

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Elementos
Traço em Sombra para Área dos Olhos e Batom**


Mestranda: Vera Lucia Atz

Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química

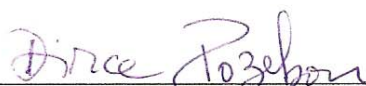
Porto Alegre, outubro de 2008.

O trabalho descrito nesta dissertação foi realizado pelo autor, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon, entre julho de 2006 e setembro de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.



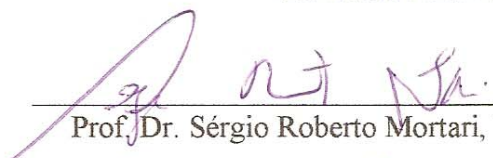
Vera Lucia Atz

A presente dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS.




Orientadora Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon

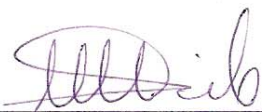
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Sérgio Roberto Mortari, UNIFRA



Prof^a. Dr^a. Maria Teresa R. Rodriguez, IB-UFRGS



Prof^a. Dr^a. Márcia Messias da Silva, IQ-UFRGS

*Com carinho,
ao Frederico, Teo, Pedro e João*

AGRADECIMENTOS

A Prof^ª.Dirce Pozebon pela orientação, comentários, correções pertinentes ao texto, e principalmente pelo estímulo e paciência com os prazos muitas vezes vencidos.

Ao centro de Ecologia /UFRGS, por me proporcionar o uso de seus equipamentos, estrutura dos laboratórios e tubos de grafite para as análises, sem qualquer restrição.

Ao Programa de Pós-graduação em Química, aos professores e todos os colegas com quem convivi ao longo destes dois anos.

A diretora do Centro de Ecologia, Prof^ª. Catarina Pedroso, pela liberação de carga horária para que eu pudesse concluir este trabalho.

A coordenadora técnica do Centro de Ecologia, Prof^ª. Maria Teresa Rodriguez, pelo apoio e por me disponibilizar todos os equipamentos do Centro de Ecologia.

A bolsista Monique Rodrigues que me possibilitou o afastamento do trabalho para escrever esta dissertação, assumindo com muita responsabilidade o Laboratório de Absorção Atômica do centro de Ecologia, e também pela sua amizade.

Aos colegas do Centro de Ecologia, em especial a Sônia Madalosso e Volmar Garcez de Moraes, pela ajuda em muitas situações no decorrer deste trabalho.

A bolsista Greice de O. Hainzenreder pela sua dedicação e ajuda na fase inicial deste trabalho.

Aos colegas do laboratório, Fabrina R. S. Bentlin, Fernanda Deppoi e Marcus Vinicius B. de Fraga, pela ajuda em várias situações, principalmente com o instrumento de ICP OES.

Ao meu marido Frederico e meus filhos Teo, Pedro e João pela paciência e compreensão com minha ausência, muitas vezes e também pela assessoria constante no campo da informática.

Aos Prof^{es}. Yeda e Tuiskon Dick (*In memoriam*), meus sogros, pelo carinho e estímulo.

A minha mãe Hilda Anna Atz que, na sua simplicidade, me ensinou a importância de seguir meus objetivos, e ao meu pai Paulo Fernando Atz (*In memoriam*), pelo exemplo de honestidade.

SUMÁRIO

	Pg.
Declaração de Autoria.....	<i>ii</i>
Agradecimentos.....	<i>vi</i>
Sumário.....	<i>v</i>
Lista de Figuras.....	<i>vii</i>
Lista Tabelas.....	<i>x</i>
Lista de Abreviaturas.....	<i>xii</i>
Resumo.....	<i>xiv</i>
Abstract.....	<i>xv</i>
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. HISTÓRICO.	01
1.2. FEITOS DOS RESÍDUOS DE METAIS E METALÓIDES DOS COSMÉTICOS SOBRE A PELE.....	01
1.3. COMPOSIÇÃO DOS COSMÉTICOS.....	03
1.4. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA PARA PRODUTOS COSMÉTICOS.	04
1.5. METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE COSMÉTICOS.	05
1.5.1. Decomposição assistida por microondas.....	08
1.6. TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM COSMÉTICOS.....	09
1.7. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	14
3.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	14
3.2. MATERIAIS E REAGENTES.....	18
3.3. AMOSTRAS.....	20
3.4. DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS.....	21
3.5. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA E ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26

	Pg.
4.1. ELEMENTOS MAJORITARIOS EM SOMBRA PARA ÁREA DOS OLHOS E BATOM.....	26
4.2. ELEMENTOS TRAÇO.....	30
4.2.1. Otimização das temperaturas de pirólise e atomização.....	30
4.3. PARÂMETROS DE MÉRITO E VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	40
4.3.1. Parâmetros de Mérito.....	40
4.3.2. Validação da Metodologia Analítica.....	41
4.4. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO EM SOMBRA E BATOM.....	44
5. CONCLUSÕES.....	52
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
7. ANEXO I: Curvas de temperatura de pirólise dos elementos em solução analítica, na presença dos diferentes modificadores químicos.....	58

LISTA DE FIGURAS

	Pg.
Figura 1. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em protetor solar. (a) monocristais de TiO ₂ , agulhas tetragonais de 45 x 10 nm revestidas com sílica (SiO ₂) e (b) ZnO.....	06
Figura 2. (a) Sistema de análise por injeção de fluxo, FIAS100; (b) Separador gás/líquido...	16
Figura 3. Esquema do sistema de geração de vapor frio de mercúrio (FIAS 100).....	16
Figura 4. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de As. Pirólise: solução analítica contendo 20 ng mL ⁻¹ de As e sombra de cor grafite digerida e adicionada de 0,4 ng de As, em presença de 5 µg de Pd, 5 µg de Rh, 5 µg de Pd e 3µg de Mg(NO ₃) ₂ e amostra na ausência modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 20 ng mL ⁻¹ de As e sombra de cor grafite adicionada de 0,4 ng de As, ambas em presença de 5 µg de Pd.....	32
Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de As. Pirólise: solução analítica contendo 20 ng mL ⁻¹ de As e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,4 ng de As, em presença de 5 µg de Pd, 5 µg de Rh, 5 µg de Pd + 3µg de Mg(NO ₃) ₂ , e amostra na ausência modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 20 ng mL ⁻¹ de As e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,4 ng de As, ambos em presença de 5 µg de.....	33
Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cd. Pirólise: solução analítica contendo 2 ng L ⁻¹ de Cd e sombra de cor rosa digerida e adicionada de 40 pg de Cd, em presença de 50 µg de NH ₄ H ₂ PO ₄ + 3 µg de Mg(NO ₃) ₂ , 50 µg de NH ₄ H ₂ PO ₄ + 5 µg de Pd, e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 2 ng mL ⁻¹ de Cd e sombra de cor rosa digerida e adicionada de 40 pg de Cd, ambas em presença de 50 µg de NH ₄ H ₂ PO ₄ + 3 µg de Mg(NO ₃) ₂	33
Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cd. Pirólise: solução analítica contendo 2 ng mL ⁻¹ de Cd e batom de cor salmão digerido e adicionado de 40 pg de Cd, em presença de 50 µg de NH ₄ H ₂ PO ₄ + 3 µg de Mg(NO ₃) ₂ , 50 µg de NH ₄ H ₂ PO ₄ + 5 µg de Pd, e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 2 ng mL ⁻¹ de Cd e batom de cor salmão digerido e adicionado de 40 pg de Cd, ambos em presença de 50 µg de NH ₄ H ₂ PO ₄ + 3 µg de Mg(NO ₃) ₂	34
Figura 8. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Pb. Pirólise: solução analítica contendo 20 ng mL ⁻¹ de Pb, sombra de cor rosa digerida e adicionada de 0,2 ng de Pb, em presença de 5 µg de Pd + 3 µg de Mg(NO ₃) ₂ , sombra de cor rosa digerida e adicionada de	

