco de danificar o sistema de combustão. Além disso, foi avaliado o uso da celulose microcristalina como auxiliar de combustão e de diferentes retardantes de chama (lã de vidro e a lã de quartzo) durante o processo de combustão. Os estudos iniciais foram feitos utilizando o batom cremoso (100 a 350 mg). As massas de celulose microcristalina, lã de vidro e lã de quartzo avaliadas variaram de 200 a 400 mg, 100 a 400 mg e de 100 a 200 mg, respectivamente.

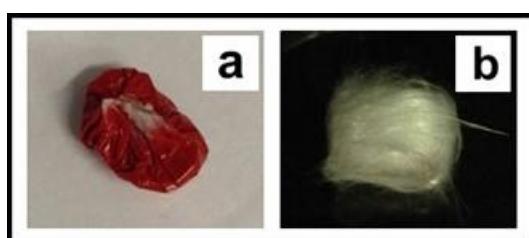


Figura 8. Ilustração de uma amostra de batom envolvida em (a) um filme de polietileno e (b) em lã de quartzo.

Após a obtenção do invólucro contendo a amostra, este foi disposto na base de um suporte de quartzo contendo um papel filtro umedecido com 50 μl de NH_4NO_3 (6 mol l^{-1}). Posteriormente, o suporte foi inserido no interior de um frasco de quartzo contendo a solução absorvedora (6 ml de HNO_3 7 ou 4 mol l^{-1} ou uma mistura contendo 6 ml de HNO_3 7 mol l^{-1} e 0,5 ml de HCl). Por fim, os frascos foram fechados, fixados no rotor, pressurizados com 20 bar de O_2 e

submetidos ao programa de irradiação com micro-ondas apresentado na tabela 7. Após o término do programa de irradiação, os digeridos foram avolumados à 25 ml e a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb foi feita por ICP-MS.

Tabela 7. Programa de irradiação utilizado para a digestão das amostras de batom por MIC.

Etapa	Potência (W)	Tempo de permanência	Exaustão
1	1400	30 segundos	Fan 1
2	0	1 minuto	Fan 1
3	1400	5 minutos	Fan 1
4	0	20 minutos	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s⁻¹, temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar; *etapa de resfriamento.

A massa de papel filtro, a pressão de O₂, bem como a concentração e o volume de NH₄NO₃, utilizados para umedecer o papel filtro, foram baseados em trabalhos prévios (FLORES *et al.*, 2004; MESKO *et al.*, 2006).

3.6 Métodos Avaliados para o Preparo de Amostras de Lápis e Sombra para Olhos

Para o preparo das amostras de lápis e de sombra para olhos visando à subsequente determinação de Cl e F foi avaliada a MIC e a extração assistida por ultrassom. Os procedimentos utilizados são apresentados nos itens subsequentes, bem como nas Figs. 9 e 10.

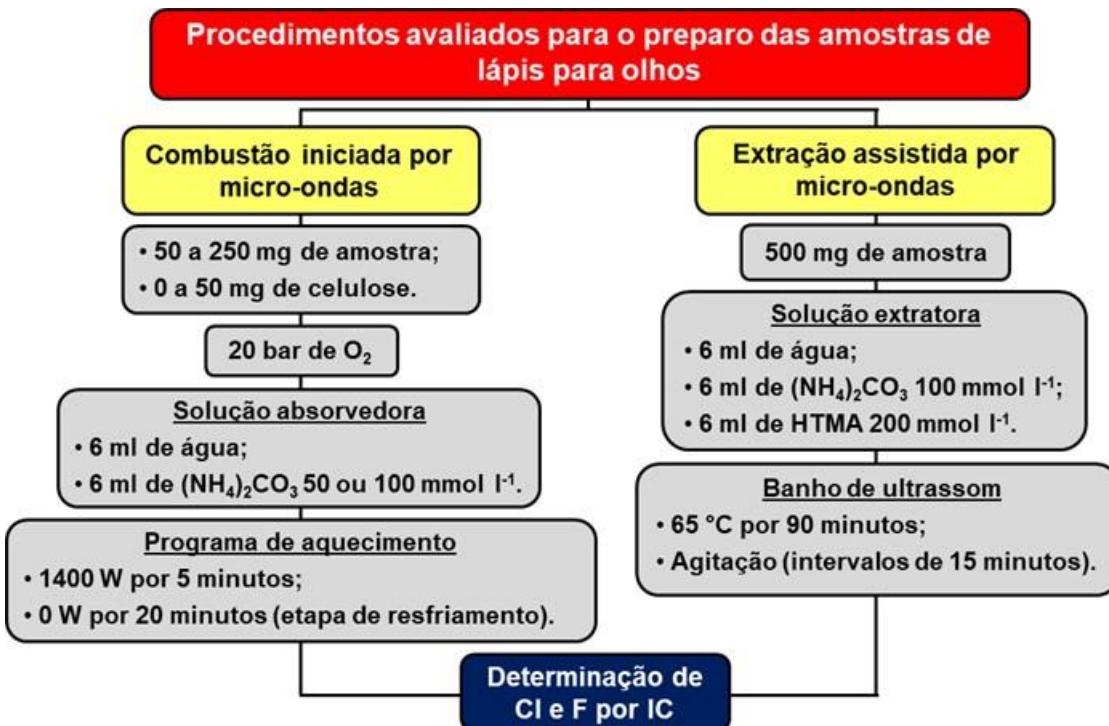


Figura 9. Representação esquemática dos procedimentos avaliados para o preparo de amostras de lápis para olhos para a subsequente determinação de Cl e F por IC.

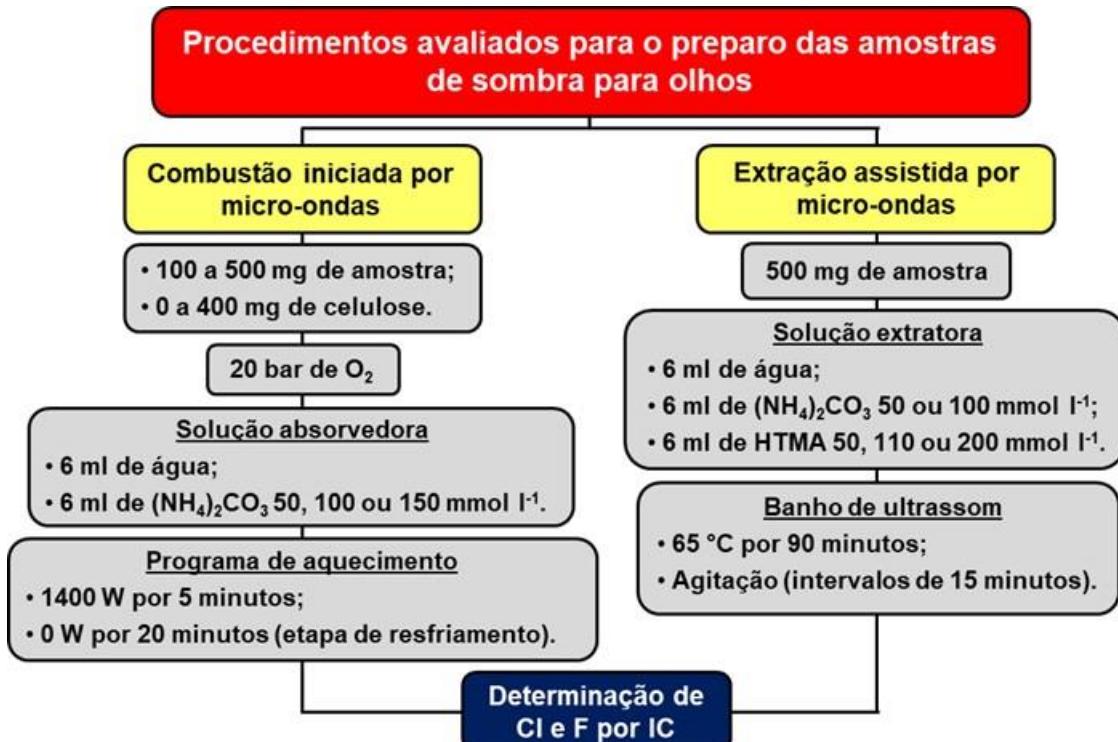


Figura 10. Representação esquemática dos procedimentos avaliados para o preparo de amostras de sombra para olhos para a subsequente determinação de Cl e F por IC.

3.6.1 Combustão Iniciada por Micro-ondas

Para a digestão de amostras de lápis para olhos por MIC, 50 a 250 mg de amostra foram misturados com celulose microcristalina (0 a 50 mg) e envolvidos por um filme de polietileno. O procedimento utilizado para a digestão das amostras de lápis para olhos foi semelhante ao utilizado para as amostras de batom. Contudo, algumas alterações no programa de irradiação (Tabela 8) foram feitas devido à combustão das amostras de lápis para olhos apresentarem um comportamento diferente daquele verificado para as amostras de batom. Além disso, outras soluções absorvedoras foram avaliadas (6 ml de água ou de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – 50 ou 100 mmol l^{-1}), tendo em vista que o uso de água ou de soluções alcalinas vem sendo recomendado para a absorção de halogênios na MIC (ANTES *et al.*, 2012; CRIZEL *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2016). Após o preparo das amostras de lápis para olhos, as soluções obtidas foram avolumadas à 25 ml e analisadas por IC para a determinação de Cl e F.

Tabela 8. Programa de irradiação utilizado para a digestão das amostras de lápis e sombra para olhos por MIC.

Etapa	Potência (W)	Tempo de permanência	Exaustão
1	1400	5 minutos	Fan 1
2	0	20 minutos	Fan 2*

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s^{-1} , temperatura máxima: 280 °C e pressão máxima: 80 bar; *etapa de resfriamento.

As soluções absorvedoras foram avaliadas através de ensaios de recuperação, os quais foram realizados pela adição de uma solução de referência (50 µl) contendo Cl (1500 mg l^{-1}) e F (360 mg l^{-1}) na amostra, previamente à etapa de digestão por MIC. A exatidão do método proposto também foi avaliada pelo preparo de misturas contendo 50 mg do CRM MESS-4 (*Marine Sediment*) e 150 mg da amostra ou 100 mg do CRM BCR 040 (*Trace Element in Coal*) e 100 mg da amostra por MIC, utilizando as condições selecionadas.

A MIC também foi avaliada para o preparo de amostras de sombra para olhos, mais especificamente, para a volatilização de Cl e F a partir da amostra, visto que esta apresenta uma composição majoritariamente inorgânica. Assim,

para obter as melhores condições durante o processo de combustão e favorecer a volatilização dos analitos, foi avaliado o uso de celulose microcristalina como um auxiliar. A relação entre a massa de amostra e o auxiliar de volatilização foi otimizada utilizando um delineamento central composto (CCD) com quatro pontos fatoriais, 4 pontos axiais e 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos. Essa otimização foi realizada utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l^{-1} como solução absorvedora, visto que o uso de soluções alcalinas na MIC é recomendado para a posterior determinação de halogênios, como supracitado. Além disso, o software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, EUA) foi utilizado para o processamento de dados.

Para o preparo das amostras de sombra para olhos, massas de amostra entre 100 e 500 mg foram pesadas, misturadas com o auxiliar de volatilização (0 a 800 mg) e envolvidas com um filme de polietileno. As demais etapas realizadas foram as mesmas utilizadas para o preparo das amostras de batom e lápis para olhos por MIC. As amostras foram submetidas ao mesmo programa de irradiação com micro-ondas aplicado para as amostras de lápis para olhos, como pode ser visto na tabela 8.

Após a otimização da massa de amostra e de auxiliar de volatilização, foi avaliada a solução absorvedora mais adequada para a absorção dos analitos. Para tanto, a MIC foi aplicada para o preparo de amostras de sombra para olhos utilizando água ou soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50, 100 e 150 mmol l^{-1}) para a absorção dos analitos.

A exatidão do método proposto foi avaliada por meio de ensaios de recuperação realizados pela adição de uma solução de referência (50 μl) contendo os analitos (Cl : 4000 mg l^{-1} ; F : 1600 mg l^{-1}) na amostra previamente à aplicação da MIC. Adicionalmente, o método proposto foi aplicado para o preparo do CRM MESS-4, bem como de uma mistura contendo a amostra e o CRM MESS-4.

3.6.2 Extração Assistida por Ultrassom

A extração assistida por ultrassom também foi avaliada para a subsequente determinação de Cl e F em amostras de sombra e de lápis para olhos. Neste caso, 500 mg de amostra foram pesados e transferidos para frascos de PTFE-TFM juntamente com 6 ml da solução extratora. Após, as amostras

foram levadas a um banho de ultrassom, sob aquecimento a 65 °C, por 90 min e agitadas em intervalos de 15 min. Por fim, as soluções foram filtradas, transferidas para frascos volumétricos e o volume foi aferido a 25 ml. A determinação de Cl e F nas soluções obtidas foi realizada por IC.

As seguintes soluções extratoras foram avaliadas: água, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50 ou 100 mmol l⁻¹) ou HTMA (50, 110 ou 200 mmol l⁻¹). Por outro lado, para a extração dos analitos a partir das amostras de lápis para olhos foi avaliado apenas o uso da água, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l⁻¹ ou HTMA 200 mmol l⁻¹ como solução extratora.

3.7 Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS

Os isótopos monitorados para a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS foram selecionados por apresentarem maior abundância natural ou menor ocorrência de interferências. Os parâmetros operacionais utilizados para a determinação dos analitos por ICP-MS e os isótopos selecionados estão mostrados na tabela 9.

Tabela 9. Condições operacionais para a determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.

Parâmetro	Condição adotada
Potência do gerador de radiofrequência (W)	1300
Vazão do gás principal (l min^{-1})	15,0
Vazão do gás auxiliar (l min^{-1})	1,2
Vazão do gás de nebulização (l min^{-1})	1,10
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Cones de amostragem (<i>sampler</i> e <i>skimmer</i>)	Pt
Lente iônica	<i>Auto lens on</i>
Tempo de permanência no detector (ms)	40
Isótopos (m/z)	^{75}As $^{112}\text{Cd};^{114}\text{Cd}$ $^{52}\text{Cr};^{53}\text{Cr}$ $^{60}\text{Ni};^{62}\text{Ni}$ $^{206}\text{Pb};^{208}\text{Pb}$

3.8 Determinação de As por FI-HG-ICP-MS

Como mencionado no item 3.1, para a determinação de As foi utilizado um sistema FI-HG-ICP-MS (Fig. 5). Nesse sistema, os digeridos acidificados com HCl foram misturados com L-cisteína para a realização de uma etapa de pré-redução, utilizando um conector tipo “T” e um percurso analítico de 50 cm. A solução resultante da primeira etapa reacional foi, então, misturada a uma solução de NaBH_4 para a geração do hidreto de arsênio utilizando um percurso analítico de 100 cm. Por fim, a mistura obtida foi bombeada até o separador gás-líquido, e o hidreto de arsênio gerado foi carreado pelo gás de arraste (Ar) para o espectrômetro para a determinação de As. Os parâmetros operacionais utilizados para o ICP-MS foram os mesmos descritos na tabela 9, com exceção do tempo de permanência do detector (30 s).

Na tabela 10, estão mostradas as condições utilizadas para a determinação de As por FI-HG-ICP-MS.

Tabela 10. Condições utilizadas para a determinação de As por FI-HG-ICP-MS.

Parâmetro	Condição adotada
Concentração de NaBH ₄ (%), m/v)	0,5
Concentração de L-cisteína (%), m/v)	1,0
Concentração de HCl (mol l ⁻¹)	3,0
Volume de amostra (μl)	100

3.9 Determinação de Cl e F por IC

Após o preparo das amostras de sombra e de lápis para olhos por MIC ou por extração assistida por ultrassom, foi feita a determinação de Cl e F por IC. Na tabela 11 são apresentadas as condições operacionais utilizadas para a determinação desses analitos por IC.

Tabela 11. Condições operacionais para a determinação de Cl e F por IC.

Parâmetro	Condição adotada
Fase móvel	3,2 mmol l ⁻¹ Na ₂ CO ₃ /1,0 mmol l ⁻¹ NaHCO ₃
Vazão da fase móvel	0,7 ml min ⁻¹
Volume de injeção	20 μl
Sinal avaliado	Área do pico

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os estudos descritos no capítulo 3 (Materiais e Métodos). Esses resultados possibilitaram a avaliação de métodos para o preparo de amostras de batom visando a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS, bem como de lápis e sombra para olhos para a subsequente determinação de Cl e F por IC.

Para uma melhor compreensão, os resultados obtidos após o preparo das amostras de batom, lápis e sombra para olhos foram discutidos separadamente. Assim, na primeira parte, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos após o preparo das amostras de batom por digestão por via úmida e por MIC, sendo dada ênfase a influência do uso de ácidos complexantes para a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb neste tipo de amostra por ICP-MS. Enquanto, na segunda e na terceira parte, será realizada a apresentação e discussão dos resultados referentes a avaliação da MIC e da extração assistida por ultrassom para o preparo de amostras de lápis e sombra para olhos visando a posterior determinação de Cl e F por IC. Além disso, serão apresentados os resultados obtidos após a aplicação dos métodos propostos.

4.1 Batom: Avaliação de Métodos de Preparo de Amostras para a Posterior Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS

Como mencionado anteriormente, nesta parte inicial, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para todos os experimentos realizados com as amostras de batom. Cabe salientar que a otimização dos métodos de preparo de amostras avaliados foi conduzida com amostras de batom do tipo cintilante (amostra B1), cremoso (amostra B5) e opaco (amostras B12 e B15). As demais amostras de batom foram utilizadas para aplicação do método proposto visando à determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.

4.1.1 Determinação do Teor de Cinzas

O teor de cinzas das amostras de batom cintilante, cremoso e opaco utilizadas na otimização dos métodos avaliados neste trabalho foi determinado visto que a presença de constituintes inorgânicos em elevadas concentrações pode influenciar na etapa de preparo de amostras, bem como na etapa de determinação. Na tabela 12 estão apresentados os resultados obtidos.

Tabela 12. Teor de cinzas em amostras de batom cintilante, cremoso e opaco (média ± desvio padrão, n = 3).

Amostra	Tipo	Teor de cinzas (%)
B1	Cintilante	15 ± 1
B5	Cremoso	< 1
B12	Opaco	19 ± 1

Como pode ser observado, dentre as amostras de batom avaliadas, o batom opaco apresentou o maior teor de cinzas (19%). Provavelmente, isso está associado ao uso de quantidades significativas de pigmentos inorgânicos brancos, como TiO₂ e ZnO, na formulação do batom, os quais proporcionam a opacidade característica deste tipo de cosmético. Além disso, o teor de cinzas do batom opaco foi bastante similar aquele obtido para o batom cintilante (15%), porém bem maior que o teor de cinzas no batom cremoso (<1%).

No caso do batom cintilante, o elevado teor de constituintes inorgânicos pode estar relacionado ao uso de pigmentos perolados, como as micas (aluminossilicatos) (MITSUI, 1997a). Por outro lado, o baixo teor de cinzas no

batom cremoso está associado às substâncias inorgânicas serem utilizadas apenas como agentes colorantes e/ou absorventes de radiação ultravioleta neste tipo de batom (MITSUI, 1997b).

Nesse contexto, ainda é importante salientar que a presença de elevados teores de compostos inorgânicos em alguns dos batons avaliados faz com que as etapas de preparo de amostras e de determinação tenham de ser cuidadosamente avaliadas.