0,3 ng de Pb em presença de 50 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 3 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e 5 μg de Pd e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 20 ng L^{-1} de Pb e sombra rosa digerida e adicionada de 0,2 ng de Pb, ambas em presença 5 μg de Pd + 3 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$34

Figura 9. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Pb. Pirólise: solução analítica contendo 20 ng mL^{-1} de Pb, batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,2 ng de Pb, em presença de 5 μg de Pd + 3 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,3 ng de Pb em presença de 50 μg de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 3 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e 5 μg de Pd, e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 20 ng mL^{-1} de Pb e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,2 ng de Pb, ambos em presença 5 μg de Pd + 3 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$35

Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Co. Pirólise: solução analítica contendo 30 ng mL^{-1} de Co e sombra de cor preta digerida e adicionada de 0,6 ng de Co, em presença de 15 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 30 ng mL^{-1} de Co e sombra de cor preta digerida e adicionada de 0,6 ng de Co, ambas em presença de 15 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$35

Figura 11. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Co. Pirólise: solução analítica contendo 30 ng mL^{-1} de Co e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,6 ng de Co, em presença de 15 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 30 ng mL^{-1} de Co e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,6 ng de Co, ambos em presença de 15 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$36

Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cr. Pirólise: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cr e sombra cor rosa digerida em presença de 15 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e amostra na ausência modificador químico. Atomização: solução analítica contendo de 25 ng mL^{-1} de Cr e amostra de sombra cor rosa digerida, ambas em presença de 15 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$36

Figura 13. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cr. Pirólise: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cr e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,4 ng de Cr, em presença de 15 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e amostra na ausência modificador químico. Atomização: solução analítica contendo de 25 ng mL^{-1} de Cr e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,4 ng de Cr, ambos em presença de 15 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$37

- Figura 14.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cu. Pirólise: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cu e sombra de cor azul anil digerida e adicionada de $0,4 \text{ ng}$ de Cu, em presença de $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd, $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd + $3 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cu e sombra de cor azul anil digerida e adicionada de $0,4 \text{ ng}$ de Cu, ambas na ausência de modificador químico.37
- Figura 15.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cu. Pirólise: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cu e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,4 \text{ ng}$ de Cu, em presença de $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd, $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd + $3 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cu e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,4 \text{ ng}$ de Cu, ambos na ausência de modificador químico.38
- Figura 16.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Ni. Pirólise: solução analítica contendo 50 ng mL^{-1} de Ni e sombra rosa digerida, ambas na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo de 50 ng mL^{-1} de Ni e sombra de cor rosa, ambas na ausência de modificador químico.38
- Figura 17.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Ni. Pirólise: solução analítica contendo 50 ng mL^{-1} de Ni e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,2 \text{ ng}$ de Ni, ambos na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo de 50 ng mL^{-1} de Ni e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,2 \text{ ng}$ de Ni, ambos na ausência de modificador químico.39

LISTA DE TABELAS

	Pg.
Tabela I. Concentrações de metais e metalóides em alguns cosméticos citados em trabalhos publicados.....	08
Tabela II. Parâmetros instrumentais usados nas determinações por ICP OES.	15
Tabela III. Programa do sistema de análise por injeção de fluxo, FIAS 100.....	17
Tabela IV. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação dos elementos por GF AAS.	18
Tabela V. Programa de aquecimento do forno de grafite.	18
Tabela VI. Amostras de sombra para a área dos olhos e batom analisados.	20
Tabela VII. Testes de adaptação à metodologia EPA 3052, para decomposição das amostras de batom e sombra para área dos olhos.....	21
Tabela VIII. Programa de aquecimento do forno de microondas utilizado para decompor sombra utilizada para a área dos olhos.	22
Tabela IX A. Programa inicial de aquecimento do forno de microondas, utilizado para a decomposição de batom (veja a Tabela VIII B).	23
Tabela IX B. Programa adicional de aquecimento do forno de microondas, continuação do programa mostrado na Tabela VIII (A).	23
Tabela X. Concentrações, % (m/m), dos elementos majoritários determinados em sombras de diferentes cores para a área dos olhos.	28
Tabela XI. Concentrações, % (m/m), dos elementos majoritários em batons de diferentes cores.	29
Tabela XII. Temperaturas de pirólise e atomização e modificadores químicos escolhidos para a determinação dos elementos em sombra e batom, por GF AAS.....	39
Tabela XIII. Parâmetros de mérito do método desenvolvido para a determinação dos elementos por GF AAS, em sombra e batom; LD: limite de detecção, LQ: limite de quantificação, m_0 : massa característica e R^2 : coeficiente de correlação linear das curvas de calibração.	41
Tabela XIV. Precisão intra-corrída e inter-corrída (expressas como DPR - desvio padrão relativo) e exatidão dos resultados, para os elementos determinados em sombra para área dos olhos. Foram adicionadas diferentes quantidades de cada analíto à amostra, em triplicata, de forma a se obter concentrações consideradas baixas, médias e altas, de acordo com a	

	Pg.
Resolução RE n ° 899 da ANVISA.Os valores mostrados são as médias das 3 determinações.....	42
Tabela XV. Precisão intra-corrída e inter-corrída (expressas como DPR - desvio padrão relativo) e exatidão dos resultados, para os elementos determinados em batom. Foram adicionadas diferentes quantidades de cada analito à amostra, em triplicata, de forma a se obter concentrações consideradas baixas, médias e altas, de acordo com a Resolução RE n ° 899 da ANVISA. Os valores mostrados são as médias das 3 determinação.....	43
Tabela XVI. Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos traço nas amostras de sombra para a área dos olhos, determinadas mediante as diferentes técnicas. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3).	47
Tabela XVII. Valores de t calculados para o nível de significância de 95%, a partir das concentrações de elementos traço nas amostras de sombra para a área dos olhos, determinadas por ICP OES e GF AAS (Tabela XV); $t_{\text{crítico}} = 2,78$ e $t_e = t$ calculado.....	48
Tabela XVIII. Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos traço nas amostras de batom, determinadas mediante as diferentes técnicas. As incertezas são os desvios padrão de três determinações (n = 3).	49
Tabela XIX. Valores de t calculados para o nível de significância de 95%, a partir das concentrações de elementos traço nas amostras de batom, determinadas mediante as técnicas de ICP OES e GF AAS (Tabela XVII); $t_{\text{crítico}} = 2,78$ e $t_e = t$ calculado.	50
Tabela XX. Concentrações dos elementos encontradas nas amostras de sombra para área dos olhos e comparação com os citados por Sainio <i>et al.</i> ⁴	51
Tabela XXI. Concentrações dos elementos encontrados nas amostras de batom e comparação com os citados por Nnorom <i>et al.</i> ¹⁵	52

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS - espectrometria de absorção atômica (do inglês, *atomic absorption spectrometry*)
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CV AAS - espectrometria de absorção atômica com vapor frio (do inglês, *cold vapor atomic absorption spectrometry*)
- CMD - concentração média determinada
- DP - desvio padrão
- DPR - desvio padrão relativo
- DS-GF AAS - espectrometria de absorção atômica com amostragem de sólidos em forno de grafite (do inglês, *direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry*)
- EDL - lâmpada de descarga sem eletrodo (do inglês, *electrode discharge lamp*)
- EPA - Agência de Proteção Ambiental (do inglês, *Environmental Protection Agency*)
- ET AAS - espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, *electrothermal atomic absorption spectrometry*)
- ETV ICP MS - espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado-vaporização eletrotérmica (do inglês, *electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*)
- FAAS - espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*)
- FDA - Administração de Drogas e Alimentos (do inglês, *Food and Drugs Administration*)
- GF AAS - espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*)
- HCL - lâmpada de cátodo oco (do inglês, *hollow cathode lamp*)
- ICP-MS - espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*)
- ICP OES - espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)
- LD - limite de detecção
- LQ - limite de quantificação
- PFA - *perfluoroalkoxy*
- rpm - rotações por minuto

SEM - microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *scanning electron microscopy*)

SIMAA - espectrômetro de absorção atômica multielementar simultâneo (do inglês, *Simultaneous Multielement Atomic Absorption Spectrometer*)

TEM - microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy*)

XRD - espectrometria de difração de raios X (do inglês, *X-ray diffraction spectrometry*)

RESUMO

No presente estudo foi desenvolvida metodologia analítica para determinações de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Hg) em sombra para área dos olhos e batom. As amostras de sombra e batom foram decompostas seguindo-se a metodologia recomendada pela EPA (*Environmental Protection Agency*) 3052, com alguma modificação, dependendo da matriz da sombra e batom analisados. Para melhor caracterizar essas matrizes, os elementos majoritários presentes foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) ou espectrometria de emissão atômica (EEA). A metodologia para a determinação dos elementos traço foi desenvolvida mediante utilização da GF AAS, com exceção do Hg; este elemento foi determinado por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS). O uso de diferentes modificadores químicos e temperaturas de pirólise e atomização foram avaliados mediante utilização da GF AAS. A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi também utilizada, para a validação da metodologia, mediante comparação das concentrações dos elementos determinadas por ambas às técnicas de medição. Foi feita análise estatística das concentrações determinadas e, de acordo com o teste *t* (*t* de *student*), os resultados obtidos mediante as duas técnicas de medição foram iguais a um nível de confiança de 95%. As poucas diferenças encontradas foram atribuídas à interferência da matriz, principalmente nas determinações por ICP OES (altas concentrações de elementos majoritários tais como Al, Fe, Mg e Ti foram encontradas nas amostras). Além disso, foram feitos testes de recuperação, seguindo a Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), e as recuperações obtidas estavam dentro do intervalo recomendado. Os limites de detecção de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb (por GF AAS) e Hg (por CV AAS) são 0,32; 0,025; 0,16; 0,10; 0,025; 0,12; 0,035 e 0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado para a análise de sombra para a área dos olhos e batom de diferentes marcas e cores.

ABSTRACT

A method for trace elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Hg) determination in eye shadow and lipstick was developed in the present study. The eye shadow and lipstick samples were decomposed following a method given by the EPA (Environmental Protection Agency) 3052, with some modification, depending on the matrix of the lipstick and eye shadow analyzed. In order to better characterize the eye shadow and lipstick matrices, major elements were measured by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) or atomic emission spectrometry (AES). The method for trace elements determination was developed by using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS), with the exception of Hg; this element was measured by cold vapor atomic absorption spectrometry (CV AAS). Several chemical modifiers and pyrolysis and atomization temperatures were investigated by using GF AAS. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) was also used for method validation, whereas the trace elements concentrations found in the samples by using GF AAS and ICP OES were compared. The data were analyzed by using the t (student) test and it was observed that most trace elements concentrations measured by both techniques were not different at 95% confidence level. It was supposed that the few differences found were due to matrix interference, mainly in ICP OES (high concentrations of major elements such as Al, Fe, Mg and Ti were found in the samples). In addition, recovery tests were performed following the *Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brazil*, whereas the recoveries were in the recommended range. The detection limits of As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb (using GF AAS) and Hg (using CV AAS) are 0.32, 0.025, 0.16, 0.10, 0.025, 0.12, 0.035 and 0.10 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The developed method was used for analyzing eye shadow and lipstick of different colors and brands.

1. INTRODUÇÃO

1.1. HISTÓRICO

O hábito de pintar o rosto vem da pré-história. Consta em registros históricos que o homem de Neandertal pintava sua face de vermelho, marrom e amarelo, com substâncias à base da argila, lama e As.¹ A máscara para os cílios, um dos mais antigos preparados, era usada ainda nos tempos bíblicos. O uso de cosméticos pode ser reportado aos antigos povos egípcios, gregos e romanos. Os egípcios pintavam os olhos para evitar a contemplação direta do deus Sol, usando para isto gordura animal, cera de abelha, mel e leite no preparo de cremes.² O pó facial surgiu na Grécia antiga e possuía grande quantidade de Pb em sua composição, devido à presença de um pigmento branco à base de carbonato de chumbo. O pigmento que dava cor ao *rouge* era extraído do cinabre (sulfato de mercúrio), um composto mineral vermelho. O *rouge* era também usado como batom, sendo parcialmente ingerido. Tanto o Pb quanto o Hg causavam envenenamento e morte.³ Os romanos usavam perfumes à base de óleo em seus corpos, banhos e fontes.¹ O século XX inaugura a era da indústria dos cosméticos e em 1921, pela primeira vez, o batom é embalado num tubo e vendido sob a forma de cartucho.²

Desde o Egito antigo aos dias atuais o uso de produtos de beleza faz parte de todas as classes sociais. Os produtos para a maquiagem são responsáveis por cerca de 20% do mercado mundial de produtos de beleza.

Os Estados Unidos é o maior mercado, mas a França é o maior exportador de produtos cosméticos. Atualmente, esta realidade está se modificando, com o crescimento de um mercado que se desloca para a América do Sul, Leste Europeu e Ásia, especialmente a China.¹

1.2. EFEITOS DOS RESÍDUOS DE METAIS E METALÓIDES DOS COSMÉTICOS SOBRE A PELE

Apesar de todo o investimento em estudos para aperfeiçoar as fórmulas dos produtos cosméticos, a maioria das pessoas ainda usa produtos com total desconhecimento da composição real destes, da pureza dos componentes presentes e dos possíveis efeitos nocivos. Considerando a região dos olhos, conhecidamente a mais sensível (pele fina) do rosto, os eczemas de pálpebra são comuns.⁴ As sombras para a área dos olhos, em especial, tem seu atrativo na combinação das cores. As cores são conseqüências do uso de corantes e pigmentos inorgânicos, sendo os pigmentos inorgânicos geralmente óxidos de metais. Pigmentos como

óxido de ferro, dióxido de titânio, pó de cobre, óxido ou hidrato de cromo, entre outros, são usados em sombras.⁵

Os pigmentos inorgânicos usados na formulação de cosméticos podem arrastar como impurezas elementos tóxicos como As, Ni, Pb, entre outros. Esses elementos tóxicos e seus compostos quando solúveis em água podem ser parcialmente absorvidos pela pele, principalmente se o cosmético é formulado sob forma pastosa ou líquida.⁴