4.1.2 Avaliação do Uso de Ácidos Complexantes Combinados com HNO₃ para o Preparo de Amostras de Batom e Subsequente Determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS

Inicialmente, a digestão das amostras foi realizada utilizando HNO₃, visto que alguns estudos relatados na literatura envolvem somente o uso de reagentes oxidantes para o preparo de amostras de batom (AL-SALEH; AL-ENAZI; SHINWARI, 2009; GONDAL *et al.*, 2010; KHALID *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2015). Entretanto, previamente a etapa de digestão, foi necessário avaliar uma forma de transferir a amostra para os frascos de digestão, tendo em vista que o batom adere facilmente às superfícies devido ao seu elevado teor de gordura. Dessa forma, as amostras de batom foram pesadas em discos de papel filtro, conforme mostrado na Fig. 7 (item 3.5.1), os quais também foram inseridos no sistema de digestão.

Para minimizar um incremento nos valores dos brancos, o papel foi previamente descontaminado, como descrito no item 3.3 (*Materiais e Métodos*). Adicionalmente, foi utilizada a menor massa possível de papel filtro (12 mg), sendo também mantido um tamanho padrão para evitar que os valores dos brancos tivessem uma variação significativa.

Como pode ser visto na Fig. 11, embora soluções com um aspecto límpido tenham sido obtidas após a digestão das amostras utilizando HNO₃, resíduos inorgânicos com características significativamente diferentes foram observados para cada tipo de batom.

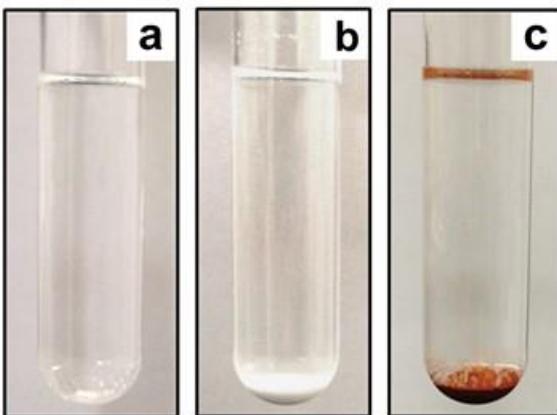


Figura 11. Aspecto das soluções obtidas após a digestão de amostras de batom
 (a) cremoso, (b) opaco (amostra B15) e (c) cintilante por MW-AD
 utilizando HNO_3 como solução digestora.

Considerando as características dos digeridos e a possibilidade de não ter ocorrido a completa extração dos analitos, também foi realizada a digestão dos batons cintilante, cremoso e opaco utilizando misturas contendo HNO_3 (6 ml) e HF (2 ml) ou HNO_3 (6 ml) e HCl (0,5 ou 2 ml) concentrados. Como pode ser visto na Fig. 12, a solubilização total dos constituintes inorgânicos presentes nas amostras somente foi observada quando uma mistura contendo HNO_3 (6 ml) e HF (2 ml) foi utilizada como solução digestora. Provavelmente, isso está associado à capacidade do HF de solubilizar os compostos de silício e o TiO_2 presentes nestas amostras, os quais são óxidos estáveis quimicamente e termicamente (ANDERSON, 1987). Por outro lado, resíduos inorgânicos foram observados após a digestão dos batons cintilante, cremoso e opaco utilizando HNO_3 (6 ml) ou misturas contendo HNO_3 (6 ml) e HCl (0,5 ou 2 ml). Para os batons cremoso e opaco, o resíduo obtido apresentou um aspecto similar independente da condição avaliada. No entanto, a quantidade de resíduo obtida após a digestão do batom opaco foi sempre maior que (cerca de 19 vezes) àquela verificada após a digestão do batom cremoso. Isso provavelmente está relacionado à presença de elevadas quantidades de pigmentos brancos no batom opaco, os quais são compostos inorgânicos.



Figura 12. Aspecto das soluções obtidas após a digestão de amostras de batom cintilante, cremoso e opaco (amostra B15) por MW-AD utilizando HNO_3 ou uma mistura contendo HNO_3 (6 ml) e HCl (0,5 ou 2 ml) ou HNO_3 (6 ml) e HF (2 ml) como solução digestora.

Para o batom cintilante, foi obtido um resíduo com coloração branca quando utilizado, pelo menos, 0,5 ml de HCl , o que não foi observado após a digestão da amostra utilizando somente HNO_3 . Esse comportamento indica que o HCl contribui para a extração de espécies químicas aderidas ao resíduo inorgânico do batom cintilante.

A fração inorgânica, remanescente após a digestão dos batons cintilante e opaco utilizando HNO_3 ou misturas contendo HNO_3 (6 ml) e HCl (0,5 ou 2 ml), foi analisada por SEM-EDS para a avaliação da morfologia da superfície e determinação da composição qualitativa destes resíduos. Os resíduos

inorgânicos obtidos após a digestão do batom cremoso não foram analisados por SEM-EDS devido à quantidade do resíduo remanescente ter sido muito pequena. As imagens e os espectros de energia dispersiva obtidos por SEM-EDS estão mostrados nas Figs. 13 e 14.

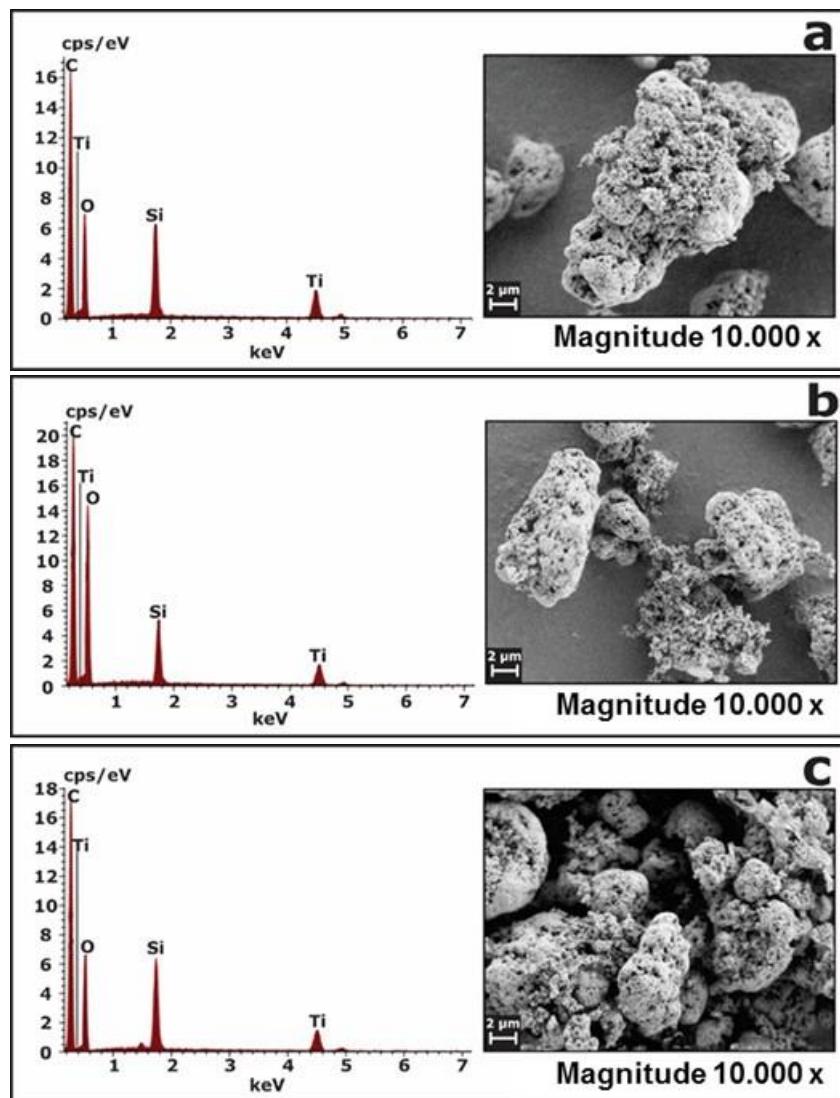


Figura 13. Imagens e espectros de energia dispersiva obtidos por SEM-EDS para as frações inorgânicas remanescentes após a digestão do batom opaco (amostra B15) utilizando (a) somente 6 ml de HNO_3 , (b) 6 ml de HNO_3 e 0,5 ml de HCl ou (c) 6 ml de HNO_3 e 2 ml de HCl .

Como pode ser visto na Fig. 13, a morfologia da fração inorgânica obtida após a digestão do batom opaco foi similar para todas as condições avaliadas (13a, 13b e 13c). Um comportamento semelhante também foi observado para a fração inorgânica obtida após a digestão da amostra de batom cintilante (14a, 14b e 14c). No entanto, um número significativo de partículas depositadas na

superfície dos resíduos inorgânicos foi observado (Fig. 14a) quando somente HNO_3 foi utilizado para a digestão do batom cintilante. Ainda, como esperado, a morfologia dos resíduos inorgânicos provenientes dos batons opaco e cintilante não foram semelhantes, devido às diferentes matérias-primas utilizadas para prover os efeitos característicos de cada tipo de batom.

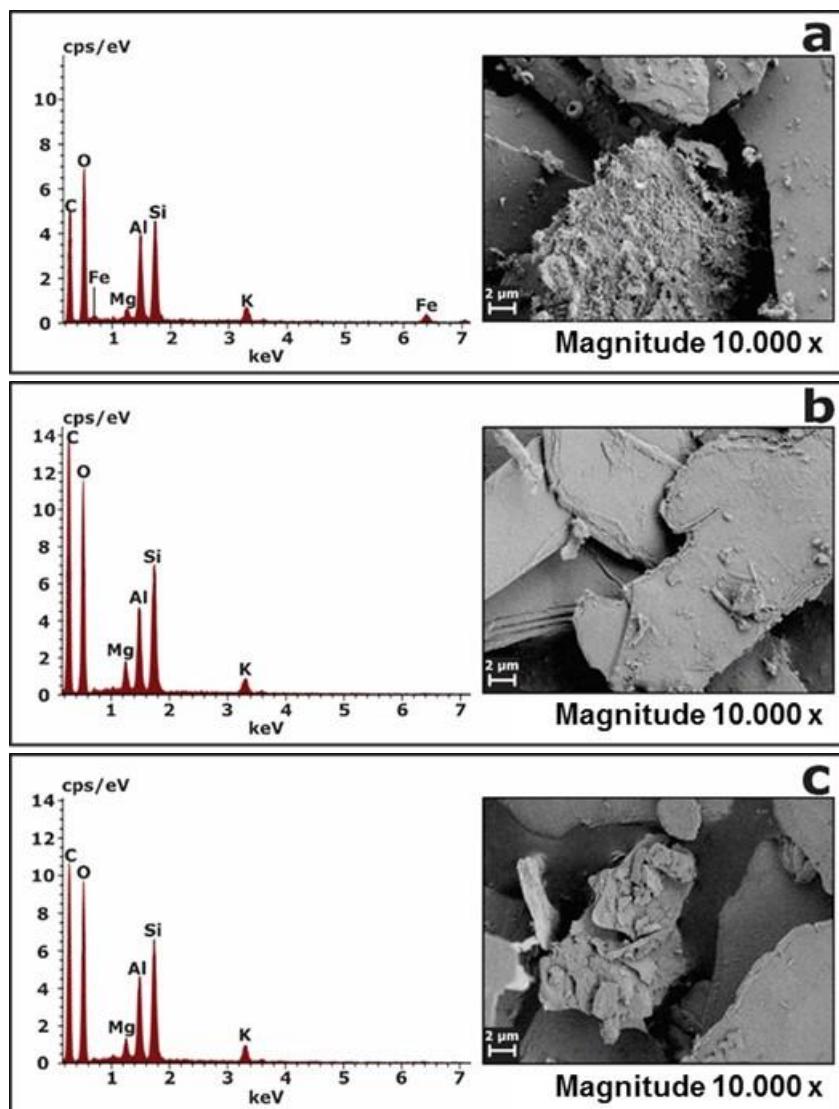


Figura 14. Imagens e espectros de energia dispersiva obtidos por SEM-EDS para as frações inorgânicas remanescentes após a digestão do batom cintilante utilizando (a) somente 6 ml de HNO_3 , (b) 6 ml de HNO_3 e 0,5 ml de HCl ou (c) 6 ml de HNO_3 e 2 ml de HCl .

A fração inorgânica proveniente do batom cintilante apresentou uma estrutura em camadas (Fig. 14). Essa estrutura é característica das micas, as quais são comumente utilizadas nesse tipo de batom, como mencionado

anteriormente. Além disso, o espectro de energia dispersiva indicou a presença de Al, K, Mg, O e Si em todos os resíduos analisados, os quais são os principais constituintes das micas. Entretanto, Fe também foi identificado na fração inorgânica obtida após a digestão do batom cintilante utilizando HNO₃ como solução digestora, conferindo uma coloração marrom-avermelhada ao resíduo (Fig. 11c). Assim, provavelmente, quando misturas contendo HNO₃ e HCl foram utilizadas para a digestão do batom cintilante, ocorreu a extração do Fe para a solução, resultando na obtenção de resíduos com uma coloração branca (Fig. 12). Por outro lado, Ti e O foram identificados nos resíduos inorgânicos obtidos após a digestão do batom opaco em todas as condições avaliadas (Fig. 13), os quais estão associados ao uso do TiO₂ nesse tipo de batom.

Na tabela 13 são apresentados os resultados obtidos para As, Cd, Cr, Ni e Pb após a digestão de batons cintilante, cremoso e opaco por MW-AD utilizando HNO₃ ou misturas contendo HNO₃ associado com um ácido complexante (HCl ou HF). Nesse contexto, é importante mencionar que os resultados obtidos após a digestão das amostras de batom utilizando uma mistura contendo HNO₃ e HF foram utilizados como valores de referência, tendo em vista a indisponibilidade de CRMs de batom ou com uma matriz semelhante, como mencionado anteriormente.

Tabela 13. Resultados obtidos para As, Cd, Cr, Ni e Pb (ng g^{-1}) por ICP-MS após a digestão de batons cintilante, cremoso e opaco por MW-AD utilizando HNO_3 ou misturas contendo HNO_3 associado com um ácido complexante (HCl ou HF) ($n = 3$).

Solução digestora	As		Cd	Cr	Ni	Pb
	ICP-MS	FI-HG-ICP-MS				
Batom cremoso (amostra B5)						
HNO_3	21 ± 4	27 ± 2	< 4,4	192 ± 39	322 ± 30	272 ± 14
HNO_3/HCl (0,5 ml)	nd	28 ± 1	< 2,6	< 420	296 ± 3	271 ± 12
HNO_3/HCl (2 ml)	nd	28 ± 6	< 3,0	< 490	307 ± 8	299 ± 18
HNO_3/HF (2 ml)	< 190	< 440	< 10	< 760	< 480	< 300
Batom opaco (amostras B12 e B15)						
Amostra B12						
HNO_3	70 ± 3	nd	254 ± 16	2903 ± 178	2941 ± 154	51 ± 1
HNO_3/HCl (0,5 ml)	nd	nd	nd	nd	nd	nd
HNO_3/HCl (2 ml)	nd	nd	nd	nd	nd	nd
HNO_3/HF (2 ml)	< 3661	nd	245 ± 2	2979 ± 125	2832 ± 77	< 300
Amostra B15						
HNO_3	1020 ± 93	998 ± 65	29 ± 1	280 ± 61	141 ± 58	2684 ± 196
HNO_3/HCl (0,5 ml)	nd	915 ± 23	31 ± 5	< 420	186 ± 15	2847 ± 263
HNO_3/HCl (2 ml)	nd	915 ± 38	31 ± 2	< 490	158 ± 31	2670 ± 214
HNO_3/HF (2 ml)	1263 ± 239	668 ± 45	nd	nd	nd	2962 ± 186
Batom cintilante (amostra B1)						
HNO_3	19 ± 3	nd	< 4,4	1989 ± 144	6719 ± 975	729 ± 19
HNO_3/HCl (0,5 ml)	nd	220 ± 3	< 2,6	3124 ± 92	6690 ± 285	835 ± 28
HNO_3/HCl (2 ml)	nd	252 ± 23	< 3,0	3074 ± 284	7098 ± 579	974 ± 137
HNO_3/HF (2 ml)	331 ± 21	< 440	< 10	3275 ± 334	7471 ± 687	906 ± 121

nd: não determinado.

A determinação de As foi realizada por ICP-MS e FI-HG-ICP-MS, tendo em vista que o uso de HCl na etapa de preparo das amostras ocasionou interferências poliatômicas ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$) durante a determinação deste analito (As: m/z 75) por ICP-MS. Além disso, na tabela 13, são apresentados resultados para duas amostras de batom opaco (amostras B12 e B15). A amostra B12 foi utilizada nos estudos iniciais deste trabalho, enquanto, a amostra B15 foi utilizada nos estudos subsequentes. Assim, para que pudesse ser feita a comparação de todos os resultados obtidos, os dados referentes a ambas as amostras foram considerados.

De acordo com os resultados obtidos para o batom cremoso, pode-se perceber que a concentração de As, Cr, Ni e Pb foi menor que os LODs obtidos (As: 190 ng g⁻¹; Cr: 764 ng g⁻¹; Ni: 484 ng g⁻¹; Pb: 298 ng g⁻¹) quando uma mistura contendo HNO₃ e HF foi utilizada para a digestão das amostras. Os LODs obtidos para os analitos foram mais elevados nessa condição, visto que foi necessário utilizar um maior fator de diluição (cerca de 8 vezes) previamente à etapa de determinação, devido à presença de HF nas soluções analisadas. Além disso, a concentração de Cr na amostra de batom cremoso foi menor que os LODs obtidos quando utilizadas soluções digestoras contendo HCl. Nesse contexto, é importante mencionar que o uso do HCl, provavelmente, ocasionou a formação de espécies poliatômicas (m/z 52: $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$; m/z 53: $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$) que interferiram na determinação de Cr, resultando em valores mais elevados para os brancos e, consequente, para os LODs. Por outro lado, para As, Pb e Ni não foram observadas diferenças significativas (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%) quando comparados os resultados obtidos utilizando HNO₃ ou misturas contendo HNO₃ e HCl (0,5 ou 2 ml). Com relação ao Cd, os resultados obtidos para a amostra de batom cremoso analisada foram sempre menores que os LODs obtidos para as condições avaliadas.

Embora não tenha sido possível avaliar a influência do uso de ácidos complexantes na determinação de Cr em batons cremosos, bem como do HF na determinação de As, Ni e Pb, cabe salientar que este tipo de batom apresenta uma menor complexidade quando comparado aos batons cintilantes e opacos, tendo em vista o seu baixo teor de constituintes inorgânicos. Além disso, a fração inorgânica que persiste após a digestão do batom cremoso com HNO₃ é semelhante àquela obtida para o batom opaco. Assim, provavelmente, os

resultados observados para o batom opaco tendem a ser semelhantes para o batom cremoso.

Como pode ser observado na tabela 13, o resultado obtido para As por FI-HG-ICP-MS após a digestão da amostra de batom opaco (amostra B) utilizando uma mistura contendo HNO_3 e HF ($668 \pm 45 \text{ ng g}^{-1}$) diferiu significativamente do resultado obtido por ICP-MS ($1263 \pm 239 \text{ ng g}^{-1}$), bem como dos resultados obtidos por FI-HG-ICP-MS para as demais condições (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%). Provavelmente, isso está associado à ocorrência de interferências na determinação de As por FI-HG-ICP-MS, devido à tendência do HF em reagir com o analito, o que pode afetar a eficiência da geração do hidreto e culminar na obtenção de resultados inexatos (DEDINA; TSALEV, 1995). Todavia, é importante salientar que não há diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para As por ICP-MS após a digestão da amostra de batom opaco utilizando HNO_3 ou uma mistura contendo HNO_3 e HF. Além disso, os resultados obtidos por FI-HG-ICP-MS após a digestão da amostra utilizando misturas contendo HNO_3 e HCl não diferiram significativamente daqueles obtidos utilizando somente HNO_3 (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%), bem como dos resultados obtidos por ICP-MS. Assim, os resultados indicam que o uso de HNO_3 como solução digestora é adequado para a subsequente determinação de As em batons opacos.