Certos elementos (entre eles estão o Hg e Pb) prejudicam o metabolismo animal, principalmente pelo bloqueio de grupos tióis de enzimas, sendo considerados muito tóxicos. A sua eliminação pelo organismo humano é difícil, fazendo com que sejam bioacumulados. A introdução deles no organismo pode ocorrer por inalação, ingestão ou absorção pela pele.⁶

No caso do Pb, a toxicidade decorrente dos altos níveis de exposição ao elemento já é bem conhecida: danos ao sistema renal e nervoso central, perda de memória, entre outros.⁶ Chumbo e Cd juntos são considerados altamente nocivos, o que tem despertado muita atenção.^{4,6} O Ni é, comprovadamente, um elemento causador de dermatites de contato. Há cerca de 18 anos, segundo Sainio *et al.*,⁴ foi descrito o primeiro caso de alergia ao Ni, decorrente do uso de sombra para a área dos olhos. Concentrações em torno de 1 ppm (partes por milhão) de Ni podem causar pré-disposição alérgica em pessoas com sensibilidade ao metal. Desde então, é recomendado que impurezas de Ni em produtos cosméticos devam ser inferiores a 5 ppm.⁴ Uma vez que o Co existe como impureza nos compostos de Ni,⁴ são comuns as alergias ao Ni e ao Co acontecerem juntas. Os pigmentos à base de óxidos de ferro são muito usados em cosméticos e, segundo Ketel *et al.*⁷ o Ni ocorre como impureza do óxido de ferro, em concentrações que podem variar de 1,9 a 250 ppm.

O Hg é um elemento tóxico e mesmo em baixas doses tem efeito danoso sobre sistema nervoso central, sistema renal, reprodutivo, imunológico e cardiovascular e também sobre a atividade motora. O Hg também pode estar presente como contaminante nos cosméticos, dependendo da pureza da matéria-prima empregada. Segundo Sainio *et al.*,⁸ concentrações de Hg variando de 20 e 30 ppb (partes por bilhão) foram detectadas em máscara para os cílios, provavelmente originados do timerosol, usado como conservante do produto.

Para produzir efeitos deletérios ao organismo humano não são necessárias altas doses destes elementos tóxicos, e muitos casos que resultam em envenenamento são consequência da exposição crônica a pequenas quantidades desses.⁶ O consumo de cosméticos se caracteriza pela aplicação do produto diariamente sobre a pele, que na presença de certos elementos traço,

leva à exposição crônica, podendo causar danos a saúde. Devido a isto, a identificação e quantificação destes elementos merece atenção especial.

1.3. COMPOSIÇÃO DOS COSMÉTICOS

A sombra para área dos olhos pode ser encontrada em pó compacto, creme anidro, emulsão, bastão e lápis. Como componentes básicos da sombra em pó, temos talco/caulim, pigmentos e aglutinantes. Os pigmentos inorgânicos mais frequentemente usados em sombras são geralmente óxidos de metais que conferem cores básicas as mesmas; o óxido de ferro preto e negro de carbono para sombra preta, azul ultramarino (sulfosilicato de sódio e alumínio) e azul da Prússia (ferrocianeto de potássio) para sombra azul, óxido de cromo para sombra verde, óxido de ferro marrom para sombra marrom, óxido de ferro amarelo para sombra amarela e carmine para sombra vermelha. Este é um corante natural, proveniente da fêmea do inseto cochonilha. Outras cores são também obtidas mediante mistura dos componentes acima. Para produzir sombras de tons mais leves ou pastéis, dióxido de titânio ou óxido de zinco são empregados. Outros pigmentos são usados, tais como pós de Cu, Al e Ag, mica e extrato de escamas de peixes (este dá tom perolado).⁵ Os óxidos metálicos além de colorir funcionam também como carga nas formulações das sombras em pó compacto. Os aglutinantes mais comuns são os estearatos de magnésio e zinco.

O batom é uma haste extrudada de corante, disperso em uma mistura de óleos, ceras (geralmente cera de carnaúba) e outras gorduras. Conservante e perfume são também usualmente adicionados à formulação do batom. Os mesmos pigmentos inorgânicos usados nas sombras são também empregados nas formulações de batom. Também podem ser usados corantes, entre estes os bromoácidos (eosina ácida), que mudam da cor laranja (a pH 4) para a cor vermelho-púrpura após neutralização pelo tecido do lábio. Os batons que não mancham o lábio são, normalmente, formulados com pigmentos inorgânicos, dióxido de titânio e vernizes metálicos (corantes insolúveis precipitados) ou vernizes em um substrato metálico tal como a alumina.⁵ Os batons podem ser pigmentados (acabamento mate), gelados (brilho perolado) ou transparentes (brilhantes).⁵ A combinação e quantidade dos componentes vão depender da aparência, cobertura e durabilidade (fixação) desejada para o batom.

Vale salientar que os corantes e pigmentos inorgânicos nem sempre possuem a pureza desejada contendo elementos tóxicos tais como Ni, Cr, Cd, Pb, As e Hg como impurezas.

1.4. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA PARA PRODUTOS COSMÉTICOS

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), Resolução N° 79/2000 e com base na Lei 6360/1976,⁹ os componentes usados nas formulações de cosméticos para área dos olhos e lábios devem seguir especificações de identidade e pureza, estabelecidas por organismos internacionais. Os corantes inorgânicos são permitidos desde que sejam insolúveis em água. Para os corantes orgânicos, os limites máximos para impurezas de metais são: Ba solúvel em HCl 0,001 mol L⁻¹ (expresso como BaCl₂), 500 ppm; As expresso em As₂O₃, 3 ppm; Pb, 20 ppm, enquanto que outros metais podem somar até 100 ppm. As lacas e os sais de substâncias usadas como corantes são permitidos desde que não contenham outras substâncias proibidas. As lacas de Ba, Sr e Zr, sais e pigmentos destes são permitidos desde que sejam insolúveis. Em conservantes usados nos cosméticos para área dos olhos e lábios, tais como timerosol e fenilmercuriais, a concentração de Hg deve ser inferior a 70 ppm.

As normas americanas (do FDA - *Food and Drugs Administration*)¹⁰ determinam que toda coloração usada em cosméticos para a área dos olhos e lábios deve ter origem em pigmentos inorgânicos ou corantes naturais. Os pigmentos devem ser purificados e insolúveis em água. Segundo estas normas americanas, os aditivos para coloração dividem-se em duas categorias principais: os aditivos sujeitos à certificação (cores derivadas primariamente do petróleo ou obtidas sinteticamente a partir de compostos orgânicos) e aqueles isentos de certificação (cores obtidas de fontes minerais, plantas ou animais).

Os batons (sem proteção solar) e sombras para área dos olhos são indicados como produtos de grau 1, pela ANVISA,⁹ no que tange aos riscos a saúde. Nos rótulos destes produtos não é obrigado constar indicações específicas, comprovação de segurança e eficácia, informações de cuidados, modo e restrições de uso. O batom com protetor solar é indicado como produto de grau 2, devendo constar no seu rótulo as especificações citadas acima.

É importante salientar que não existe legislação específica quanto a resíduos de elementos tóxicos tais como As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Hg em sombra e batom. Não existe legislação no Brasil e tampouco no exterior.

1.5. METODOLOGIA PARA ANÁLISE DE COSMÉTICOS

Apesar da crescente produção e consumo de cosméticos, pouco existe sobre controle de qualidade do produto acabado no que se refere ao resíduo de elementos tóxicos, e poucos trabalhos de pesquisa são encontrados sobre cosméticos faciais. Assim sendo, no presente item

são discutidas metodologias para análise de cosméticos em geral, considerando-se também aplicações em pigmentos, por serem estes os principais responsáveis pelos resíduos de elementos tóxicos encontrados em sombra e batom.

Diferentes técnicas estão hoje disponíveis para o controle de qualidade de produtos cosméticos e as matérias primas utilizadas para a produção dos mesmos. Contudo, devido à complexidade das matrizes envolvidas, o desenvolvimento e validação de metodologias de análise específicas são fundamentais.

Sainio *et al.*⁴ relatam um método de análise utilizado para a determinação de Pb, Co, Ni, Cr e As em sombra para área dos olhos, por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS). Foi feita digestão ácida da amostra mediante adição de mistura HNO₃/HCl (1:1), com aquecimento lento em banho de areia e evaporação do ácido até quase à secura. Após resfriamento, foi feita nova adição da mistura ácida, seguida de aquecimento, até cessar a liberação de fumos ácidos. Os compostos inorgânicos foram em seguida solubilizados com HNO₃ em banho ultra-som. As concentrações de Pb, Co, Ni, Cr e As nas diferentes amostras analisadas variaram dependendo do elemento e da cor da sombra (Tabela I).

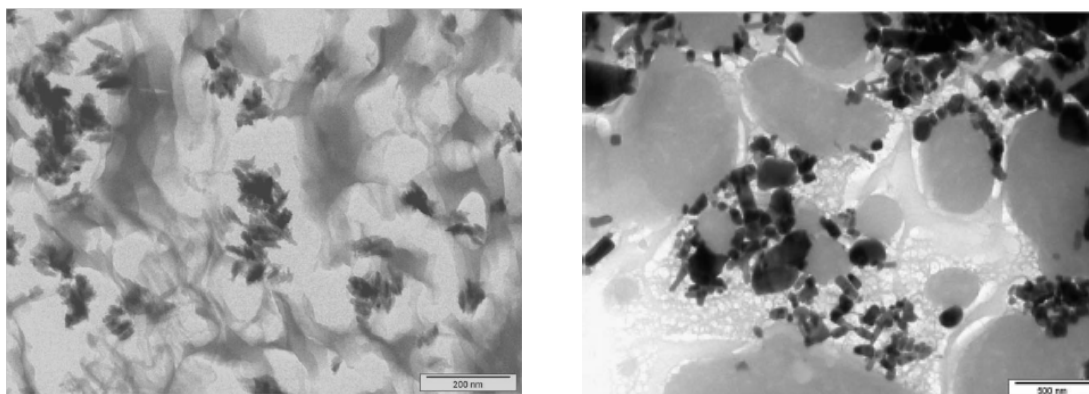
Sainio *et al.*⁸ determinaram Hg em máscara para os cílios, usando CV AAS. Concentrações entre 20 e 30 ppb (partes por bilhão) de Hg foram encontradas, provavelmente, por causa do timerosol usado como conservante na máscara.

Ketel *et al.*⁷ mostraram que o Ni pode ser determinado em pigmento à base de óxido de ferro marrom, através da dissolução do pigmento com HCl 15% (v/v) a 140 °C por 2,5 horas. As concentrações de Ni determinadas por ET AAS estavam entre 1,9 e 250 µg g⁻¹.

Yamada *et al.*¹¹ determinaram diversos elementos por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), em cosméticos de cor vermelha encontrados em escavações de cemitérios no Japão. Para isto, as amostras foram decompostas com HNO₃ e HClO₄ em copo aberto e aquecimento convencional a 100°C. A solução obtida da amostra foi filtrada, com posterior determinação das concentrações de Mg, Al, Si, P, S, Ca e Fe, presentes como elementos majoritários (em %), Hg com concentrações em mg g⁻¹ e Mn, Se, Cu, Zn, Cd e Ba em µg g⁻¹.

Gamer *et al.*¹² estudaram a absorção *in vitro* de micro partículas de ZnO e TiO₂ presentes em protetor solar, usando pele de porco e “*tape stripping*”. Após determinado tempo de exposição, foram avaliadas as concentrações de Zn e Ti no fluido inicial e no *tape strips*. A

pele de porco foi utilizada por ter a estrutura muito similar àquela dos seres humanos. Para a determinação de Zn e Ti as amostras foram decompostas mediante adição de mistura de ácidos em copos de quartzo e submetidas a aquecimento em um sistema de digestão automático. Nas soluções obtidas, Zn e Ti foram determinados por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), ICP OES ou espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), dependendo da concentração dos metais nas amostras. Para estudar a absorção de nanopartículas de ZnO e TiO₂ pela pele de porco, foi usado microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e varredura (SEM). Através do estudo foi concluído que não havia absorção de Zn ou Ti, tampouco de nanopartículas de seus óxidos, pela pele de porco. Na Figura 1 são mostradas imagens obtidas por microscopia eletrônica, onde os cristais escuros indicam em (a) o TiO₂ e em (b) o ZnO em protetor solar.



(a)

(b)

Figura 1. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em protetor solar. (a) monocristais de TiO₂, agulhas tetragonais de 45 x 10 nm revestidas com sílica (SiO₂) e (b) ZnO.¹⁴

Welcomme *et al.*¹³ investigaram pigmentos brancos (hidrocerussite, 2PbCO₃ e cerussite, PbCO₃) usados como maquiagem durante o período Greco-Romano. As técnicas usadas para identificação dos pigmentos foram SEM/EDX e difração de raios X (XRD).

Goltz *et al.*¹⁴ identificaram pigmentos escuros em objetos culturais, empregando microanálise, através de esfregaço do objeto com uma espécie de cotonete de algodão, usado como amostrador. Após, os pigmentos foram extraídos do algodão com 500 µL de HNO₃ concentrado em um copo de 2 mL de poliestireno. Os metais e metalóides nos pigmentos

escuros (vermelho e azul) foram determinados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, com introdução de amostra por vaporização eletrotérmica (ETV ICP MS), enquanto que a espectrometria Raman foi empregada para a identificação de um pigmento vermelho escuro (Pb_3O_4). Os elementos determinados foram Pb, Cr, Cu, Ba, Fe, Zn, Ti e As.

No procedimento descrito por Nnorom *et al.*¹⁵, amostras de batom e rímel foram decompostas mediante adição de HNO_3 em copo aberto e aquecimento convencional quase até à secura do ácido, seguido de adição de $HClO_4$ a frio e posterior aquecimento até liberação de fumos brancos. Após dissolução do resíduo com HNO_3 1 mol L^{-1} e filtração da solução obtida, foram determinadas as concentrações de Pb, Cd, Cr, Ni, Zn e Fe por FAAS, mostradas na Tabela I.

Bocca *et al.*¹⁶ avaliaram as concentrações de 13 elementos (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ir, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh e V) em cremes para o corpo disponíveis comercialmente na Itália, usando irradiação por microondas para decompor as amostras; 1g de amostra (creme *in natura*) foram pesados em vaso de teflon, com subsequente adição de 5 mL de HNO_3 e 1 mL de HF. Após decomposição, as soluções das amostras foram transferidas quantitativamente para frascos graduados e o volume aferido a 30 mL. Os elementos acima citados foram quantificados por ICP MS, mediante utilização de espectrômetro de alta resolução. De acordo com a Tabela I, concentrações relativamente altas de Ni, concentrações médias de Co, Cr e Cu e concentrações mais baixas de Cd, Pb, V, Ir, Mn, Pd, Pt e Rh foram encontradas. O Hg não foi detectado nas amostras analisadas.