Assim como para o As, não foram verificadas diferenças significativas entre os resultados obtidos para Cd, Ni e Pb após a digestão das amostras de batom opaco utilizando as condições avaliadas (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%). Adicionalmente, como observado para o batom cremoso, a concentração de Cr no batom opaco foi menor que os LODs obtidos quando misturas contendo HNO_3 e HCl foram utilizadas como solução digestora. Apesar disso, os resultados obtidos para Cr utilizando HNO_3 ou uma mistura contendo HNO_3 e HF não apresentaram uma diferença significativa (teste *t-student*, nível de confiança de 95%).

Com relação ao batom cintilante, foram verificadas diferenças significativas entre os resultados obtidos para As utilizando as soluções digestoras avaliadas (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%). As maiores concentrações de As foram obtidas quando utilizadas misturas contendo

ácidos complexantes (HCl ou HF) para a digestão da amostra. Contudo, os resultados indicam que é necessária a utilização do HF para a solubilização do analito a partir da amostra.

Cabe salientar que os resultados obtidos para Cr e Pb após a digestão do batom cintilante utilizando HNO_3 diferiram significativamente (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%) dos resultados obtidos para as demais condições avaliadas. No entanto, de acordo com os resultados, para ambos os elementos, o uso de 0,5 ml de HCl mostra-se adequado para a extração dos analitos a partir da matriz da amostra, não sendo necessária a utilização de HF. Nesse contexto, fica evidente a necessidade de utilizar ácidos complexantes para o preparo de amostras de batom cintilante visando a subsequente determinação de As, Cr e Pb. Esse comportamento, provavelmente, deve estar relacionado a presença de micas nesse tipo de batom, as quais foram identificadas através da análise dos resíduos inorgânicos obtidos para o batom cintilante por SEM-EDS (Fig. 13). Nas micas, átomos de Si são substituídos por átomos de Al nas camadas de sílica, gerando um excesso de cargas negativas que tendem a ser neutralizadas por alguns elementos, como potássio, cálcio, magnésio, lítio, sódio e ferro (MITSUI, 1997a). Assim, esses minerais contêm sítios carregados negativamente, os quais são capazes de interagir com alguns metais e metaloides, especialmente, com aqueles considerados ácidos duros, como o Cr (III), o Cr (VI) e o As (III), ou ácidos intermediários, como o Pb (II) (SHRIVER; ATKINS, 1999).

Embora o uso de HF seja necessário para a digestão de batons cintilantes por MW-AD para a subsequente determinação de As, é importante mencionar que foi necessário realizar uma etapa de limpeza da interface do espectrômetro e realizar uma nova calibração após a análise de, aproximadamente, 20 amostras preparadas com este ácido. A limpeza da interface e uma nova calibração foram necessárias devido ao acúmulo de sais no cone de amostragem do equipamento, o que pode ocasionar variações na intensidade dos sinais obtidos para os analitos.

4.1.2.1 Limites de Detecção

Os LODs obtidos para As, Cd, Cr, Ni e Pb após a digestão das amostras de batom por MW-AD, utilizando as soluções digestoras avaliadas, estão

apresentados na tabela 14. Cabe salientar que, os LODs foram calculados a partir da média dos valores de branco e do desvio padrão obtido após a análise de 10 replicatas. Além disso, foi considerado o volume final dos digeridos, a massa de amostra, bem como o fator de diluição utilizado.

Tabela 14. Limites de detecção obtidos após a digestão de batom por MW-AD utilizando HNO₃ ou misturas contendo o HNO₃ combinado a ácidos complexantes (HCl ou HF) e posterior determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.

Analito	LOD (ng g ⁻¹)			
	HNO ₃ (6 ml)	HNO ₃ (6 ml) + HCl (0,5 ml)	HNO ₃ (6 ml) + HCl (2 ml)	HNO ₃ (6 ml) + HF (2 ml)
As	1,2	12*	18*	190
Cd	4,4	2,6	3,0	10
Cr	165	420	490	760
Ni	135	140	140	480
Pb	40	77	110	300

*LODs obtidos utilizando a FI-HG-ICP-MS

Os LODs obtidos utilizando uma mistura contendo HNO₃ e HF foram sempre maiores que os obtidos para as demais condições avaliadas. Isso está relacionado aos fatores de diluição utilizados previamente à análise, como mencionado anteriormente, bem como aos valores de branco obtidos para os analitos. Nesse sentido, é importante mencionar que os valores obtidos para os brancos (As: 0,305 µg l⁻¹; Cr: 1,22 µg l⁻¹; Ni: 0,775 µg l⁻¹; Pb: 0,480 µg l⁻¹) influenciaram de uma forma significativa os LODs obtidos para As, Cr, Ni e Pb quando utilizado HF como ácido complexante. Um comportamento semelhante também foi observado para Cr, Ni e Pb quando utilizado o HCl, uma vez que os valores de branco obtidos para estes analitos foram relativamente elevados (Cr: 1,34 a 1,57 µg l⁻¹; Ni: 0,438 a 0,440 µg l⁻¹; Pb: 0,246 a 0,348 µg l⁻¹). Por outro lado, o fator de diluição foi a variável que mais contribuiu com os LODs obtidos para o Cd, visto que foram obtidos baixos valores de branco para este analito (< 0,020 µg l⁻¹) em todas as condições avaliadas.

Ainda, cabe mencionar que os LODs obtidos para Cd foram semelhantes àqueles reportados na literatura (0,1 a 18 ng g⁻¹) para métodos envolvendo a determinação deste elemento em batom por ICP-MS (HEPP *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2015). Por outro lado, os LODs reportados para Pb (0,3 a 40 ng g⁻¹) na literatura foram menores que os obtidos neste estudo (HEPP; MINDAK; CHENG, 2009; HEPP *et al.*, 2014; GAO *et al.*, 2015). Essa diferença, pode estar associada à algumas variáveis, como o valor médio do branco e o fator de diluição, não terem sido consideradas no cálculo do LOD, culminando na obtenção de valores mais baixos para este parâmetro.

Para o Cr, foram obtidos LODs relativamente elevados quando utilizados ácidos complexantes (HCl ou HF) associados ao HNO₃ como solução digestora. No entanto, os LODs obtidos utilizando HCl (0,5 ou 2,0 ml) como ácido complexante foram menores que o obtido utilizando o HF. Além disso, os LODs obtidos utilizando HCl foram adequados para a determinação de Cr na amostra de batom cintilante, a qual requer o uso de um ácido complexante para a posterior determinação deste analito.

4.1.2.2 Avaliação da Exatidão

Como o uso de apenas 0,5 ml de HCl permitiu a extração de Cd, Cr, Ni e Pb sem solubilizar completamente a fração inorgânica que persiste após a digestão das amostras de batom com HNO₃, evitando a deposição de sais na interface do espectrômetro, este foi utilizado como ácido complexante nos estudos subsequentes. Para avaliar a exatidão do uso de uma mistura contendo HNO₃ (6 ml) e HCl (0,5 ml) para a digestão de batons cintilante, cremoso e opaco visando a subsequente determinação desses analitos por ICP-MS, também foram realizados ensaios de recuperação. Cabe salientar que este estudo não foi realizado para o As quando a amostra de batom cintilante foi avaliada tendo em vista que o uso de HCl não foi eficiente para a extração deste analito a partir deste tipo de batom. Na Fig. 15 estão apresentadas as recuperações para Cd, Cr, Ni e Pb em todos os tipos de batom avaliados e as recuperações obtidas para As após a digestão dos batons cremoso e opaco.

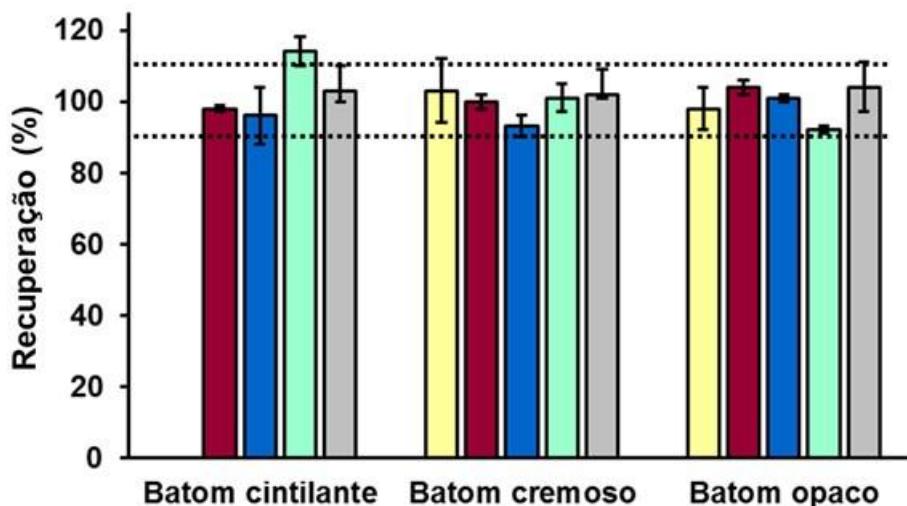


Figura 15. Recuperações para As, Cd, Cr, Ni e Pb após a digestão de batons cintilante, cremoso e opaco por MW-AD utilizando uma mistura contendo HNO₃ (6 ml) e HCl (0,5 ml) como solução digestora e determinação dos analitos por ICP-MS ($n = 3$).

Com exceção da recuperação obtida para o Ni após a digestão do batom cintilante ($114 \pm 4\%$), todas as recuperações obtidas variaram entre 92 e 104%. Os ensaios de recuperação para o Ni foram realizados diversas vezes e, as recuperações obtidas após a digestão do batom cintilante foram sempre em torno de 114%. Provavelmente, isso está associado à formação de espécies poliatômicas interferentes, como ³⁰Si₂ e ²⁵Mg³⁵Cl, a partir de alguns constituintes presentes na matriz do batom cintilante e dos reagentes utilizados. No entanto, é importante mencionar que o isótopo monitorado (m/z 60) foi selecionado considerando a sua abundância e a baixa suscetibilidade a interferências. Além disso, as espécies poliatômicas que podem ter influenciado nas recuperações não são formadas pelos isótopos mais abundantes de todos os elementos que as compõem, o que vem ao encontro da recuperação obtida.

Outros isótopos do Ni também foram monitorados (⁵⁸Ni e ⁶²Ni). Contudo, foram verificadas interferências na determinação do isótopo ⁵⁸Ni quando HCl foi utilizado como ácido complexante, o que deve estar relacionado à formação de uma espécie poliatômica interferente a partir dos isótopos mais abundantes do Na e do Cl (²³Na³⁵Cl). O isótopo do Ni com m/z 62 também foi suscetível a interferências, especialmente, durante a análise das amostras de batom opaco, as quais apresentam em sua constituição um elevado teor de TiO₂. Assim,

provavelmente, durante a análise dos digeridos obtidos para este tipo de batom, ocorreu a formação de uma espécie poliatômica a partir do Ti e do O ($^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$), a qual apresenta a mesma razão m/z deste isótopo. Adicionalmente, é importante mencionar que os isótopos mais abundantes do Na e do K também podem formar uma espécie poliatômica ($^{23}\text{Na}^{39}\text{K}$) capaz de interferir na determinação do ^{62}Ni .

Embora os RSDs obtidos para Cd, utilizando a solução digestora selecionada, tenham sido de até 16%, estes podem ser considerados adequados tendo em vista a baixa concentração de Cd nas amostras de batom analisadas. Por outro lado, os RSDs obtidos para As, Cr, Ni e Pb utilizando a solução digestora selecionada (mistura contendo 6 ml de HNO_3 e 0,5 ml de HCl) foram sempre inferiores a 10%.

4.1.3 Avaliação da Combustão Iniciada por Micro-ondas para o Preparo de Amostras de Batom

Como mencionado anteriormente, a MIC pode ser uma alternativa aos métodos de digestão por via úmida utilizando ácidos concentrados, tendo em vista a sua eficiência para a digestão de diversos tipos de amostras (FLORES *et al.*, 2016). Apesar disso, ainda não existem relatos da sua utilização para o preparo de amostras de batom. Assim, no presente trabalho, a MIC também foi avaliada para a digestão de batons cintilante, cremoso e opaco visando a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS.

Assim como ocorreu para a digestão por via úmida, o primeiro desafio encontrado para a digestão das amostras de batom por MIC foi a forma de introdução da amostra no sistema de combustão. Inicialmente, foi avaliada a obtenção de comprimidos com a amostra de batom disposta entre camadas de celulose microcristalina. Todavia, mesmo nessa condição ocorreu a adesão da amostra nas partes metálicas da prensa. Dessa forma, foram utilizados filmes de polietileno como invólucros para as amostras (Fig. 16) (PEREIRA *et al.*, 2009).



Figura 16. Invólucro de polietileno contendo 200 mg de batom.

Inicialmente, buscou-se avaliar a massa máxima de amostra que poderia ser digerida utilizando a MIC. Para tanto, foi feito o acompanhamento do aspecto da solução obtida após a combustão, bem como da pressão atingida no sistema para cada massa de amostra avaliada. Os experimentos foram realizados utilizando um modo de visualização do forno micro-ondas, que permite avaliar o que está ocorrendo durante a queima, e uma pressão de O₂ de 20 bar. Nesse contexto, também é importante mencionar que o batom cremoso foi utilizado nessa etapa do estudo por possuir um maior teor de matéria orgânica quando comparado aos demais batons avaliados (cintilante e opaco). A menor massa de amostra utilizada foi 100 mg e para os estudos subsequentes foram feitos sucessivos incrementos de 100 mg, por se desconhecer o comportamento da reação de combustão do batom.

Como pode ser observado na Fig. 17, mesmo quando utilizados somente 100 mg de amostra, foi verificada a presença de fuligem no interior do frasco de digestão, o que indica a ocorrência de uma combustão incompleta, a qual, neste caso, está relacionada à projeção da amostra durante a queima. Além disso, é possível verificar uma maior quantidade de fuligem com o aumento da massa de amostra para 200 mg.

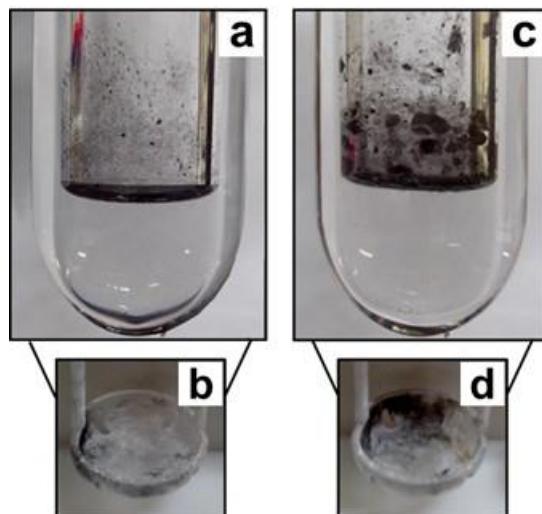


Figura 17. Aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após a digestão de 100 (a, b) ou 200 mg (c, d) de batom cremoso por MIC.

Com o intuito de viabilizar a digestão completa das amostras de batom, bem como de utilizar massas de amostra superiores a 100 mg, foi avaliado o uso de celulose microcristalina como um auxiliar de combustão. Cabe salientar que a celulose microcristalina foi utilizada com a finalidade de evitar a projeção da amostra durante a queima, assim como em outro trabalho relatado na literatura (COSTA *et al.*, 2015).

Na Fig. 18 é mostrado o aspecto das soluções obtidas, bem como da base dos suportes de quartzo, após a digestão de 100, 200 ou 300 mg de amostra por MIC, utilizando 200 mg de celulose microcristalina como auxiliar de combustão. Como pode ser observado na Fig. 18, foi possível digerir até 200 mg de amostra na presença de 200 mg de celulose microcristalina. Sob essas condições, a pressão máxima atingida foi inferior a 35 bar, o que corresponde a aproximadamente 44% da pressão máxima de operação (80 bar) do sistema de micro-ondas. Contudo, quando 300 mg de batom cremoso (Fig. 18e) foram submetidos ao processo de combustão, foi verificada a presença de fuligem na solução resultante, bem como nas paredes do frasco de digestão. Assim, com o objetivo de digerir massas de batom superiores a 200 mg por MIC, foi avaliado o uso de uma maior quantidade de celulose microcristalina como auxiliar de combustão.

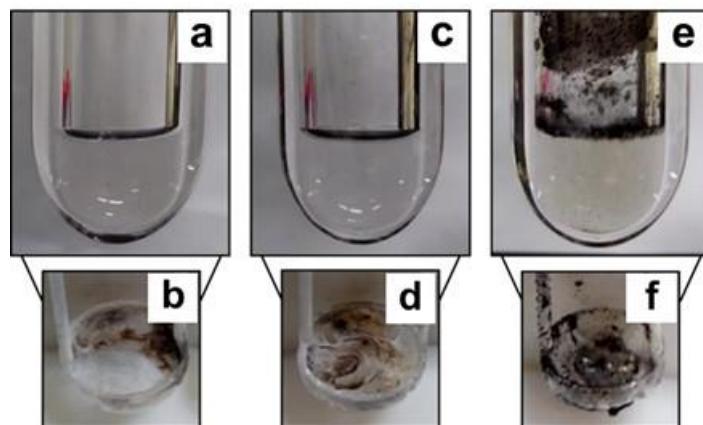


Figura 18. Aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após a digestão de 100 (a, b), 200 (c, d) ou 300 mg (e, f) de batom cremoso por MIC, em presença de 200 mg de celulose microcristalina como auxiliar de combustão.

Apesar de terem sido utilizados 300 ou 400 mg de celulose microcristalina, na digestão de 300 mg de batom por MIC, não foi observada a digestão completa da amostra (Fig. 19). Ainda, cabe salientar que a digestão de 300 mg de amostra e 400 mg de celulose microcristalina ocasionou danos à tampa do frasco de digestão, devido à chama gerada ser muito intensa.

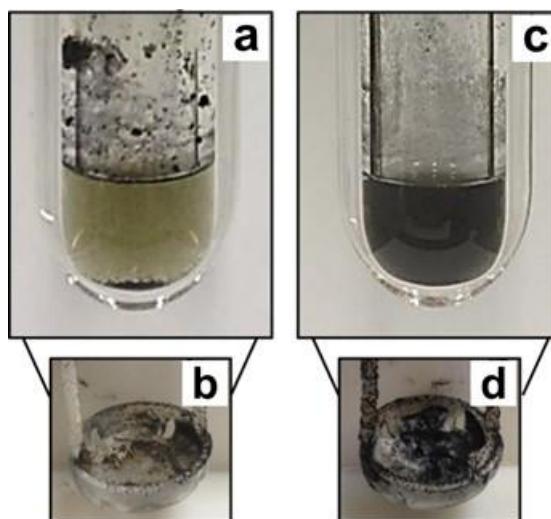


Figura 19. Aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após o preparo de 300 mg de batom cremoso por MIC, utilizando 300 (a, b) ou 400 mg (c, d) de celulose microcristalina como auxiliar de combustão.