Conforme o Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos da ANVISA,¹⁷ a metodologia recomendada para determinação Al e Zr em complexos de hidroxicloreto de alumínio e zircônio e em anti transpirantes é a FAAS. Para isto, a amostra é decomposta com HNO_3 sob aquecimento por 5 min e após a filtração da mesma o Al e Zr são determinados por FAAS.

Tabela I. Concentrações de metais e metalóides em alguns cosméticos citados em trabalhos publicados.

	Sainio <i>et al</i> ⁴ Sombra, $\mu\text{g g}^{-1}$	Sainio <i>et al</i> ⁸ Rímel, $\mu\text{g L}^{-1}$	Ketel <i>et al</i> ⁷ Óx. de ferro, $\mu\text{g g}^{-1}$	Nnorom <i>et al</i> ¹⁵ Batom, $\mu\text{g g}^{-1}$	Nnorom <i>et al</i> ¹⁵ Rímel, $\mu\text{g g}^{-1}$	Bocca <i>et al</i> ¹⁶ Creme para o corpo, ng g^{-1}
As	< 0,25 - 2,3	-	-	-	-	-
Cd	- 2,0 - 41	-	-	0,50 - 2,40 -	0,50 - 1,10 -	< 5 222 (máx.)
Co						
Cr	3,0 - 50 2370 - 5470	-	-	20,5 - 58,8 -	25,8 - 64,3 -	303 (máx.) -
Cu	-	-	-	-	-	51,3
Hg	-	20 - 30	-	-	-	nd
Fe	-	-	-	92,2 - 632	17,1 - 288	-
Mn	-	-	-	-	-	59,9
Ni	5,0 - 49	-	1,9 - 250	7,00 - 22,8	4,9 - 25,0	17,5 - 153
Pb	0,5 - 16,8	-	-	28,7 - 252	66,0 - 187	< 5
Zn	-	-	-	42,3 - 175	-	-
V	-	-	-	-	-	< 5

Nos procedimentos de decomposição da amostra anteriormente descritos, existe a possibilidade de contaminação e perdas de elementos voláteis (principalmente Hg e As), por serem a maioria deles processados em sistema aberto. Além disso, pode não haver decomposição total da amostra, impossibilitando a determinação quantitativa de alguns elementos, dependendo da técnica. Sendo assim, existe a necessidade de desenvolver e validar metodologias de preparação das amostras de batom e sombra para área dos olhos, que viabilizem a determinação de um grande número de elementos, principalmente os voláteis e presentes em baixa concentração. No presente trabalho, foi utilizado sistema fechado com aquecimento assistido por microondas, baseado na metodologia EPA 3052.

1.5.1. Decomposição assistida por microondas.

A decomposição assistida por microondas vem sendo largamente utilizada desde o final dos anos 80¹⁸. A energia de microondas é utilizada para aquecer e decompor misturas com características polares (por exemplo, misturas aquosas e amostras sólidas adicionadas de

mistura ácida), em frascos fechados e feitos de materiais transparentes às microondas. Sob relativa alta pressão e temperatura, materiais complexos como silicatos e compostos refratários são eficientemente decompostos, com rapidez, menor consumo de amostra e reagentes, sem perda de elementos voláteis.

1.6. TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS E METALÓIDES EM COSMÉTICOS

Conforme citado anteriormente, para a identificação e quantificação de metais e metalóides em cosméticos existem várias técnicas analíticas disponíveis, entre elas, a GF AAS,^{4,7,12,14,18,19} FAAS,^{12,15,17} ICP OES,^{11,12,20,19} ICP-MS^{12,16,19,21} e espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS),^{8,22} esta para a determinação de Hg. Existem ainda outras técnicas, que mesmo não tendo sido citadas na revisão bibliográfica, podem ser utilizadas para a determinação de elementos traço em cosméticos, (sombra em pó, batom, pigmentos etc). A espectrometria de absorção atômica com amostragem direta (DS-GF AAS)¹⁹ e ETV ICP MS,^{14,21} entre outras, são também adequadas, pois além da alta sensibilidade, a amostra pode ser analisada diretamente, reduzindo problemas de contaminação, consumo de reagentes e melhorando o limite de detecção.

Quando o analito está presente na amostra em concentração mais alta, na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$ ou maior, a FAAS pode ser usada. Esta técnica proporciona boa precisão, é simples e a velocidade de análise é relativamente alta. Por exemplo, Nnorom *et al*¹⁵ determinaram Pb, Cd, Cr, Ni, Fe e Zn em batom e rímel por FAAS.

Entre outras técnicas disponíveis para análise qualitativa ou semi-quantitativa, tem-se a microscopia eletrônica de varredura (SEM)^{12,13} e de transmissão (TEM)¹², espectrometria Raman¹⁴ e difração de raio X (XRD).¹³ Essas técnicas podem auxiliar quando a identificação das espécies químicas presentes (óxidos metálicos) se faz necessária. A saber, Gamer *et al*¹² identificaram TiO_2 e ZnO em creme para proteção solar mediante a utilização da SEM e TEM; mediante a utilização da SEM e XRD, Welcome *et al*¹³ identificaram a natureza dos pigmentos brancos (hidrocerussite - 2PbCO_3 e cerussite, - PbCO_3) usados como maquiagem durante o período Greco-Romano.

A GF AAS é uma técnica seletiva e de boa sensibilidade¹⁸, sendo, portanto, apropriada para determinar baixas concentrações de elementos em variados tipos de amostras líquidas e sólidas que possam ser decompostas. É também ideal para a análise de amostras

sob a forma de suspensão¹⁸, ou ainda, amostras sólidas, com amostragem direta das mesmas^{18,23}. Como exemplos de amostra passíveis de serem analisadas por GF AAS temos, tintas,^{23,24} solos,¹⁸ combustíveis,²⁵ entre outros. Entretanto, para analisar amostras com matrizes tão diferentes e complexas, o equipamento deve possuir um eficiente corretor de fundo, sendo os baseados no efeito Zeeman os mais eficientes. Além disso, o uso de tubo de grafite com plataforma integrada garante um aquecimento isotérmico durante a atomização do analito.¹⁸

Ao se utilizar a GF AAS é de fundamental importância o uso de modificador químico, que tem como principal função separar o analito da matriz durante a etapa de pirólise¹⁸, fixando o analito no tubo de grafite até a etapa de atomização, permitindo assim a eliminação de maior parte da matriz. O modificador químico pode ser colocado sobre a amostra no tubo de grafite, através de um pipetador automático, pipetando em seqüência modificador e amostra, ou o modificador químico pode ser permanente no tubo de grafite. Este é depositado no tubo de grafite mediante sucessivas adições e tratamento térmico após cada adição, formando assim um depósito no tubo de grafite. Como modificadores químicos comumente usados na forma de soluções tem-se o Pd, Mg(NO₃)₂, NH₄H₂PO₄ e misturas destes. Como modificadores permanentes os mais usados são Pd, Rh, Ru e W.^{18,19}

Mesmo sob todas as condições acima citadas, a técnica de GF AAS não está livre de interferências. Segundo Carlosena *et al.*²⁶ na determinação de Cr em extratos ácidos de solos por GFAAS, o Fe³⁺ presente (em torno de 7,5 µg mL⁻¹) alterou o sinal do analito em mais de 15%. Cal-Prieto *et al.*²⁷, em outro estudo, mostra que na determinação de Sb em solução aquosa por GF AAS, o sinal do analito foi afetado por Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Na⁺, Ni²⁺, CO₃²⁻, F⁻, PO₄³⁻ e SO₄²⁻.