Diante do que foi observado, foram utilizados 200 mg de amostra e 200 mg de celulose microcristalina nos estudos subsequentes. No entanto, ao longo dos experimentos, algumas tampas dos frascos de digestão foram danificadas aleatoriamente, provavelmente, em função da queima da fração volátil da amostra próximo da parte de PTFE. Assim, foi avaliado o uso da lã de vidro como um retardante de chama.

Os experimentos iniciais foram realizados utilizando as massas de amostra (200 mg) e de celulose microcristalina (200 mg) previamente selecionadas, e diferentes massas de lã de vidro (100, 200, 300 ou 400 mg). Após a obtenção do invólucro contendo a amostra e a celulose microcristalina, conforme descrito no item 3.5.1, este foi envolvido pela lã de vidro e, posteriormente, submetido à MIC. A massa de lã de vidro selecionada foi 300 mg, tendo em vista que a partir do uso desta massa foi observada uma redução significativa da intensidade da chama gerada durante a combustão do batom. Após a otimização deste parâmetro, também foi avaliada a possibilidade de digerir uma massa de amostra mais elevada. Na Fig. 20 é mostrado o aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após a digestão de 250 ou 300 mg de batom cremoso por MIC utilizando 200 ou 250 mg de celulose microcristalina como auxiliar de combustão e 300 mg de lã de vidro como retardante de chama.

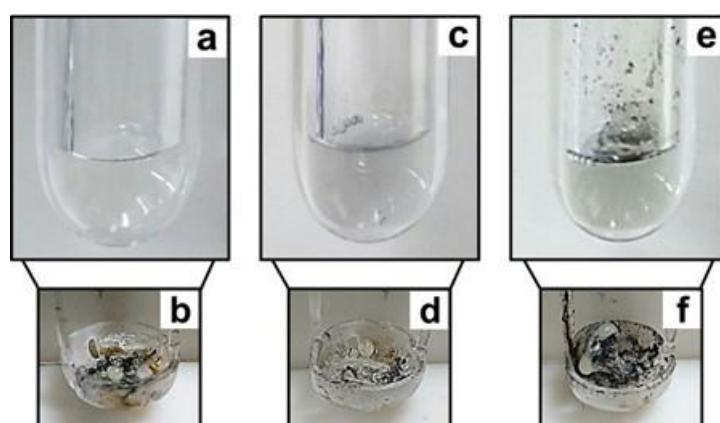


Figura 20. Aspecto das soluções obtidas e dos suportes de quartzo após a digestão de (a, b) 250 mg de batom e 200 mg de celulose microcristalina; (c, d) 300 mg de batom e 200 mg de celulose microcristalina ou (e, f) 300 mg de batom e 250 mg de celulose microcristalina (massa de lã de vidro: 300 mg).

Como pode ser observado na Fig. 20a, foi possível digerir 250 mg de batom utilizando 300 mg de lã de vidro como retardante de chama e 200 mg de celulose microcristalina, a qual foi utilizada com o intuito de evitar a projeção da amostra durante o processo de combustão. Por outro lado, após a digestão de 300 mg de batom (Fig. 20c), foi observada a presença de fuligem na solução resultante. Diante disso, com o intuito de verificar se a presença de fuligem estava associada à projeção da amostra durante o processo de combustão, foi avaliado o uso de uma massa mais elevada de celulose microcristalina (250 mg). Contudo, a digestão mostrou-se ainda mais ineficiente (Fig. 20e), indicando que, provavelmente, não é possível digerir uma massa de amostra superior a 250 mg.

Nesse contexto, é importante mencionar que, provavelmente, a massa de batom digerida pela MIC foi inferior àquelas comumente digeridas (500 mg), devido ao elevado teor de gordura presente nesse tipo de amostra. Além disso, embora a massa de amostra utilizada na MIC tenha sido menor que a utilizada na MW-AD, geralmente, a MIC viabiliza o uso de soluções diluídas para a absorção dos analitos, o que minimiza a necessidade de diluições previamente à análise e contribui com a obtenção de baixos LODs.

Após ter sido estabelecida a massa de amostra (250 mg), bem como a massa de auxiliar de combustão (200 mg) e de retardante de chama (300 mg), a MIC foi aplicada para a digestão dos batons cintilante, cremoso e opaco mediante o uso de diferentes soluções absorvedoras (HNO_3 4 mol l^{-1} , HNO_3 7 mol l^{-1} ou uma mistura contendo 6 ml de HNO_3 7 mol l^{-1} e 0,5 ml de HCl). No entanto, os resultados obtidos para todos os batons e condições avaliadas apresentaram RSDs extremamente elevados (entre 30 e 200%). Provavelmente, isso está associado às variações nos valores de branco obtidos para os analitos (As: 0,660 a 3,78 $\mu\text{g l}^{-1}$; Cd: 0,036 a 0,540 $\mu\text{g l}^{-1}$; Cr: 2,44 a 7,62 $\mu\text{g l}^{-1}$; Ni: 0,660 a 1,35 $\mu\text{g l}^{-1}$; Pb: 0,844 a 3,48 $\mu\text{g l}^{-1}$). Além disso, a variabilidade dos resultados também pode estar relacionada à retenção dos analitos nos resíduos inorgânicos remanescentes após a combustão das amostras, especialmente no caso do batom cintilante e opaco, bem como na lã de vidro.

Assim, diante da possibilidade de a lã de vidro ser a principal fonte de contaminação e estar retendo os analitos durante a sua fusão, tendo em vista que na MIC temperaturas superiores a 1000 °C são atingidas durante a combustão das amostras, foram realizados experimentos adicionais utilizando a

lã de quartzo em substituição a este material. No entanto, como a lã de quartzo possui propriedades físicas diferentes da lã de vidro, alguns experimentos foram realizados novamente com o intuito de otimizar parâmetros que haviam sido estabelecidos utilizando a lã de vidro, como a massa de amostra e a massa de celulose microcristalina. Para a otimização destes parâmetros, bem como da massa de lã de quartzo a ser utilizada na MIC, inicialmente, foi realizado um experimento utilizando as massas de amostra (250 mg) e de celulose microcristalina (200 mg) selecionadas no estudo anterior em presença de 200 mg de lã de quartzo. Como pode ser visto na Fig. 21, a lã de quartzo não fundiu durante o processo de combustão, em virtude da sua temperatura de fusão ser mais elevada (em torno de 1700 °C), evitando assim a projeção da amostra de uma forma mais eficiente quando comparada à lã de vidro.

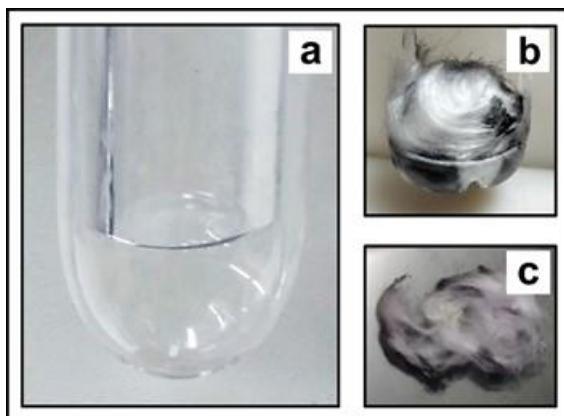


Figura 21. Aspecto do digerido (a), do suporte de quartzo (b) e da parte interna da lã de quartzo (c) após a digestão de 250 mg de batom cremoso por MIC em presença de 200 mg de celulose microcristalina e 200 mg de lã de quartzo.

Outros experimentos foram realizados utilizando menores massas de lã de quartzo (150 ou 100 mg) e sem a utilização do auxiliar de combustão (celulose microcristalina). Além disso, foi avaliada a possibilidade de digerir uma maior massa de amostra (300 mg) na ausência do auxiliar de combustão, tendo em vista que a lã de quartzo evita a projeção da amostra e uma menor quantidade de matéria orgânica precisa ser digerida quando este auxiliar não é utilizado. Na Fig. 22 está mostrado o aspecto das soluções e da lã de quartzo após a digestão da amostra utilizando as condições supracitadas.

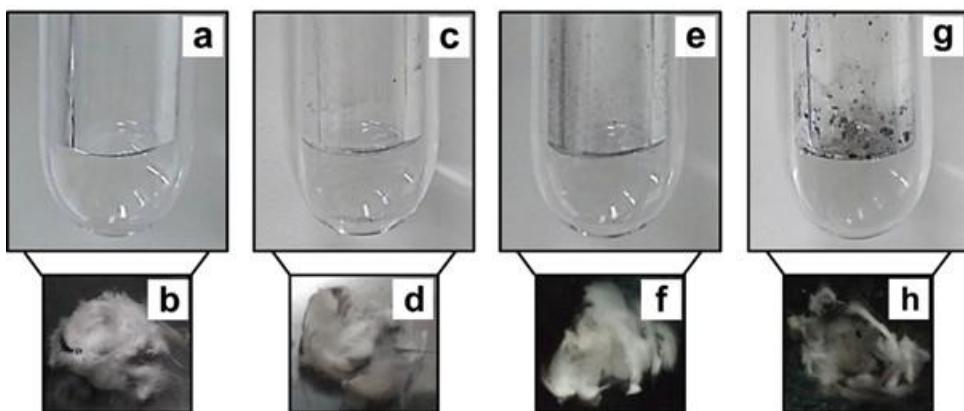


Figura 22. Aspecto da solução e da lâ de quartzo após a digestão de (a, b) 250 mg de amostra em presença de 150 mg de lâ de quartzo; (c, d) 250 mg de amostra em presença de 100 mg de lâ de quartzo; (e, f) 300 mg de amostra em presença de 150 mg de lâ de quartzo ou (g, h) 300 mg de amostra em presença de 100 mg de lâ de quartzo por MIC.

Como pode ser visto na Fig. 22a, foi possível digerir 250 mg de batom por MIC utilizando 150 mg de lâ de quartzo. Por outro lado, após a digestão da amostra utilizando uma menor massa de lâ de quartzo (Fig. 22c) e/ou uma maior massa de amostra (Figs. 22e e 22g), foi observada a presença de fuligem na solução e nas paredes do frasco de digestão. Assim, os estudos subsequentes foram feitos utilizando 250 mg de batom (cintilante e opaco), 150 mg de lâ de quartzo como retardante de chama e as mesmas soluções absorvedoras utilizadas nos estudos iniciais (HNO_3 4 mol l^{-1} , HNO_3 7 mol l^{-1} ou uma mistura contendo 6 ml de HNO_3 7 mol l^{-1} e 0,5 ml de HCl). Nesse contexto, é importante mencionar que a avaliação da solução absorvedora foi realizada com o batom cintilante e opaco devido às matrizes destes tipos de batom apresentarem um teor elevado de constituintes inorgânicos, os quais poderiam influenciar na disponibilização dos analitos a partir da amostra.

Os resultados obtidos para Cr e Ni utilizando as condições supracitadas apresentaram RSDs elevados, assim como os obtidos utilizando a lâ de vidro como retardante de chama. Além disso, Cr e Ni não foram detectados nos digeridos quando HNO_3 4 mol l^{-1} foi utilizado para a absorção dos analitos durante a digestão do batom cintilante. Níquel também não foi detectado após a digestão do batom opaco utilizando estas condições. Assim, apesar da imprecisão dos resultados, estes indicam que o uso de soluções ácidas mais

concentradas contribui para a extração do Cr e do Ni a partir da fração inorgânica que persiste após a digestão dos batons, bem como a partir da lã de quartzo. Adicionalmente, cabe mencionar que a concentração de Cd nas amostras foi sempre menor que os LODs (2 a 12 ng g⁻¹) obtidos utilizando as condições avaliadas.

Na Fig. 23 estão apresentadas as concentrações de As e Pb obtidas por FI-HG-ICP-MS e ICP-MS, respectivamente, após a digestão do batom cintilante por MIC utilizando as soluções absorvedoras avaliadas. Com base nos resultados obtidos, pode-se perceber que não existem diferenças significativas (ANOVA/ teste de Tukey, nível de confiança de 95%) entre as concentrações de As obtidas utilizando as soluções absorvedoras avaliadas. No entanto, esses resultados não foram concordantes com a concentração de As (331 ± 21 ng g⁻¹) obtida após a digestão da amostras de batom cintilante por MW-AD (HNO₃/HF).

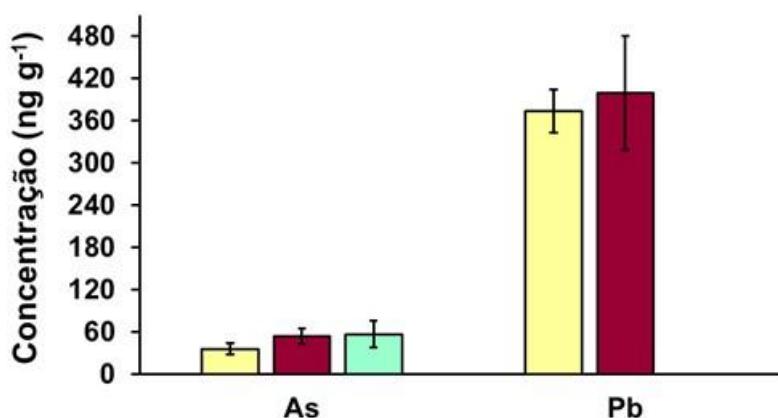


Figura 23. Concentrações de As e Pb obtidas por FI-HG-ICP-MS e ICP-MS, respectivamente, após a digestão do batom cintilante por MIC utilizando HNO₃ 4 mol l⁻¹, HNO₃ 7 mol l⁻¹ ou uma mistura contendo HNO₃ 7 mol l⁻¹ (6 ml) e HCl (0,5 ml) como solução absorvedora (massa de amostra: 250 mg; massa de lã de quartzo: 150 mg, n = 3).

Com relação ao Pb, cabe mencionar que não foi possível avaliar a concentração deste analito após a digestão da amostra de batom cintilante por MIC utilizando uma mistura contendo HNO₃ 7 mol l⁻¹ e HCl, tendo em vista que o branco obtido foi elevado, inviabilizando a quantificação do analito. No entanto, os resultados obtidos apresentaram a mesma tendência daqueles encontrados

para As, sendo obtidas concordâncias de aproximadamente 45% com o valor de referência para Pb ($835 \pm 28 \text{ ng g}^{-1}$) na amostra avaliada, quando HNO_3 4 ou 7 mol l^{-1} foi utilizado como solução absorvedora. O valor de referência foi obtido após a digestão da amostra por MW-AD utilizando as condições estabelecidas neste trabalho para a determinação de Pb em batons cintilantes (solução digestora: 6 ml de HNO_3 /0,5 ml de HCl).

Os resultados obtidos para o batom opaco estão mostrados na Fig. 24. Como pode ser observado, não existem diferenças significativas (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para As após a digestão da amostra de batom opaco por MIC utilizando as soluções absorvedoras avaliadas. Entretanto, assim como para o batom cintilante, as concentrações de As obtidas diferiram significativamente do valor de referência ($1020 \pm 93 \text{ ng g}^{-1}$) para este analito na amostra de batom opaco. Além disso, embora o uso do HNO_3 7 mol l^{-1} ou da mistura contendo HNO_3 e HCl tenha favorecido a disponibilização do Pb a partir da amostra, foram obtidas concordâncias em torno de 45% com o valor de referência ($2684 \pm 196 \text{ ng g}^{-1}$).

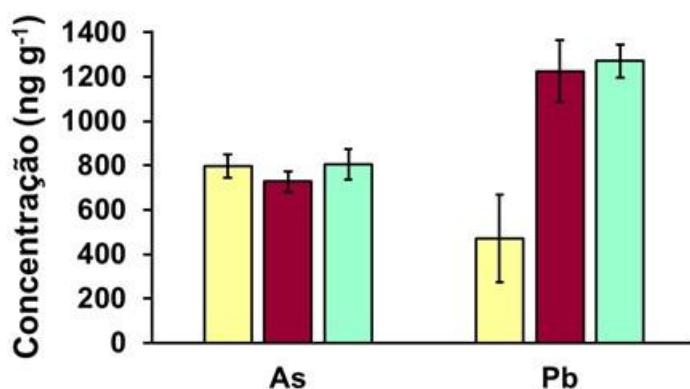


Figura 24. Concentrações de As e Pb obtidas por FI-HG-ICP-MS e ICP-MS, respectivamente, após a digestão do batom opaco por MIC utilizando \square HNO_3 4 mol l^{-1} , \blacksquare HNO_3 7 mol l^{-1} ou \blacksquare uma mistura contendo HNO_3 7 mol l^{-1} (6 ml) e HCl (0,5 ml) como solução absorvedora (massa de amostra: 250 mg; massa de lã de quartzo: 150 mg, n = 3).

Com base nos resultados obtidos, nota-se que os analitos tendem a ficar retidos na fração inorgânica, que persiste após a digestão das amostras de batom por MIC e, provavelmente, na lã de quartzo utilizada como retardante de chama. No entanto, algumas alternativas ainda podem ser avaliadas com o

intuito de contornar esse problema, especialmente no caso do As e do Pb, como o aumento da etapa de refluxo associado ao uso de ácidos concentrados e a uso de modificadores químicos que possam contribuir para a liberação dos analitos. Além disso, pode ser avaliado o efeito da utilização de diferentes proporções de auxiliares de combustão, como a celulose microcristalina, na disponibilização dos analitos. Por outro, a utilização destes reagentes pode acarretar em contaminações e/ou em interferências na etapa de determinação, requerendo uma avaliação criteriosa das vantagens do uso da MIC, para esta finalidade, em substituição a MW-AD.

4.1.4 Determinação de Elementos Tóxicos e Potencialmente Tóxicos em Batom

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, a MW-AD foi selecionada para a digestão de batom visando a subsequente determinação de As, Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS. Na tabela 15 estão apresentados os resultados obtidos para Cd, Cr, Ni e Pb em batons cintilantes, cremosos e opacos de variadas cores após a digestão por MW-AD utilizando a solução digestora selecionada (mistura contendo 6 ml de HNO₃ e 0,5 ml de HCl). Além disso, também são mostrados os resultados obtidos para As em batons cremosos e opacos. Cabe salientar que os resultados obtidos para As em batons cintilantes não são apresentados, tendo em vista que faz-se necessário o uso de HF como ácido complexante para a subsequente determinação de As nesse tipo de batom.

Como pode ser visto na tabela 15, o As foi detectado em apenas uma amostra de batom cremoso e em baixa concentração ($28 \pm 1 \text{ ng g}^{-1}$). Por outro lado, este elemento foi detectado em todas as amostras de batom opaco em concentrações que variaram de 174 a 1351 ng g⁻¹, sendo as maiores concentrações encontradas nas amostras de batom marrom, rosa e roxo.

Com relação ao Cd, este elemento somente foi detectado em amostras de batom opaco, as quais possuem uma elevada quantidade de pigmentos brancos, como o TiO₂. Esses resultados estão de acordo com um estudo relatado na literatura, que indica que o Cd pode estar presente no TiO₂ em quantidades significativas, como um contaminante (PANIGATI *et al.*, 2002).

A concentração de Cr (1102 a 7636 ng g⁻¹) foi elevada em todas as amostras de batom cintilante analisadas, o que indica que a presença de micas,

as quais possuem grupos que apresentam uma elevada afinidade com o Cr, pode influenciar na concentração deste elemento em amostras de batom. Além disso, foi possível perceber que os agentes colorantes também podem influenciar na concentração do Cr neste tipo de amostra, tendo em vista que os batons de cor marrom apresentaram as maiores concentrações deste analito, independente da marca ou do tipo de batom avaliado. Assim como para o Cr, as maiores concentrações de Ni foram verificadas nos batons cintilantes e em batons de cor marrom.

Tabela 15. Concentração de Cd, Cr, Ni e Pb em batons cintilante, cremoso e opaco obtidas por ICP-MS e de As em batons cremoso e opaco obtidas por FI-HG-ICP-MS após a digestão das amostras por MW-AD utilizando HNO₃ (6 ml) e HCl (0,5 ml) como solução digestora (média ± desvio padrão, n = 3).

Tipo	Identificação	Marca	Cor	Concentração (ng g ⁻¹)				
				As	Cd	Cr	Ni	Pb
Cintilante	B1	M1	Marrom	nd	< 3*	3124 ± 92	6690 ± 285	830 ± 28
	B2	M2	Dourado	nd	< 3*	2389 ± 122	1330 ± 110	3255 ± 12
	B3		Marrom	nd	< 3*	7636 ± 56	2177 ± 172	1174 ± 75
	B4		Rosa	nd	< 3*	1102 ± 61	nd	868 ± 85
Cremoso	B5	M1	Vermelho	28 ± 1	< 3*	< 419*	296 ± 3	271 ± 12
	B6	M3	Coral	< 14*	< 3*	899 ± 48	< 137*	nd
	B7		Roxo	< 14*	< 3*	< 419*	< 137*	nd
	B8		Vermelho	< 14*	< 3*	618 ± 48	389 ± 38	nd
Opaco	B9	M1	Coral	194 ± 19	< 3*	< 419*	651 ± 42	2180 ± 65
	B10		Marrom	1351 ± 43	6.8 ± 1.2	3142 ± 167	1326 ± 580	1040 ± 36
	B11		Rosa	915 ± 23	31 ± 5	< 419*	186 ± 15	2250 ± 101
	B12		Roxo	1255 ± 105	< 3*	< 419*	561 ± 51	490 ± 23
	B13		Vermelho	174 ± 16	< 3*	< 419*	376 ± 12	1380 ± 50

*LOD; nd: não determinado.

A concentração de Pb nas amostras de batom variaram de 271 a 3255 ng g⁻¹. Adicionalmente, é importante mencionar que os batons do tipo opaco apresentaram, de um modo geral, elevadas concentrações deste analito. Assim, como o TiO₂ pode conter Pb como um contaminante (PANIGATI *et al.*, 2002), os resultados obtidos também estão de acordo com o que é reportado na literatura. Com relação as variações na concentração de Pb e dos outros elementos avaliados, quando comparadas amostras de batom pertencentes a uma mesma marca, estas podem estar relacionadas aos agentes colorantes utilizados e ao grau pureza das outras matérias-primas, uma vez que os batons analisados foram produzidos em lotes diferentes.

Embora o controle da concentração de As, Cd, Cr, Ni e Pb em amostras de batom seja importante para a saúde dos consumidores, as agências regulamentadoras geralmente não estabelecem um limite para estes elementos em cosméticos. Essas agências costumam apenas proibir ou restringir o uso destes elementos a aplicações específicas, onde a absorção pelo organismo é reduzida. No entanto, é importante mencionar que, recentemente, a FDA estabeleceu um limite para Pb (10 µg g⁻¹) em produtos cosméticos aplicados nos lábios, e as amostras avaliadas no presente estudo estão de acordo com este limite (FDA, 2016b).

Com respeito a proibição da presença de alguns elementos em cosméticos, é importante destacar que esta é subjetiva, visto que a detecção dos elementos está associada ao LOD do método utilizado para a análise. Assim, é imprescindível que sejam estabelecidos limites máximos para os elementos, uma vez que estes irão nortear a escolha do método mais adequado para a análise das amostras, o qual deve permitir a detecção dos elementos na faixa da concentração máxima considerada aceitável.

4.2 Lápis para Olhos: Avaliação de Métodos de Preparo de Amostras para a Posterior Determinação de Cl e F por IC

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para Cl e F por IC após o preparo da amostra de lápis para olhos “L1” por MIC ou por extração assistida por ultrassom. Além disso, serão apresentados os resultados obtidos para as demais amostras de lápis para olhos analisadas utilizando o método proposto no presente trabalho.

4.2.1 Avaliação da Combustão Iniciada por Micro-ondas para o Preparo de Amostras de Lápis para Olhos

A MIC também foi avaliada para o preparo de amostras de lápis para olhos tendo em vista a sua adequabilidade para o preparo de diversos tipos de amostra visando a subsequente determinação de halogênios (FLORES *et al.*, 2016). Assim como para o batom, as amostras de lápis para olhos foram envolvidas em filmes de polietileno previamente a etapa de combustão, visto que estas também tendem a aderir nos materiais utilizados para a sua manipulação.

Após ter sido estabelecida a forma de introdução da amostra no sistema de combustão, foi avaliada a massa máxima de amostra que poderia ser digerida por MIC. Os experimentos foram realizados utilizando a amostra L1, um modo de visualização do forno micro-ondas e uma pressão de O₂ de 20 bar. Ao longo da avaliação desse parâmetro, foi verificada a presença de fuligem no interior dos frascos de digestão quando massas superiores à 150 mg foram utilizadas. Nesse caso, a formação de fuligem está relacionada à projeção da amostra durante a queima, o que resultou em uma combustão incompleta. Dessa forma, com o intuito de viabilizar o uso de massas de amostra superiores à 150 mg, foi avaliada a utilização de celulose microcristalina como um auxiliar de combustão. A partir disso, foi possível decompor até 200 mg de lápis para olhos utilizando 50 mg desse auxiliar, como pode ser visto na Fig. 25. Cabe salientar que não foi possível avaliar massas superiores de celulose microcristalina, a qual poderia viabilizar a digestão de massas mais elevadas de amostra, devido à chama gerada durante a combustão do lápis para olhos ter sido muito intensa, podendo danificar a tampa de PTFE do frasco de digestão.

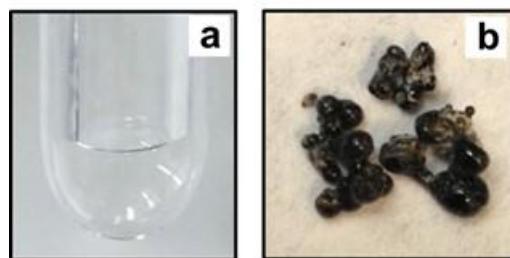


Figura 25. Aspecto da (a) solução e dos (b) resíduos inorgânicos obtidos após o preparo de 200 mg de lápis para olhos (amostra L1) em presença de 50 mg de celulose microcristalina por MIC.

Para que fosse selecionada a solução mais adequada para absorção de Cl e F durante a digestão de lápis para olhos por MIC, foram avaliadas soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50 ou 100 mmol l^{-1}) e água, as quais vêm sendo utilizadas para a absorção de halogênios (ANTES *et al.*, 2012; CRIZEL *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2016). Na Fig. 26 estão apresentadas as concentrações de Cl e F determinadas por IC após o preparo da amostra de lápis para olhos (200 mg de amostra + 50 mg de celulose microcristalina) por MIC utilizando as soluções absorvedoras avaliadas.

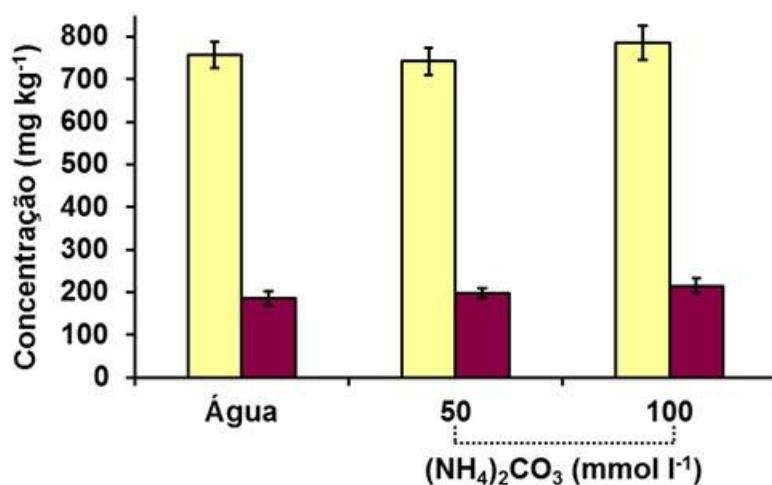


Figura 26. Concentrações de Cl e F obtidas após o preparo da amostra de lápis para olhos por MIC utilizando água ou soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50 ou 100 mmol l^{-1}) como solução absorvedora. As determinações foram feitas por IC ($n = 3$).

Como pode ser verificado na Fig. 26, não existem diferenças significativas (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para Cl e F após o preparo da amostra de lápis para olhos por MIC utilizando água ou soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50 ou 100 mmol l^{-1}) como solução absorvedora. Assim, os resultados indicam que todas as soluções avaliadas são adequadas para a absorção de Cl e F durante a digestão de lápis para olhos por MIC. Com base nestes resultados, a água foi escolhida para os estudos subsequentes tendo em vista a sua maior compatibilidade com a técnica de determinação e o fato de contribuir para uma menor geração de resíduos.

Na Fig. 27, estão mostrados os cromatogramas obtidos após a análise de uma solução de referência utilizada na etapa de calibração, bem como da

solução obtida após o preparo da amostra por MIC utilizando água como solução absorvedora. O cromatograma obtido após a análise da amostra (Fig. 27b) indica que a MIC é apropriada para a determinação de Cl e F em lápis para olhos por IC, tendo em vista a estabilidade da linha base ao longo da análise e a boa resolução cromatográfica dos picos (em torno de 2,5).

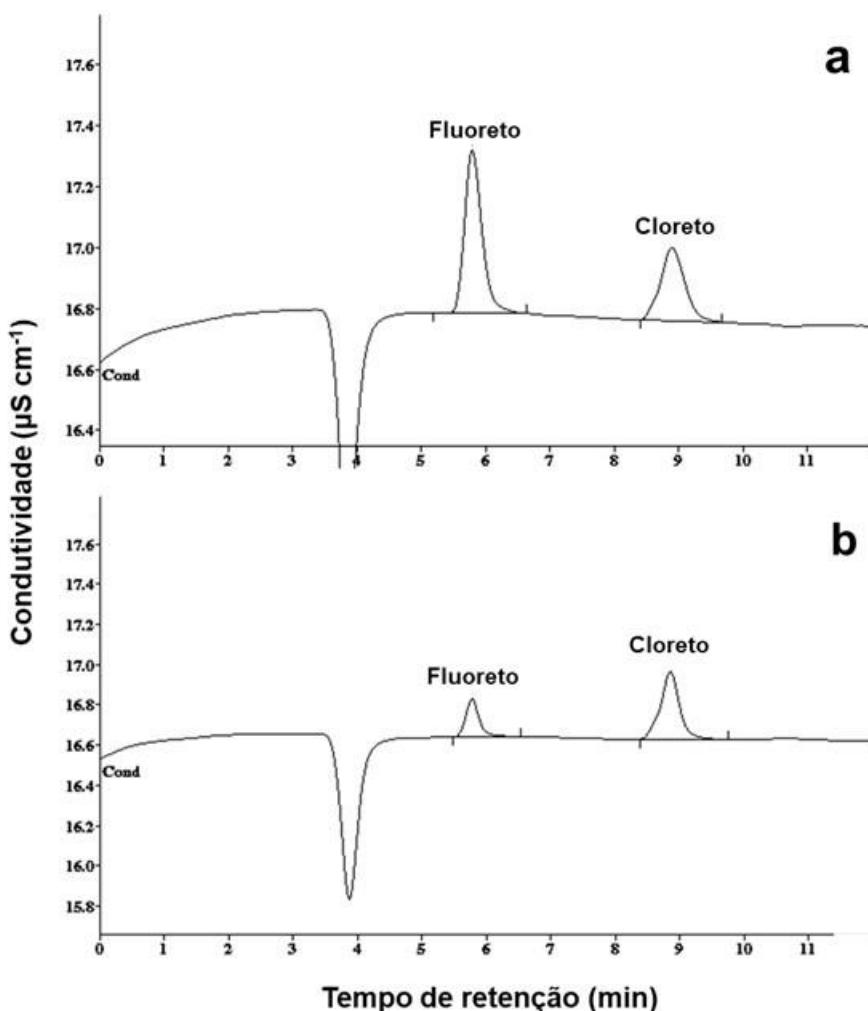


Figura 27. Cromatogramas obtidos após a análise de (a) uma solução de referência contendo $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ de F^- e Cl^- e da (b) solução obtida após o preparo da amostra de lápis para olhos por MIC, utilizando água como solução absorvedora.

Para a avaliação da exatidão do método proposto, foram realizados ensaios de recuperação por meio da adição de $50 \mu\text{l}$ de uma solução contendo 1500 mg l^{-1} de Cl e 360 mg l^{-1} de F na amostra (200 mg de amostra + 50 mg de celulose microcristalina) previamente a digestão por MIC, utilizando água como

solução absorvedora. As recuperações obtidas para Cl e F utilizando essas condições foram $105 \pm 1\%$ e $93 \pm 5\%$, respectivamente.

Além disso, tendo em vista que não existem CRMs de lápis para olhos ou com uma matriz semelhante, foi realizada a digestão da amostra de lápis para olhos (150 ou 100 mg) misturada com o CRM MESS-4 (50 mg) ou com o CRM BCR 040 (100 mg), os quais possuem concentrações certificadas para Cl e F, respectivamente, utilizando água como solução absorvedora. Após a obtenção dos resultados, foi calculada a massa de Cl e F recuperada e esta foi relacionada com a massa de CRM misturada à amostra. Cabe salientar que as concentrações obtidas para Cl ($11146 \pm 368 \text{ mg kg}^{-1}$) e F ($107 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$) não diferiram significativamente das concentrações certificadas para estes analitos nos CRMs (Cl: $13100 \pm 4400 \text{ mg kg}^{-1}$; F: $111,4 \pm 7,6 \text{ mg kg}^{-1}$). Assim, os resultados indicam que o método proposto foi adequado para o preparo de amostras de lápis para olhos e para a posterior determinação de Cl e F por IC. Adicionalmente, é importante mencionar que, utilizando as condições selecionadas, foram obtidos baixos RSDs (inferiores a 9%) e LODs para os analitos (Cl: $36,9 \text{ mg kg}^{-1}$; F: $3,86 \text{ mg kg}^{-1}$). As concentrações obtidas para Cl e F na amostra de lápis para olhos utilizando o método proposto foram $758 \pm 36 \text{ mg kg}^{-1}$ and $186 \pm 16 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

4.2.2 Avaliação da Extração Assistida por Ultrassom para o Preparo de Amostras de Lápis para Olhos

A extração assistida por ultrassom também foi avaliada para o preparo de amostras de lápis para olhos visando a determinação de Cl e F por IC. Esse método foi avaliado tendo em vista que o uso de soluções alcalinas pode ser uma alternativa para subsequente determinação de halogênios e o uso do ultrassom pode favorecer o processo de extração (NÓBREGA *et al.*, 2006). As soluções extratoras avaliadas foram HTMA 200 mmol l^{-1} , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l^{-1} e água. O HTMA foi avaliado por tratar-se do reagente mais utilizado em procedimentos envolvendo a dissolução ou extração alcalina (NÓBREGA *et al.*, 2006). Por outro lado, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ foi utilizado como solução extratora devido à sua eficiência para a absorção de halogênios durante o preparo de amostras por MIC (FLORES *et al.*, 2016). Na Fig. 28 estão apresentadas as soluções obtidas após a amostra de lápis para olhos (500 mg) ter sido submetida à extração

assistida por ultrassom, utilizando 6 ml das soluções extratoras supracitadas. A extração foi realizada em um banho de ultrassom (40 kHz, 155 W) sob aquecimento a 65 °C por 90 minutos.

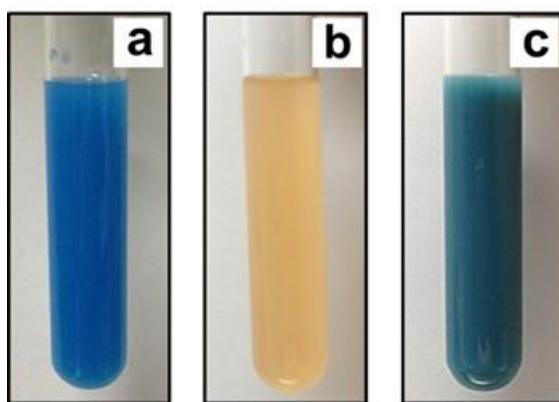


Figura 28. Aspecto das soluções obtidas após o preparo da amostra de lápis para olhos (amostra L1) por extração assistida por ultrassom utilizando (a) água, (b) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l^{-1} ou (c) HTMA 200 mmol l^{-1} como solução extratora.

Como pode ser visto na Fig. 28, as soluções obtidas apresentaram aspectos diferentes, especialmente, quando utilizado o $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l^{-1} como solução extratora. Provavelmente, isso está associado aos constituintes solúveis em meio aquoso terem sofrido alguma modificação química na presença do $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Por outro lado, quando utilizado o HTMA 200 mmol l^{-1} , a solução resultante apresentou uma maior turbidez quando comparada às soluções obtidas para as demais condições. Como o HTMA possui a capacidade de interagir com substâncias apolares, provavelmente, a maior turbidez verificada pode estar relacionada à extração de constituintes com caráter apolar a partir da amostra.

Apesar do HTMA interagir de uma forma mais eficiente com a amostra, os resultados obtidos para Cl e F foram inferiores aos LODs (Cl: 7488 mg kg^{-1} e F: 3150 mg kg^{-1}) quando este reagente foi utilizado para a extração dos analitos. Cabe salientar que isso ocorreu devido à incompatibilidade da solução obtida com a técnica de determinação, o que culminou na utilização de elevados fatores de diluição previamente à análise (cerca de 300 vezes) e, consequentemente, em elevados LODs para os analitos.

Com relação aos resultados obtidos para Cl, também é importante mencionar que foram verificadas diferenças significativas (teste-t student, nível de confiança de 95%) entre as concentrações obtidas utilizando água (371 ± 36 mg kg $^{-1}$) ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l $^{-1}$ (486 ± 28 mg kg $^{-1}$) como solução extratora. Além disso, essas concentrações foram inferiores à obtida após a digestão da amostra por MIC (758 ± 36 mg kg $^{-1}$). Dessa forma, os resultados indicam que Cl não foi extraído quantitativamente a partir da amostra utilizando água ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l $^{-1}$. Assim como ocorreu para o Cl, as concentrações de F obtidas, utilizando água (70 ± 2 mg kg $^{-1}$) ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol l $^{-1}$ (< 90 mg kg $^{-1}$) como solução extratora, foram inferiores à obtida após o preparo da amostra por MIC (186 ± 16 mg kg $^{-1}$), o que indica que o processo de extração também foi ineficiente para este analito.

4.2.3 Determinação de Cl e F em Lápis para Olhos

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, a MIC foi selecionada para o preparo de lápis para olhos visando a subsequente determinação de Cl e F por IC. Na tabela 16, estão apresentados os resultados para Cl e F em lápis para olhos de variadas cores (azul, branco, marrom, prata, preto e taupe) obtidos após a aplicação do método proposto.

Tabela 16. Concentrações de Cl e F em lápis para olhos de variadas cores obtidas após a digestão das amostras (200 mg de amostra + 50 mg de celulose) por MIC utilizando água como solução absorvedora e determinação por IC (média ± desvio padrão, n = 3).