As técnicas ICP OES e ICP MS proporcionam alta precisão, exatidão e rapidez de análise, principalmente por serem técnicas multielementares e a faixa linear da curva de calibração ser ampla. Essas técnicas são adequadas para a análise de diferentes tipos de materiais, tais como produtos farmacêuticos,²⁸ cosméticos,¹² pigmentos,¹⁴ amostras ambientais,²¹ solos,²⁹ entre outros. De maneira geral, a sensibilidade da técnica de ICP-MS é ainda melhor do que a da GF AAS, porém não é adequada para análise direta de suspensões, sendo difícil a análise de solventes orgânicos, ou amostras com alto teor de compostos orgânicos e sólidos dissolvidos. Principalmente nas análises por ICP-MS, as amostras precisam ser bem mineralizadas (digestão ácida) e transformadas em soluções antes de serem introduzidas no plasma. Além disso, a solução das amostras precisa ser diluída para diminuir

os efeitos da matriz. Por ser a interferência de matriz a grande limitação das técnicas de ICP OES e ICP MS, muitos estudos são dedicados a este tema. Segundo Paneva *et alli* ³⁰, compostos de metais alcalinos terrosos (Ca e Mg), quando presentes em altas concentrações, interferem na determinação de elementos traço (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb etc.) por ICP OES. Da mesma forma, Larrea *et al.* ³¹ verificaram que matrizes de Al, Ca e Mg (1000 mg L⁻¹ de cada elemento) interferiam na determinação de vários elementos (incluindo B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb) presentes ao nível de 10 mg L⁻¹, utilizando ICP OES e vista axial do plasma.

A CV AAS, usada para a determinação de Hg ^{8, 22}, consiste na redução química do Hg²⁺ (em solução) a Hg⁰ (volátil), usando como agente redutor o tetraidroborato de sódio (NaBH₄), ou cloreto de estanho (SnCl₂). O processo de geração de vapor frio (CV) é simples, devido à elevada pressão de vapor do Hg⁰, que permite a determinação direta de Hg sob a forma de vapor frio¹⁸. A CV foi desenvolvida para ser utilizada acoplada a um detector (por exemplo, AAS, ICP OES e ICP-MS). A CV AAS é ainda a técnica mais usada para a determinação de Hg, por possuir boa sensibilidade, sofrer poucas interferências, ser de baixo custo operacional, simples e proporcionar rapidez de análise ¹⁸. Basicamente, em todas as amostras citadas anteriormente (em extratos ácidos das mesmas) o Hg pode ser determinado por CV AAS. Por exemplo, a CV AAS foi usada por Sainio *et al* ⁸ para determinar Hg em máscara para os cílios.

1.7. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

A validação de um método analítico tem por finalidade a produção de resultados confiáveis, ou seja, o laboratório e o método escolhido (ou desenvolvido) devem permitir determinações exatas e precisas. ³²

Em 1999, através da resolução 391 de 9 de agosto de 1999, o Ministério da Saúde regulamentou critérios para registro de medicamentos genéricos, qualificando a validação de métodos analíticos como um dos pré-requisitos para o registro. Desde então, houve adaptações da legislação a fim de complementar e aprofundar esta legislação. A legislação atual para medicamentos, drogas, produtos farmacêuticos, cosméticos, entre outros, baseia-se na resolução RE n^o. 899 de 29 de maio de 2003 da ANVISA ³², a qual define os parâmetros para a validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos.

Além disso, o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial) criou o documento DOQ-CGCRE-008 (revisado em JUNHO/2007) ³³,

“Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos”, com o objetivo de auxiliar laboratórios na obtenção de resultados com a qualidade exigida. O documento deve ser seguido pelos laboratórios credenciados e candidatos a credenciamento pelo INMETRO. Para validação dos métodos (quanto à precisão e exatidão) desenvolvidos neste trabalho seguiu-se a RE nº 899 da ANVISA.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho é desenvolver e validar metodologia para a determinação de metais e metalóides (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Hg) presentes em baixas concentrações em sombra para área dos olhos e batom. Os objetivos específicos são:

- 1) Investigar a decomposição de sombra e batom em sistema fechado com aquecimento em forno de microondas.
- 2) Investigar e adaptar a metodologia EPA 3052 ³⁴, por ser ela apropriada para a decomposição de materiais silicosos (refratários) e orgânicos, para a determinação de metais e metalóides por FAAS, GF AAS, ICP OES e ICP MS e Hg por CV AAS.
- 3) Caracterizar as matrizes das amostras de sombra e batom analisadas quanto aos elementos majoritários e possíveis constituintes inorgânicos;
- 4) Validar a metodologia desenvolvida por GF AAS mediante comparação com ICP OES (reprodutibilidade), e a precisão e exatidão mediante testes de recuperação do analito, de acordo com a RE n^o. 899 de 29 de maio de 2003 da ANVISA.³²

3. PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Centro de Ecologia - IB da UFRGS, laboratório de absorção atômica (certificado pela NBR ISO/IEC 17025:2005), utilizando-se balança analítica, pipetadores, vidraria e forno de microondas, calibrados, espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite e sistema de geração de vapor frio de mercúrio acoplado a espectrômetro de absorção atômica. Para confirmação dos resultados encontrados (reprodutibilidade) foi utilizado espectrômetro de ICP OES, do Instituto de Química da UFRGS.

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

Para a determinação dos elementos traço (Cu, Cd, Co, Cr, Ni e Pb) e majoritários (Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti e Zn) em sombra e batom foi utilizado um espectrômetro ICP OES, modelo Optima™ 2000 DV, da PerkinElmer. Argônio comercial (White Martins/Praxair) foi utilizado para a geração do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. Como gás de purga do sistema óptico do equipamento foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,996%, da White Martins/Praxair. Os parâmetros instrumentais usados estão listados na Tabela II.

Para a determinação de Na e K (elementos majoritários) foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama, FAAS modelo 3300 da PerkinElmer, medindo-se no modo de emissão, com chama de ar/acetileno. O acetileno usado foi da marca White Martins-Praxair. O comprimento de onda e a abertura da fenda do monocromador, respectivamente, foram 589,0 nm e 0,2 nm para Na; 766,5 nm e 0,7 nm para K.

Para a determinação de Hg, o mesmo equipamento de FAAS citado acima foi utilizado, equipado com um sistema de análise por injeção de fluxo (FIAS 100 da PerkinElmer, Figura 2a). O separador gás-líquido do FIAS 100 foi substituído por outro de borossilicato (feito em laboratório)²², que consiste em um tubo em forma de U (Figura 2b), com uma câmara na extremidade inicial, onde ocorre a separação das fases gasosa e líquida. A finalidade da substituição foi evitar o arraste de umidade para a célula de quartzo onde é feita a leitura do sinal de Hg, aumentando assim a precisão das medidas e a sensibilidade para o Hg. O gás carregador do vapor frio de Hg foi o argônio, com pureza de 99,998%, fornecido pela White Martins/Praxair. As medidas foram feitas em absorbância integrada, monitorando-se o comprimento de onda 257,7 nm, sendo a abertura da fenda do monocromador 0,7 nm.

Uma lâmpada de catodo oco de mercúrio fornecida pela PerkinElmer foi utilizada. Na Figura 3 é mostrado o esquema do sistema de geração de vapor frio de mercúrio utilizado (FIAS 100 da PerkinElmer), cujo programa de operação é mostrado na Tabela III.