Identificação	Marca	Cor	Concentração (mg kg $^{-1}$)	
			Cl	F
L1	M1	Azul	758 ± 36	186 ± 16
L2		Marrom acinzentado	150 ± 12	327 ± 21
L3		Prata	$< 36,9^*$	135 ± 15
L4		Preto	$76,1 \pm 6,5$	$48,1 \pm 4,5$
L5	M2	Branco	$< 36,9^*$	$13,7 \pm 2,4$
L6		Marrom	$76,9 \pm 5,6$	$22,3 \pm 4,9$

*LOD

Como pode ser visto na tabela 16, a concentração de Cl (76,1 a 758 mg kg⁻¹) e F (13,7 a 327 mg kg⁻¹) variou em uma ampla faixa nas amostras avaliadas. Adicionalmente, foi possível verificar que em algumas amostras a concentração de F (lápis para olhos prata, marrom acinzentado e branco) foi superior à concentração de Cl.

As menores concentrações de ambos os analitos foram encontradas no lápis para olhos branco. Por outro lado, as maiores concentrações de Cl e F foram obtidas para as amostras de lápis para olhos azul e marrom acinzentado. Assim, embora as amostras pertençam a lotes e/ou marcas diferentes, as variações observadas indicam que a presença destes elementos está principalmente associada aos agentes colorantes utilizados na produção deste tipo de cosmético.

Diante das variações observadas, torna-se ainda mais relevante a determinação da concentração de Cl e F em lápis para olhos de variadas marcas e cores. Apesar disso, cabe mencionar que não existem outros trabalhos que avaliem a concentração destes analitos nesse tipo de amostra. Além disso, não existe uma legislação que estabeleça limites para estes elementos em lápis para olhos ou em outros cosméticos utilizados na região dos olhos.

4.3 Sombra para Olhos: Avaliação de Métodos de Preparo de Amostras para a Posterior Determinação de Cl e F por IC

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados referentes a avaliação da MIC e da extração assistida por ultrassom para o preparo de amostras de sombra para olhos visando a posterior determinação de Cl e F por IC. Além disso, serão apresentados os resultados obtidos para as amostras analisadas após a aplicação do método proposto.

4.3.1 Avaliação da Combustão Iniciada por Micro-ondas para o Preparo de Amostras de Sombra para Olhos

A MIC também foi avaliada para o preparo de amostras de sombra para olhos visando a subsequente determinação de Cl e F por IC, visto que este método foi utilizado recentemente para a volatilização de alguns elementos a partir de amostras inorgânicas ou majoritariamente inorgânicas (PICOLOTO et

al., 2012; PICOLOTO *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2016). Diferentemente das amostras de batom e de lápis para olhos, a sombra para olhos possui uma composição majoritariamente inorgânica (cerca de 80%), sendo necessária a avaliação de um auxiliar de volatilização para a subsequente determinação dos analitos. Assim, neste estudo, foi utilizada celulose microcristalina com o intuito de garantir a volatilização quantitativa dos analitos a partir da amostra. Como mencionado no item 3.6.1, a relação entre a massa de amostra (100 a 500 mg) e a massa de celulose microcristalina (0 a 400 mg) foi otimizada utilizando um delineamento central composto (CCD) com quatro pontos fatoriais (2^k), 4 pontos axiais ($2K$) e 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos, visto que, neste estudo, foram estudadas duas variáveis ($K = 2$). Na tabela 17, está apresentado o delineamento adotado. Os pontos axiais ($-\alpha$ e $+\alpha$) foram estimados de acordo com o número de variáveis independentes avaliadas ($\alpha = (2^K)^{1/4}$).

Tabela 17. Variáveis e níveis do planejamento experimental CCD.

Variáveis independentes	Níveis codificados e reais das variáveis				
	$-\alpha$ (-1,41)	-1	0	+1	$+\alpha$ (+1,41)
X ₁ (massa de amostra, mg)	100	160	300	440	500
X ₂ (massa de celulose, mg)	0	60	200	340	400

O valor para cada variável nos níveis codificados foi estabelecido de acordo com as relações mostradas na tabela 18. Os limites mínimo e máximo para cada variável no planejamento correspondem à menor e a maior massa de amostra (100 e 500 mg) e de celulose microcristalina (0 e 400 mg) avaliada.

Tabela 18. Relação entre os níveis do planejamento experimental e os valores de cada variável (ASLAN, 2008).

Nível	Valor da variável independente
$-\alpha$	X_{\min}
-1	$[(X_{\max} + X_{\min})/2] - [(X_{\max} - X_{\min})/2\beta^*]$
0	$(X_{\max} + X_{\min})/2$
+1	$[(X_{\max} + X_{\min})/2] + [(X_{\max} - X_{\min})/2\beta^*]$
$+\alpha$	X_{\max}

* $\beta = 2^{K/4}$, onde K corresponde ao número de variáveis.

Após o estabelecimento do número de ensaios a serem realizados e dos valores para as variáveis em cada nível do planejamento foi obtida a matriz do CCD. Na tabela 19, está apresentada a matriz com os ensaios realizados para a volatilização de Cl e F a partir da sombra para olhos (amostra S1) por MIC, bem como as concentrações de Cl e F obtidas por IC após a realização destes experimentos. Além disso, cabe salientar que estes ensaios foram realizados utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 mmol L⁻¹ como solução absorvedora, tendo em vista que esta solução foi utilizada para absorção de halogênios em outros estudos envolvendo o preparo das amostras por MIC (FLORES *et al.*, 2016).

Tabela 19. Matriz com os ensaios do CCD, mostrando as variáveis codificadas e reais, bem como as concentrações obtidas para Cl e F por IC após a realização destes experimentos.

Ensaio	Variáveis				Resposta (mg kg ⁻¹)	
	Massa de amostra (X ₁)		Massa de celulose (X ₂)		Cl	F
	Codificada	Real (mg)	Codificada	Real (mg)		
1	-1	160	-1	60	1898	405
2	+1	440	-1	60	1852	365
3	-1	160	+1	340	2142	810
4	+1	440	+1	340	2082	496
5	-1,41	100	0	200	2017	818
6	+1,41	500	0	200	2105	438
7	0	300	-1,41	0	1827	309
8	0	300	+1,41	400	2183	668
9	0	300	0	200	2176	615
10	0	300	0	200	2106	621
11	0	300	0	200	2165	616

Na Fig. 29 estão mostrados os gráficos Pareto obtidos para o Cl e para o F, os quais indicam os efeitos das variáveis estudadas (massa de amostra e massa de celulose microcristalina) na volatilização destes analitos a partir da sombra para olhos. Como pode ser visto na Fig. 29, a massa de celulose microcristalina foi a única variável que teve influência nos resultados obtidos para Cl. Por outro lado, no caso do F, tanto a massa de amostra como a massa de celulose tiveram influência nos resultados, bem como a interação entre essas variáveis. Além disso, foi possível perceber que a massa de amostra teve um efeito negativo nos resultados, ou seja, com o aumento da massa de amostra ocorreu uma diminuição da concentração de F.

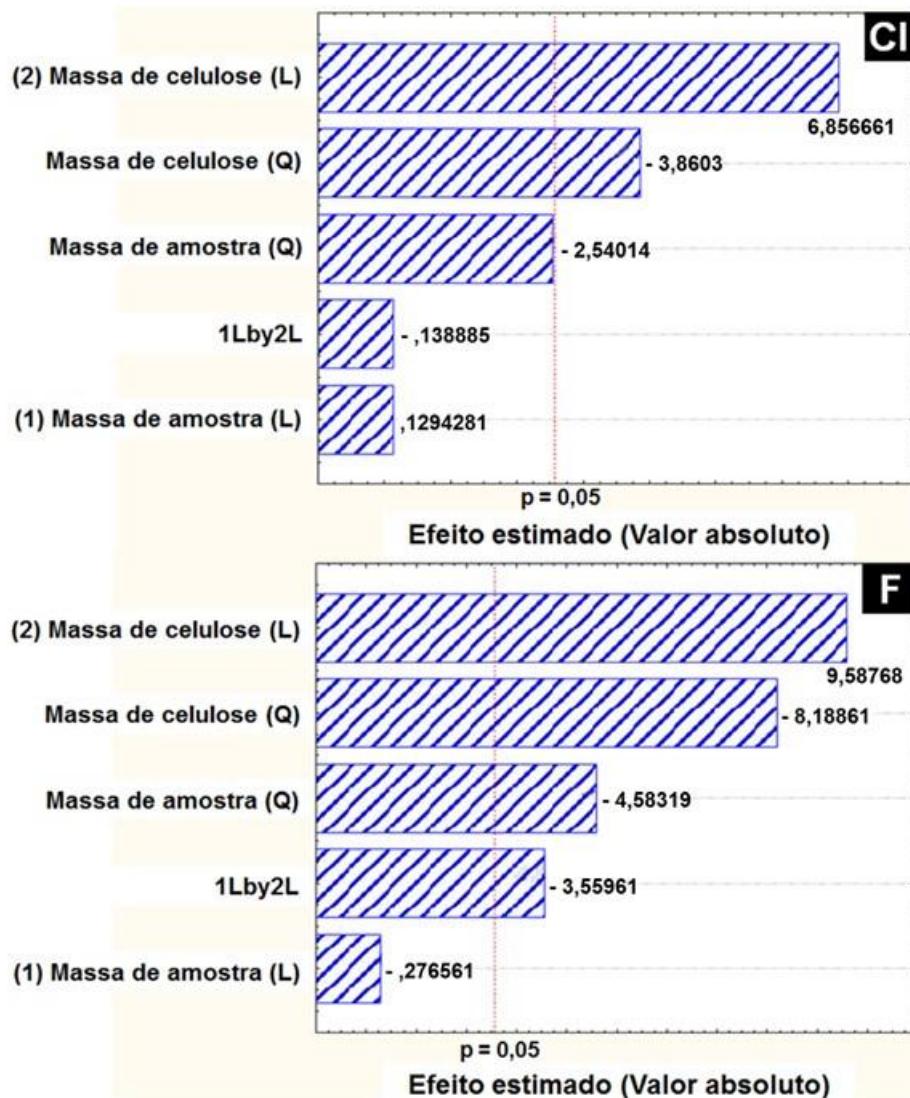


Figura 29. Gráficos Pareto para o efeito da massa de amostra e da massa de celulose microcristalina na volatilização de Cl e F a partir da sombra para olhos por MIC.

Após terem sido definidas as variáveis que não apresentam um efeito significativo nos resultados, estas foram desconsideradas e o modelo foi gerado. Adicionalmente, a análise de variância (ANOVA) foi utilizada para a avaliação da significância do modelo obtido para cada analito. Os resultados da avaliação estatística dos modelos estão apresentados na tabela 20.

Tabela 20. Resultados obtidos para a análise de variância dos modelos.

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Quadrados médios (QM)	$F_{calculado}$
<i>Cloro</i>				
Régressão ^a	$3,07 \cdot 10^{-2}$	2	$1,54 \cdot 10^{-2}$	20,1
Resíduos	$6,12 \cdot 10^{-3}$	8	$7,65 \cdot 10^{-4}$	
Falta de ajuste ^c	$5,53 \cdot 10^{-3}$	6	$9,21 \cdot 10^{-4}$	3,1
Erro Puro	$5,95 \cdot 10^{-4}$	2	$2,97 \cdot 10^{-4}$	
Total	$3,68 \cdot 10^{-2}$	10	-	
<i>Flúor</i>				
Régressão ^b	$4,29 \cdot 10^{-1}$	4	$1,07 \cdot 10^{-1}$	57,2
Resíduos	$1,12 \cdot 10^{-2}$	6	$1,87 \cdot 10^{-3}$	
Falta de ajuste ^d	$1,12 \cdot 10^{-2}$	4	$2,80 \cdot 10^{-3}$	182
Erro Puro	$3,09 \cdot 10^{-5}$	2	$1,54 \cdot 10^{-5}$	
Total	$4,40 \cdot 10^{-1}$	10	-	

^a $F_{tabelado}$ para a régressão: $F(v1 = 2, v2 = 8, \alpha = 0,05) = 4,46$

^b $F_{tabelado}$ para a falta de ajuste: $F(v1 = 6, v2 = 2, \alpha = 0,05) = 19,3$

^c $F_{tabelado}$ para a régressão: $F(v1 = 4, v2 = 6, \alpha = 0,05) = 4,53$

^d $F_{tabelado}$ para a falta de ajuste: $F(v1 = 4, v2 = 2, \alpha = 0,05) = 19,2$

Como pode ser verificado na tabela 20, o modelo obtido para o Cl não apresentou falta de ajuste, tendo em vista que o valor obtido para o $F_{calculado}$ (3,1) foi menor que o valor do $F_{tabelado}$ (19,3), considerando um nível de confiança de 95%, o que indica que a falta de ajuste não é significativa. Além disso, o modelo pode ser considerado preditivo, uma vez que o valor do $F_{calculado}$ (20,1) para a régressão foi superior ao valor do $F_{tabelado}$ (4,46). Por outro lado, foi observada

uma falta de ajuste do modelo obtido para o F ($F_{calculado} (182) > F_{tabelado} (19,2)$), o que inviabilizou a obtenção da superfície de resposta para este analito.

Para descrever o modelo obtido para o Cl, foi considerada a equação polinomial descrita abaixo (Equação 1). No entanto, somente foram considerados os termos obtidos para a massa de celulose (X_2), visto que a massa de amostra não influenciou nas concentrações de Cl obtidas após o processo de volatilização por MIC, conforme mencionado anteriormente. A equação que descreve a superfície resposta para Cl está descrita na Equação 2.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (1)$$

$$y = 0,961 + 0,056X_2 - 0,030X_2^2 \quad (2)$$

Na Fig. 30, as concentrações de Cl obtidas experimentalmente são comparadas com as concentrações obtidas através do modelo. O coeficiente de correlação linear (R^2) obtido para a comparação dos resultados teóricos e experimentais foi de 0,8338. Cabe salientar que, de acordo com o que é relatado na literatura, o R^2 deve ser de pelo menos 0,80 para que o modelo apresente um bom ajuste (GHANBARI *et al.*, 2017).

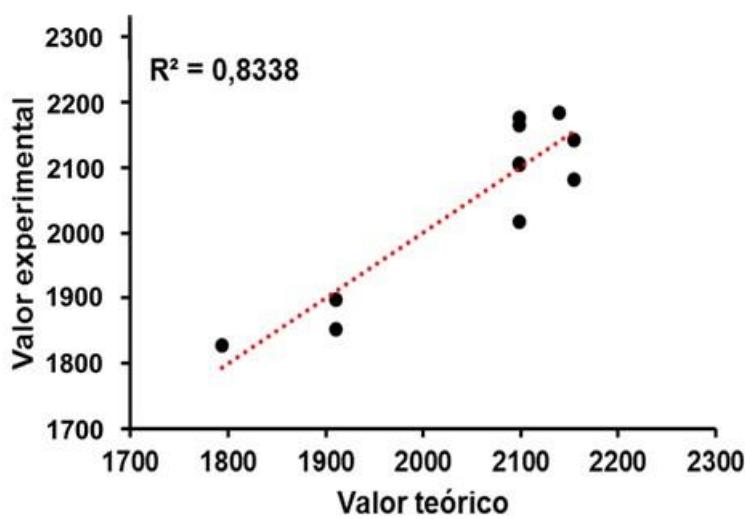


Figura 30. Comparação dos valores teóricos e experimentais para a concentração de Cl.

A superfície de resposta obtida para a volatilização de Cl a partir da sombra para olhos por MIC utilizando variadas massas de amostra (100 a 500

mg) e de celulose microcristalina (0 a 400 mg) está apresentada na Fig. 31. Como base na superfície de resposta, foi possível perceber que o uso de massas de celulose microcristalina iguais ou maiores que 200 mg viabiliza a volatilização quantitativa do analito a partir da amostra, tendo em vista que para todas as massas de amostra avaliadas foram obtidas recuperações superiores à 96%.

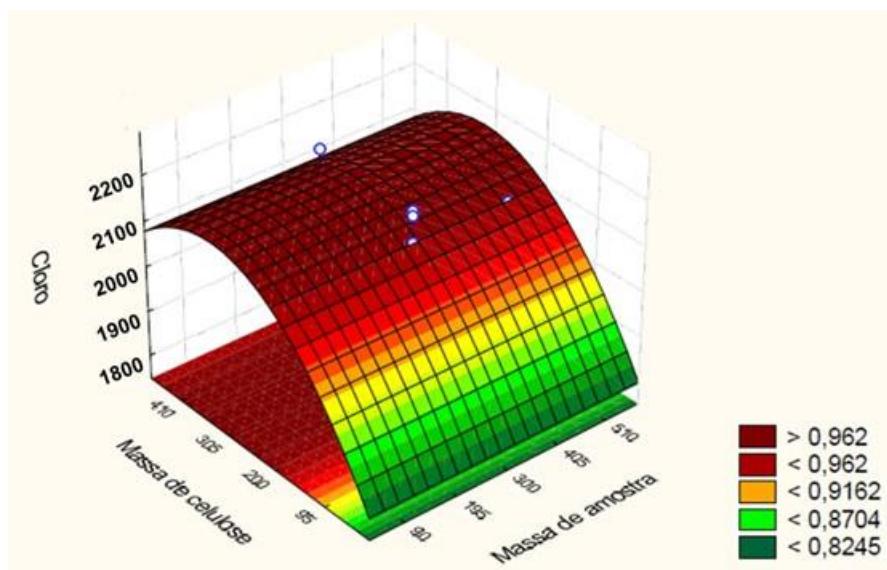


Figura 31. Superfície de resposta para a volatilização de Cl a partir da sombra para olhos (amostra S1) por MIC utilizando variadas massas de amostra (100 a 500 mg) e de celulose microcristalina (0 a 400 mg) como auxiliar de volatilização.

Embora não tenha sido possível gerar uma superfície de resposta para o F, pode-se perceber que as concentrações mais elevadas deste analito foram obtidas quando utilizada uma massa de celulose microcristalina duas vezes maior que a massa de amostra (Tabela 19). Assim, para os estudos subsequentes, foi utilizada uma massa de amostra de 200 mg e uma massa de celulose microcristalina igual ou superior à 400 mg. Esse estudo foi realizado com o intuito de verificar se o uso de maiores proporções de celulose poderia influenciar na volatilização do F a partir da sombra para olhos. Além disso, é importante mencionar que a massa de amostra utilizada nestes estudos foi selecionada com o objetivo de utilizar a maior massa de amostra possível durante o processo de volatilização por MIC, respeitando as faixas de massa avaliadas para o Cl através do CCD.

As concentrações de F obtidas após 200 mg de amostra terem sido submetidas a MIC juntamente com 400, 600 ou 800 mg de celulose microcristalina estão apresentadas na Fig. 32. Como pode ser observado, não foram verificadas diferenças significativas (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para as condições avaliadas, o que indica que o uso de 400 mg de celulose microcristalina pode ser adequado para a volatilização quantitativa do F a partir de 200 mg de amostra. Além disso, as concentrações de F obtidas para este estudo não diferiram significativamente daquelas obtidas para os ensaios 3 ($810 \pm 63 \text{ mg kg}^{-1}$) e 5 ($818 \pm 53 \text{ mg kg}^{-1}$), os quais proporcionaram os resultados mais elevados para F nos estudos iniciais. Assim, como o uso de pelo menos 200 mg de celulose microcristalina possibilitou a obtenção de resultados quantitativos para Cl utilizando todas as massas de amostra avaliadas, a condição considerada mais adequada para o F (200 mg de amostra + 400 mg de celulose) foi selecionada para os estudos subsequentes.

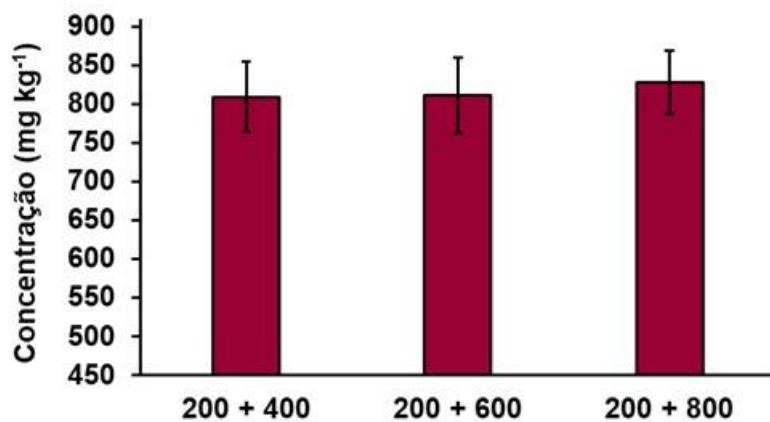


Figura 32. Concentrações de F obtidas por IC após 200 mg de sombra para olhos ter sido submetida a MIC em presença de 400, 600 ou 800 mg de celulose microcristalina ($n = 3$).

O aspecto da solução e dos resíduos inorgânicos obtidos após o preparo da amostra de sombra para olhos por MIC utilizando a massa de amostra (200 mg) e a massa de celulose microcristalina (400 mg) selecionadas estão mostrados na Fig. 33. Cabe salientar que, utilizando essas condições, a combustão foi eficiente, proporcionando uma solução com um aspecto adequado para a análise por IC.

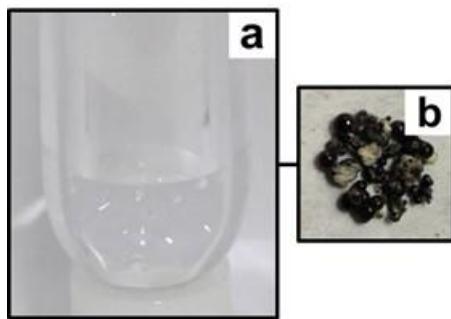


Figura 33. Aspecto da (a) solução e do (b) resíduo inorgânico obtido após 200 mg de sombra para olhos ter sido submetida a MIC em presença de 400 mg de celulose microcristalina.

Após ter sido estabelecida a massa de amostra (200 mg) e de celulose microcristalina (400 mg) a ser utilizada para a volatilização de Cl e F a partir da sombra para olhos por MIC, também foi avaliada a solução mais adequada para a absorção dos analitos. No entanto, não foram observadas diferenças significativas (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos utilizando água ou soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50, 100 ou 150 mmol l^{-1}) como solução absorvedora, como pode ser visto na Fig. 34. Dessa forma, a água foi selecionada como a solução absorvedora mais adequada, principalmente, devido à sua maior compatibilidade com a IC.

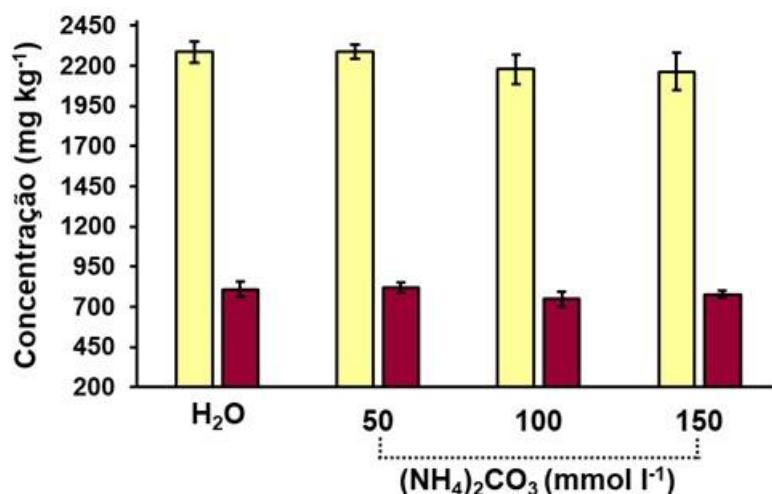


Figura 34. Concentrações de Cl e F obtidas após 200 mg de sombra para olhos e 400 mg de celulose terem sido submetidas à MIC utilizando água ou soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50, 100 ou 150 mmol l^{-1}) como solução absorvedora ($n = 3$).

A exatidão do método proposto foi avaliada através de ensaios de recuperação realizados pela adição de uma solução de referência contendo ambos os analitos ($50 \mu\text{l}$, Cl: 4000 mg l^{-1} ; F: 1600 mg l^{-1}) na amostra, previamente a MIC. As recuperações obtidas para Cl e F foram $100 \pm 8\%$ e $106 \pm 7\%$, respectivamente.

Adicionalmente, assim como para a amostra de lápis para olhos, 50 mg do CRM MESS-4 foram misturados à amostra de sombra para olhos previamente a etapa de preparo de amostra. A massa de Cl recuperada, após a aplicação do método proposto, foi relacionada com a massa de CRM utilizada e, a concentração de Cl obtida ($11269 \pm 325 \text{ mg kg}^{-1}$) não diferiu significativamente (teste-t student, nível de confiança de 95%) daquela certificada no CRM ($13100 \pm 4400 \text{ mg kg}^{-1}$). Cabe mencionar que este ensaio não foi realizado para o F devido à indisponibilidade de um CRM que possuísse uma concentração de F semelhante àquela determinada na amostra. Apesar disso, os resultados obtidos indicam que o método proposto foi adequado para o preparo de amostras de sombra para olhos visando a subsequente determinação de Cl e F por IC. Além disso, foram obtidos baixos RSDs (< 8%) e LODs para ambos os analitos (Cl: $61,0 \text{ mg kg}^{-1}$; F: $19,2 \text{ mg kg}^{-1}$). As concentrações de Cl e F na amostra de sombra para olhos utilizada na otimização foram $2448 \pm 23 \text{ mg kg}^{-1}$ e $777 \pm 22 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

4.3.2 Avaliação da Extração Assistida por Ultrassom para o Preparo de Amostras de Sombra para Olhos

A extração assistida por ultrassom também foi avaliada para o preparo de amostras de sombra para olhos visando a posterior determinação de Cl e F por IC. Na tabela 21 estão apresentados os resultados obtidos para Cl e F utilizando água, soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (50 ou 100 mmol l^{-1}) ou soluções de HTMA (50, 110 ou 200 mmol l^{-1}) como solução extratora.

Tabela 21. Concentrações de Cl e F obtidas por IC, após o preparo de sombra para olhos (amostra S1) por extração assistida por ultrassom, utilizando as soluções avaliadas (média ± desvio padrão, n = 3).

Solução extratora	Concentração (mg kg ⁻¹)	
	Cl	F
H ₂ O	974 ± 58	< 117*
(NH ₄) ₂ CO ₃ 50 mmol l ⁻¹	1013 ± 24	< 172*
(NH ₄) ₂ CO ₃ 100 mmol l ⁻¹	1050 ± 32	< 304*
HTMA 50 mmol l ⁻¹	1037 ± 35	< 226*
HTMA 110 mmol l ⁻¹	< 1263*	< 460 *
HTMA 200 mmol l ⁻¹	< 2496*	<1061*

*LOD

Como pode ser observado na tabela 21, os resultados para Cl foram menores que os LODs quando utilizado o HTMA 110 ou 200 mmol l⁻¹ como solução extratora. Além disso, apesar de não existirem diferenças significativas (ANOVA/teste de Tukey, nível de confiança de 95%) entre os resultados obtidos para as demais condições avaliadas, os resultados para Cl foram menores que a concentração obtida para este analito após o preparo da amostra por MIC (2448 ± 23 mg kg⁻¹).

Com relação as concentrações de F, cabe salientar que estas foram sempre menores que LODs obtidos utilizando as soluções extratoras estudadas. Assim, os resultados indicam que a extração também não foi eficiente para a posterior determinação de F em sombra para olhos, visto que, na maioria das condições avaliadas, os LODs obtidos para F foram menores que a concentração deste analito na amostra (777 ± 22 mg kg⁻¹), o que viabilizaria a sua quantificação caso tivesse sido eficientemente extraído.

Com relação aos LODs, é importante mencionar que estes foram elevados devido à incompatibilidade das soluções resultantes com a técnica de determinação, o que resultou no uso de elevados fatores de diluição (cerca de 100 vezes) previamente a análise. Além disso, quando utilizadas soluções de HTMA, os LODs foram ainda mais elevados devido aos valores de branco obtidos para estas soluções.

4.3.3 Determinação de Cl e F em Sombra para Olhos

Diante dos resultados obtidos para a MIC, esta foi aplicada para o preparo de sombra para olhos de variadas cores pertencentes a uma mesma marca, visando a subsequente determinação de Cl e F por IC. Na tabela 22 estão apresentados os resultados obtidos após 200 mg de amostra e 400 mg de celulose microcristalina terem sido submetidas a MIC utilizando água como solução absorvedora.

Tabela 22. Concentrações de Cl e F em sombra para olhos de variadas cores obtidas após a digestão das amostras (200 mg de amostra + 400 mg de celulose) por MIC utilizando água como solução absorvedora e determinação por IC (média ± desvio padrão, n = 3).

Identificação	Cor	Concentração (mg kg ⁻¹)	
		Cl	F
S1	Azul	2245 ± 27	767 ± 25
S2	Dourada	1334 ± 37	875 ± 16
S3	Rosa	1311 ± 104	984 ± 49
S4	Roxa	589 ± 5	793 ± 45
S5	Verde	1087 ± 52	988 ± 2

A concentração de Cl e F nas amostras de sombra para olhos avaliadas foram relativamente elevadas. No entanto, a concentração de Cl variou em uma faixa mais ampla (589 a 2245 mg kg⁻¹), quando comparada a concentração de F (767 a 988 mg kg⁻¹), além de ter sido mais elevada na maioria das amostras de sombra para olhos analisadas.

Nesse contexto, ainda é importante mencionar que, assim como para o lápis para olhos, não existem estudos que tenham avaliado a concentração de Cl neste tipo de amostra. No entanto, no trabalho de Borges *et al.* (2016), a concentração de F em sombra para olhos de variadas cores foi avaliada e, as concentrações obtidas para a maioria das amostras (800 a 1300 mg kg⁻¹) foram semelhantes as concentrações verificadas no presente estudo.

Na Fig. 35 são mostradas as condições estabelecidas para os métodos propostos neste trabalho para a determinação de Cd, Cr, Ni e Pb em batom, bem como de Cl e F em lápis e sombra para olhos.

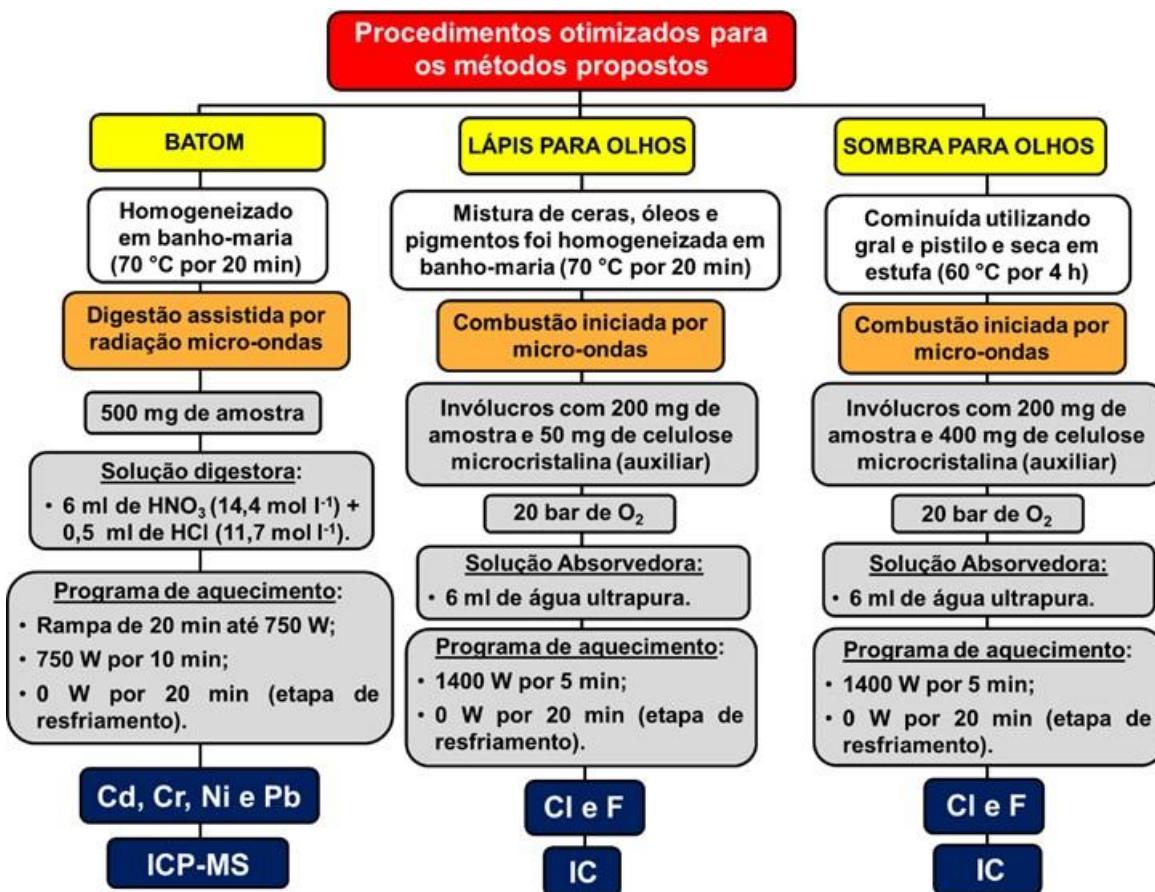


Figura 35. Representação esquemática dos métodos otimizados para a determinação de Cd, Cr, Ni e Pb em batom, bem como para a determinação de Cl e F em lápis e sombra para olhos.

5. CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados utilizando a MW-AD, foi possível verificar que o uso de ácidos complexantes não é requerido para a subsequente determinação de Cd e Ni em todos os tipos de batons avaliados, bem como para a subsequente determinação de As, Cr e Pb em batons cremosos e opacos. Por outro lado, o uso de ácidos complexantes é essencial para garantir resultados quantitativos para a determinação de As, Cr e Pb em batons cintilantes. Isso, provavelmente, está relacionado ao fato de os batons cintilantes conterem quantidades significativas de aluminossilicatos, os quais têm afinidade por espécies carregadas positivamente. Dessa forma, foi possível concluir que a necessidade de utilizar ácidos complexantes está relacionada aos constituintes majoritários dos vários tipos de batom, bem como às possíveis interações destes constituintes com os analitos. Apesar disso, o uso de HCl permitiu a determinação de Cr e Pb em batons cintilantes sem solubilizar completamente a fração inorgânica presente na amostra, evitando a necessidade de utilizar o HF e a ocorrência de depósitos de sais provenientes da matriz da amostra na interface do espectrômetro. Além disso, o método proposto (HNO_3/HCl) apresentou precisão, exatidão e LODs adequados para a determinação de Cd, Cr, Ni e Pb por ICP-MS em todos os tipos de batom avaliados, bem como para a determinação de As em batons cremosos e opacos por FI-HG-ICP-MS, podendo ser utilizado na análise de rotina para avaliar a qualidade destes produtos.

Por outro lado, diante dos resultados obtidos para a MIC, foi possível perceber que ainda devem ser avaliadas algumas estratégias capazes de viabilizar a extração dos analitos a partir dos vários tipos de batom. Além disso, os resultados indicam que a utilização da MIC para a subsequente determinação de As e Pb em batom é mais promissora do que para a subsequente determinação de Cr e Ni neste tipo de amostra.

As maiores concentrações de As e Cd foram encontradas nas amostras de batom opaco. Além disso, elevadas concentrações de Pb também foram observadas nesse tipo de batom. Assim, a presença de elevadas quantidades de dióxido de titânio no batom opaco pode ter contribuído com os resultados observados. Por outro lado, as maiores concentrações de Cr e Ni foram

encontradas nas amostras de batom cintilante e nos batons de cor marrom, o que indica que a presença de micas e de determinados agentes colorantes podem contribuir de uma forma significativa com a concentração destes analitos.

Com relação ao desenvolvimento de métodos para a determinação de Cl e F em cosméticos para a área dos olhos, é importante destacar que os métodos de preparo de amostra baseados na extração assistida por ultrassom utilizando soluções alcalinas não foram eficientes para a disponibilização dos analitos a partir das amostras de lápis e sombra para olhos. Além disso, elevados LODs foram obtidos para algumas condições tendo em vista os elevados fatores de diluição requeridos previamente à análise. Em contrapartida, a MIC foi adequada para o preparo de amostras de lápis e sombra para olhos. Assim, os métodos propostos para a determinação de Cl e F em cosméticos utilizados na região dos olhos basearam-se na utilização da MIC associada a IC. Os métodos desenvolvidos apresentaram exatidão e precisão satisfatórias, permitiram a obtenção de baixos valores para os brancos e LODs, além de permitirem o uso de água como solução absorvedora, a qual é compatível com a técnica de determinação escolhida e contribui para a redução da geração de resíduos.

A concentração de Cl e F nas amostras de lápis e sombra para olhos avaliadas foram relativamente elevadas, especialmente no caso da sombra para olhos, além de terem variado em uma ampla faixa. Assim, os resultados obtidos tornam ainda mais relevante o controle da concentração destes analitos em cosméticos para área dos olhos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução de Diretoria Colegiada - RDC nº 83, de 17 de junho de 2016. Disponível na internet em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2859796/RDC_83_2016_.pdf/940b7b9d-9806-429e-ae11-f8ea0a375bd3. Acesso em: junho de 2017.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 92, de 09 de dezembro de 2008. Disponível na internet em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_92_2008_.pdf/ed06197e-1efe-4da8-a30d-0ac77d701de2. Acesso em: junho de 2017.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução nº 44, de 09 de agosto de 2012. Disponível na internet em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3285555/RDC_44_2012_.pdf/a2489836-8233-40bc-b880-c7719ae356fc. Acesso em: junho de 2017.

ANDERSON, R. Decomposition and Dissolution of Inorganic Solids. In: ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation**. John Wiley & Sons: London, 1987. p.29-80.

ANTES, F. G.; PEREIRA, J. S. F.; SPADOA, L. C.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Fluoride determination in carbon nanotubes by ion selective electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1193-1198, 2012.

AL-QUTOB, M. A.; ALATRASH, H. M.; ABOL-OLA, S. Determination of Different Heavy Metals Concentrations in Cosmetics Purchased from the Palestinian Markets by ICP/MS. **Advances in Environmental Sciences - International Journal of the Bioflux Society**, v.5, p.287-293, 2013.

AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S.; SHINWARI, N. Assessment of Lead in Cosmetic Product. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.54, p.105-113, 2009.

ASLAN, N. Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration. **Powder Technology**, v.185, p.80-86, 2008.

Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC). Panorama do Setor 2016. Disponível na internet em: <https://abihpec.org.br/institucional/publicacoes/panorama-do-setor/>. Acesso em: junho de 2017.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Toxicological Profile for Nickel (2005). Disponível na internet em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>. Acesso em: junho de 2017.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Chlorine - ToxFAQs™. Disponível na internet em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts172.pdf>. Acesso em: junho de 2017.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine. Disponível na internet em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts11.pdf>. Acesso em: junho de 2017.

ATZ, V. L.; POZEBON, D. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) Methodology for Trace Element Determination in Eye Shadow and Lipstick. **Atomic Spectroscopy**, v.30, p.82-91, 2009.

BARAKAT, M. A. New Trends in Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v.4, p.361-377, 2011.

BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F. Microwave-Induced Combustion. In: FLORES, E. M. M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Elsevier: Amsterdam, 2014.

BARNES, R. M.; SANTOS Jr., D.; KRUG, F. J. Introduction to Sample Preparation for Trace Element Determination. In: FLORES, E. M. M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Elsevier: Amsterdam, 2014.

BELLINGER, D. C. Very Low Lead Exposures and Children's Neurodevelopment. **Current Opinion in Pediatrics**, v.20, p.172–177, 2008.

BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BIZZARRI, G. Determination of Trace Elements in Fuel Oils by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Acid Mineralization of the Sample in a Microwave Oven. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v.10, p.555-560, 1995.

BOCCA, B.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; FORTE, G. Toxic Metals Contained in Cosmetics: A Status Report. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.68, p.447-467, 2014.

BORGES, A. R.; DUARTE, A. T.; POTES; M. L.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Fluorine in Eye Shadow: Development of Method using High-resolution Continuum Source Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry Via Calcium Mono-fluoride with Direct Solid Sample Introduction. **Microchemical Journal**, v.124, p.410-415, 2016.

BOSCO, G. L. Development and Application of Portable, Hand-held X-Ray Fluorescence Spectrometers. **Trends in Analytical Chemistry**, v.45, p.121-134, 2012.

BU, X.; WANG, T.; HALLB, G. Determination of Halogens in Organic Compounds by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.18, p. 1443–1451, 2003.

CHA, N-R.; LEE, J-K.; LEE, Y-R.; JEONG, H-J.; KIM, H-K.; LEE, S-Y. Determination of Iron, Copper, Zinc, Lead, Nickel and Cadmium in Cosmetic Matrices by Flame Atomic Absorption Spectroscopy. **Analytical Letters**, v.43, p. 259-268, 2010.

CHEN, W-N.; JIANG, S-J.; CHEN, Y-L.; SAHAYAM, A. C. Determination of Pb in Lipstick by Flow Injection Chemical Vapor Generation Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Microchemical Journal**, v.119, p.128-132, 2015.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Editora da Unicamp: Campinas, 2006.

COSTA, A. C. S.; KRUG, F. J.; OLIVEIRA, E.; NÓBREGA, J. A.; MATIAS, T. B. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras**

orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 2^a Ed. rev., CENA/USP: Piracicaba, 2010. p.141-183.

CORONEO, M. T.; ROSENBERG, M. L.; CHEUNG, L. M. Ocular Effects of Cosmetic Products and Procedures. **The Ocular Surface**, v.4, p.94-102.

COSTA, V. C.; PICOLOTO, R. S.; HARTWIG, C. A.; MELLO, P. A.; FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F. Feasibility of Ultra-Trace Determination of Bromine and Iodine in Honey by ICP-MS Using High Sample Mass in Microwave-Induced Combustion. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, p. 7957–7964, 2015.

CRIZEL, M. G.; HARTWIG, C. A.; NOVO, D. L. R., TORALLES, I. G.; SCHMIDT, L.; MULLER, E. I.; MESKO, M. F. A New Method for Chlorine Determination in Commercial Pet Food After Decomposition by Microwave-Induced Combustion. **Analytical Methods**, v. 7, p. 4315–4320, 2015.

DEDINA, J.; TSALEV, D. L. **Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**. John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1995.

DRAELOS, Z. D. Special Considerations in Eye Cosmetics. **Clinics in Dermatology**, v.19, p. 424–430, 2001.

DRUZIAN, G. T.; GIESBRECHT, C. K.; ROSA, F. C.; GUIMARÃES, R. C. L.; GUARNIERI, R. A.; MELLO, P. A.; FLORES, E. M. M. Determinação Simultânea de Metais e Enxofre por ICP-OES em Resíduos de Destilação de Petróleo. **Química Nova**, v. 39, p. 1065-1070, 2016.

ENGASSER, P. G. Lip Cosmetics. **Dermatologic Clinics**, v.18, p.641-649, 2000.

European Food Safety Authority (EFSA). Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Scientific Opinion on Lead in Food, EFSA J. 8 (2010) 1570–1716. Disponível na internet em: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/1570.htm>. Acessado em: julho de 2015.

Europe Union (EU). Regulation (EC) No. 1223/2009, de 30 de novembro de 2009. Disponível na internet em: http://ec.europa.eu/health/sites/health/files/endocrine_disruptors/docs/cosmetic_1223_2009_regulation_en.pdf. Acessado em: junho de 2017.

EVANS, E. H.; GIGLIO, J. J. Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.8, p.1-18, 1993.

FLORA, S. J. S.; PACHAURI, V. Chelation in Metal Intoxication. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v.7, p.2745-2788, 2010.

Food and Drug Administration (FDA). Cosmetics: Prohibited & Restricted Ingredients. Disponível na internet em: <http://www.fda.gov/Cosmetics/GuidanceRegulation/LawsRegulations/ucm127406.htm>. Acesso em: junho de 2016(a).

Food and Drug Administration (FDA). Limiting Lead in Lipstick and Other Cosmetics. Disponível na internet em: <http://www.fda.gov/Cosmetics/ProductsIngredients/products/ucm137224.htm>. Acesso em: junho de 2016(b).

FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; PANIZ, J. N. G.; MEDEIROS, J. A.; KNAPP, G. Microwave-Assisted Sample Combustion: a Technique for Sample Preparation in Trace Element Determination. **Analytical Chemistry**, v.76, n.13, p.3526-3529, 2004.

FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; BARIN, J. S.; ARRUDA, M. A. Z. Decomposição de Materiais Orgânicos por Via Úmida. In: KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras; Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar**. 2^a Ed. rev., CENA/USP: Piracicaba, 2010. p.252-275.

FLORES, E. M. M.; FLORES, E. L. M.; PANIZ, J. N. G.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KRUG, F. J. Decomposição de Materiais Orgânicos por Combustão. In: KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. 3^a Ed. rev., EditSBQ: São Paulo, 2016. p.387-472.

FRITZ, J. S.; GJERDE, D. T. **Ion Chromatography**. 4^a Ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2009.

GAGLIARDI, L.; DORATO, S. General Concepts and Cosmetic Legislation. In: SALVADOR, A.; CHISVERT, A. **Analysis of Cosmetic Products**. Elsevier: Amsterdam, 2007. p.3-28.

- GAO, P.; LIU, S.; ZHANG, Z.; MENG, P.; LIN, N.; LU, B.; CUI, F.; FENG, Y.; XING, B. Health Impact of Bioaccessible Metal in Lip Cosmetics to Female College Students and Carrer Women, Northeast of China. **Environmental Pollution**, v.197, p.214-220, 2015.
- GHANBARI, M; HADIAN, A. M.; NOURBAKHSH, A. A.; MACKENZIE, K. J. D. Modeling and Optimization of Compressive Strength and Bulk Density of Metakaolin-Based Geopolymer Using Central Composite Design: A Numerical and Experimental Study. **Ceramics International**, v.43, p. 324-335, 2017.
- GONDAL, M. A.; SEDDIGI, Z. S.; NASR, M. M.; GONDAL, B. Spectroscopic Detection of Health Hazardous Contaminants in Lipstick using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v.175, p.726-732, 2010.
- GONDAL, M. A.; NASR, M. M.; M. AHMED, M. M.; YAMANI, Z. H.; ALSALHI, M. S. Detection of Lead in Paint Samples Synthesized Locally using-Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of Environmental Science and Health**, v.46, p.42-49, 2011.
- GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Investigation of Lead Contents in Lipstick by Solid Sampling High Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.65, p.34-37, 2013.
- GUO, W.; HU, S.; LI, X.; ZHAO, J.; JINB, S.; LIUB, W.; ZHANG, H. Use of Ion-Molecule Reactions and Methanol Addition to Improve Arsenic Determination in High Chlorine Food Samples by DRC-ICP-MS. **Talanta**, v.84, p.887-894, 2011.
- HADDAD, J.; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Good practices in LIBS analysis: Review and advices. **Spectrochimica Acta Part B**, v.101, p.171-182, 2014.
- HEPP, N. M.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. Determination of Total Lead in Lipstick: Development and Validation of a Microwave-Assisted Digestion, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Method. **Journal of Cosmetic Science**, v.60, p.405-414, 2009.
- HEPP, N. M.; MINDAK, W. R.; GASPER, J. W.; THOMPSON, C. B.; BARROWS, J. N. Survey of Cosmetics for Arsenic, Cadmium, Chromium, Cobalt, Lead,

Mercury, and Nickel Content. **Journal of Cosmetic Science**, v.65, p.125-145, 2014.

International Agency for Research on Cancer (IARC). Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry (2013). Disponível na internet em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol58/>. Acesso em: junho de 2017.

IWEBGUE, C. M. A.; BASSEY, F. I.; OBI, G.; TESI, G. O.; MARTINCIGH, B. S. Concentrations and Exposure Risks of Some Metals in Facial Cosmetics in Nigeria. **Toxicology Reports**, v.3, p. 464–472, 2016.

JACKSON, P. E. Ion Chromatography in Environmental Analysis. In: MEYERS, R. A. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. 1^a Ed., John Wiley & Sons: Chichester, 2000. p. 2779–2801.

KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. **Bioinorganic chemistry: inorganic elements in the chemistry of life - an introduction and guide**. John Wiley & Sons: New York, 1994.

KNAPP, G.; Mechanized Techniques for Sample Decomposition and Element Preconcentration. **Microchimica Acta**, v.2, p.445-455, 1991.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. A Sequência Analítica. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 2^a Ed. rev., CENA/USP: Piracicaba, 2010. p.1-12.

KHALID, A.; BUKHARI, I. H.; RIAZ, M.; REHMAN, G.; AIN, Q. U.; BOKHARI, T. H.; RASOOL, N.; ZUBAIR, M.; MUNIR, S. Determination of Lead, Cadmium, Chromium, and Nickel in Different Brands of Lipstick. **International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences**, v.2, n.5, p.1003-1009, 2013.

LIANG, L.; GILKESON, J.; SWAIN, E.; BENNETT, E.; LI, M.; DENG, M.; PANG, P. A Pilot Survey of Mercury in Drugs, Cosmetics and Household Products Using Reliable Analytical Methods. **Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications**, v.3, p. 256-262, 2013.

LÓPEZ-RUIZ, B. Advances in the Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 881, p. 607–627, 2000.

MANZOORI J. L.; AMJADI M.; ABULHASSANI J. Ultra-Trace Determination of Lead in Water and Food Samples by using Ionic Liquid-Based Single Drop Microextraction-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.644, p.48-52, 2009.

MARCINKOWSKA, M.; KOMOROWICZ, I.; BARAŁKIEWICZ, D. Study on Multielemental Speciation Analysis of Cr(VI), As(III) and As(V) in Water by Advanced Hyphenated Technique HPLC/ICP-DRC-MS. Fast and Reliable Procedures. **Talanta**, v. 144, p. 233-240, 2015.

MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; DUARTE, F. A.; BIZZI, C. A.; DIEHL, L. O.; MULLER, E. I.; FLORES, E. M. M. Analytical Methods for the Determination of Halogens in Bioanalytical Sciences: a Review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, p. 7615–7642, 2013.

MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; GUARNIERI, R. A. Microwave Heating. In: FLORES, E. M. M. **Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination**. Elsevier: Amsterdam, 2014.

MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. R. Application of XRF and Field Portable XRF for Environmental Analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.262, p.533-541, 2004.

MELQUIADES, F. L.; PARREIRA, P. S.; ENDO, L. Y.; SANTOS, G.; WOUK, L.; FILHO, O. P. Portable EDXRF for Quality Assurance of Cosmetics. **Cosmetics**, v.2, p.277-285, 2015.

MESKO, M. F. **Combustão Iniciada por Micro-ondas em Sistema Fechado para a Decomposição de Amostras Biológicas**. 2004. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; BARIN, J. S.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Digestion of Biological Materials using the Microwave-

Assisted Sample Combustion Technique. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 2, p. 183-188, 2006.

MESKO, M. F. **Determinação de Halogênios em Carvão, Coque Petroquímico e Alimentos após Combustão Iniciada por Microondas**. 2008. 156f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MITSUI, T. Color and Cosmetic Color Materials. In: Mitsui, T. **New Cosmetic Science**. Elsevier: Amsterdam, 1997a. p.70-98.

MITSUI, T. Raw Materials of Cosmetics. In: Mitsui, T. **New Cosmetic Science**. Elsevier: Amsterdam, 1997b. p.121-147.

MONTASER, A. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. 2^a Ed., Wiley-VCH: New York, 1998.

MOREIRA, C. M. **Determinação de Espécies de Antimônio em Antimonato de Meglumina**. 2008. 160f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

NASIRUDEEN, M. B.; AMAECHI, A.U. Spectrophotometric Determination of Heavy Metals in Cosmetics Sourced from Kaduna Metropolis, Nigeria. **Science World Journal**, v.10, p.1-5, 2015.

NNOROM, I.C.; IGWE, J.C.; OJI-NNOROM C.G. Trace Metal Contents of Facial (Make-up) Cosmetics Commonly Used in Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, v.4, p.1133-1138, 2005.

NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M.; TATRO, M. Review: Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, p.465-495, 2006.

NOGUEIRA, A. R. A.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. J.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F. Decomposições Assistidas por Radiação Micro-ondas. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 2^a Ed. rev., CENA/USP: Piracicaba, 2010. p.252-275.

NÖLTE, J. An Overview. In: NÖLTE, J. **Inductively-Coupled Plasma Optical Emission**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p.1-9.

NOMURA, C. S.; SANTOS JR., D.; NUNES, L. C.; GUERRA, M. B. B.; CARVALHO, G. G. A.; OLIVEIRA, P. V.; KRUG, F. J. Análise direta de sólidos e suspensões. In: KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 3^a Ed. rev., EditSBQ: São Paulo, 2016. p.137-196.

ORISAKWE, O. E.; OTARAKU, J. O. Metal Concentrations in Cosmetics Commonly Used in Nigeria. **The ScientificWorld Journal**, v.2013, p.1-7, 2013.

PANIGATI, M.; PICCONE, M.; D'ALFONSO, G.; ORIOLI, M.; CARINI, M. Determination of Lead and Cadmium in Titanium Dioxide by Diferencial Pulse Anodic Stripping Voltammetry. **Talanta**, v.58, p.481-488, 2002.

PAPANIKOLAOU, N. C.; HATZIDAKI, E. G.; BELIVANIS, S.; TZANAKAKIS, G. N.; TSATSAKIS, A. M. Lead Toxicity Update. A Brief Review. **Medical Science Monitor**, v.11, n.10, p.RA329-336, 2005.

PARISH, L. C.; CRISSEY, J. T. Cosmetics: A Historical Review. **Clinics in Dermatology**, v.6, n.3, p.1-4, 1988.

PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTE, F. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Chlorine and Sulfur Determination in Extra-Heavy Crude Oil by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after Microwave-Induced Combustion. **Spectrochimica Acta Part B**, v.64, p.554–558, 2009.

PEREIRA, R. M.; COSTA, V. C.; HARTWIG, C. A.; PICOLOTO, R. S.; FLORES, E. M. M.; DUARTE, F. A.; MESKO, M. F. Feasibility of Halogen Determination in Noncombustible Inorganic Matrices by Ion Chromatography after a Novel Volatilization Method using Microwave-induced Combustion. **Talanta**, v.147, p.76-81, 2016.

PerkinElmer-SCIEX, Elan Version 3.0, Software Guide, 1006920 A, 2003, Canadá.

PICCININI, P.; PIECHA, M.; TORRENT, S. F. European Survey on the Content of Lead in Lip Products. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.76, p.225-233, 2013.

PICOLOTO, R. S.; WILTSCHE, H.; KNAPP, G.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Mercury Determination in Soil by CVG-ICP-MS after Volatilization using Microwave-induced Combustion. **Analytical Methods**, v.4, p.630-636, 2012.

PICOLOTO, R. S.; WILTSCHE, H.; KNAPP, G.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Determination of Inorganic Pollutants in Soil after Volatilization using Microwave-induced Combustion. **Spectrochimica Acta Part B**, v.86, p.123-130, 2013.

RAI, L. C.; GAUR, J. P.; KUMAR, H. D. Protective effects of certain environmental factors on the toxicity of zinc, mercury, and methylmercury to Chlorella vulgaris. **Environmental Research**, v. 25, p. 250-259, 1981.

ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A.; KAMOGAWA, M. Y. Fundamentos do Preparo de Amostras. In: KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 3^a Ed. rev., EditSBQ: São Paulo, 2016. p.33-52.

SAXENA, M.; WARSHAW, E.; AHMED, D. D. F. Eyelid Allergic Contact Dermatitis to Black Iron Oxide. **American Journal of Contact Dermatitis**, v. 12, p.38-39, 2001.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic Chemistry**. Oxford: Oxford, 1999.

SOARES, A. R.; NASCENTES, C. C. Development of a Simple Method for the Determination of Lead in Lipstick using Alkaline Solubilization and Graphite Furnace Atomic. **Talanta**, v.105, p.272-277, 2013.

SÖĞÜT, Ö.; REYHANLIOĞLU, H.; EZER, M.; BALTAŞ H. Elemental Compositions of Some Cosmetic Products Marketed in Turkey. **Fresenius Environmental Bulletin**, v.25, p. 1068-1077, 2016.

SUNDA, W. G.; HUNTSMAN, S. A. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems. **Science of the Total Environment**, v. 219, p. 165-181, 1998.

TANNER, S. D.; BARANOV, V. I.; BANDURA, D. R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. **Spectrochimica Acta Part B**, v.57, p.1361-1452, 2002.

TARIGH, G. D.; SHEMIRANI, F. Magnetic Multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposite as an Adsorbent for Preconcentration and Determination of Lead (II) and Manganese (II) in Various Matrices. **Talanta**, v.115, p.744-750, 2013.

THOMAS, R. A Beginner's Guide to ICP-MS. **Spectroscopy**, v.16, p.38-42, 2001.

TREVIZAN, L. C.; DONATI, G. L.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Microwave-Assisted Procedures for Sample Preparation: Recent Developments. In: ARRUDA, M. A. Z. **Trends in Sample Preparation**. Nova Science Publishers: New York, 2007. p.29-52.

ULLAH, H.; NOREEN, S.; FOZIA; REHMAN, A.; WASEEM, A.; ZUBAIR, S.; ADNAN, M.; AHMAD, I. Comparative Study of Heavy Metals Content in Cosmetic Products of Different Countries Marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Arabian Journal of Chemistry**, (*in press*), 2013.

WANG, C. C.; MASI, A. N.; FERNÁNDEZ, L. On-line Micellar-Enhanced Spectrofluorimetric Determination of Rhodamine Dye in Cosmetics. **Talanta**, v.75, n.1, p.135-140, 2008.

WITKOWSKI, J. A.; PARISH, L. C. You've Come a Long Way Baby: A History of Cosmetic Lead Toxicity. **Clinics in Dermatology**, v.19, p.367-370, 2001.