Tabela II. Parâmetros instrumentais usados nas determinações por ICP OES.

Potência de radiofrequência	1500 W
Vazão do gás principal	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,8 L min ⁻¹
Nebulizador	GemCone®
Câmara de nebulização	Scott Ryton®
Vista de observação*	Axial e radial
Resolução	Alta
Tempo de integração	Automático, 2,5 s a 5,0 s
Vazão da amostra	2,0 mL min ⁻¹
Comprimentos de onda, (nm)	Al(I) (396,153), As(I) (193,69), Ba(II) (233,527), Ca(II) (317,933), Cd(II) (228,802), Co(II) (231,160), Cr(II) (267,716), Cu(I) (327,393), Fe(II) (238,204), Mg(I) (285,213), Mn(II) (257,610), Ni(II) (231,604), Pb(II) (220,353), Ti(II) (334,940) e Zn(II) (206,200)
Replicatas	3

* Os elementos foram determinados mediante vista axial do plasma, com exceção de Mg, Ca, Ti, Al e Cu em algumas amostras.

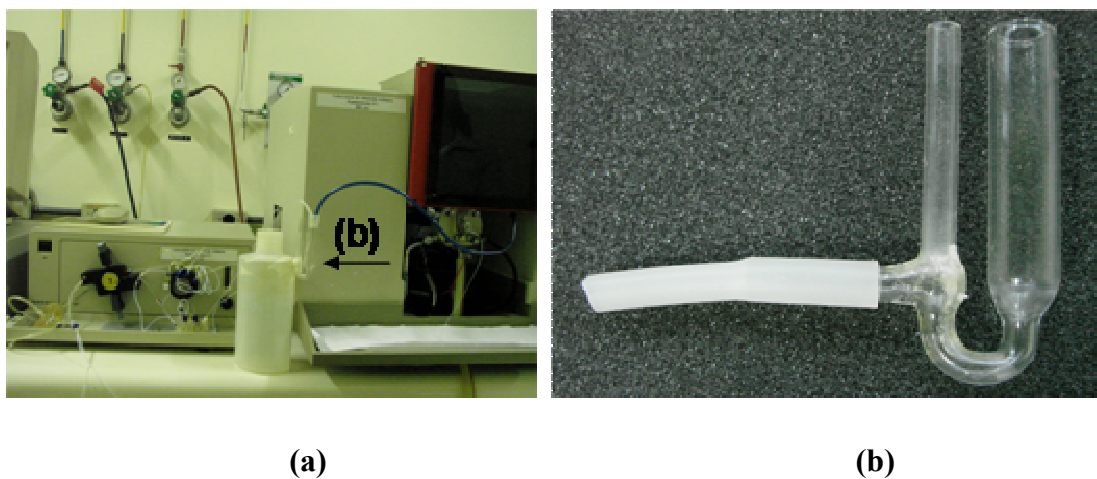


Figura 2. (a) Sistema de análise por injeção de fluxo, FIAS100; (b) Separador gás/líquido.

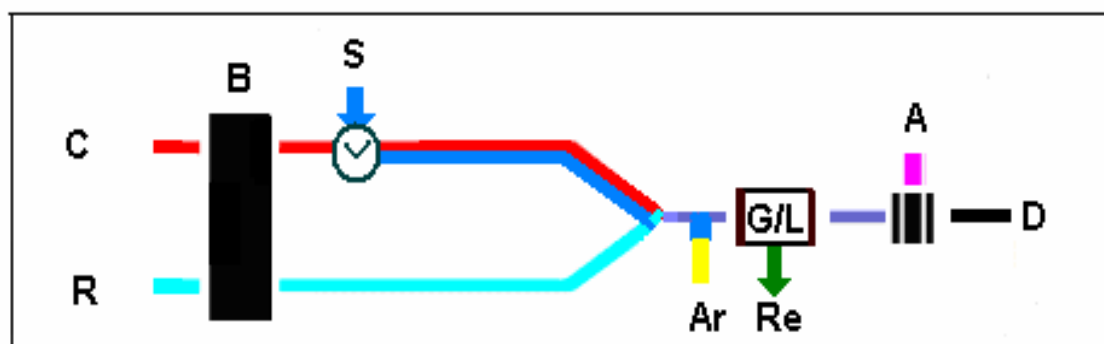


Figura 3. Esquema do sistema de geração de vapor frio de mercúrio (FIAS 100) usado. **C**, carregador da amostra [HCl 3 % (v/v), com vazão de $7,0 \text{ mL min}^{-1}$]; **R**, redutor [NaBH_4 0,025% (m/v) em NaOH 0,005% (m/v), com vazão de $3,5 \text{ mL min}^{-1}$]; **B**, bomba peristáltica; **S**, amostra (volume de $800 \mu\text{L}$); **V**, válvula; **Ar**, gás carregador (argônio com vazão de 50 mL min^{-1}); **G/L**, separador gás/líquido; **Re**, resíduo da reação; **A**, célula de atomização; e **D**, detector.

Tabela III. Programa do sistema de análise por injeção de fluxo, FIAS 100 da PerkinElmer.

Etapas	Tempo, s	Rotação da bomba, rpm	Posição da Válvula	Leitura
Limpeza	15	120	Preencher	-
1	10	120	Preencher	-
2	40	120	Injeção	Ler
3	1	0	-	-

Para as determinações por GF AAS utilizou-se um espectrômetro SIMAA 6000 (Simultaneous Multielement A A Spectrometer) da PerkinElmer, equipado com amostrador automático (AS-72 PE), corretor de fundo baseado no efeito Zeeman e tubos de grafite com plataforma integrada e recobertos com grafite pirolítico. Como gás de purga utilizou-se argônio com pureza 99,998% da White Martins-Praxair. Como fonte de radiação foram usadas lâmpadas de catodo oco (HCL-PE Lumina™) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Hg, Pb e lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL-PE) para As. Na tabela IV são mostrados os comprimentos de onda monitorados, a abertura da fenda do monocromador e a corrente das lâmpadas HCl. O programa de aquecimento do forno de grafite é mostrado na Tabela V, sendo a absorvância medida mediante integração do sinal transiente (área do pico). O volume de solução de modificador químico introduzido no tubo de grafite foi 5 µL, enquanto que o volume de solução da amostra ou solução de calibração foi 20 µL.

Embora fosse possível determinar até 4 elementos simultaneamente, mediante o espectrômetro com forno de grafite utilizado (SIMAA 6000), optou-se pelo modo monoelementar, para poder utilizar as temperaturas de pirólise e atomização mais apropriadas, estudadas independentemente para cada elemento, e principalmente por causa da complexidade das matrizes das amostras de sombra e batom analisadas.

Tabela IV. Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação dos elementos por GF AAS.

Parâmetros	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Comprimento de onda (nm)	193,7	228,8	242,5	357,9	324,8	232,0	283,3
Corrente da lâmpada (mA)	-	4	30	25	15	25	10
Fenda espectral (nm)	0,7	0,7	0,2	0,7	0,7	0,2	0,7

Tabela V. Programa de aquecimento do forno de grafite.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Tempo de permanência (s)	Vazão do gás (mL min⁻¹)
Secagem 1	90	10	15	250
Secagem 2	130	5	15	250
Pirólise	500 - 1400 ^a	15	30	250
Atomização	1400 - 2500 ^b	0*	5	0
Limpeza	2550	1	3	250

^a, ^b: temperaturas determinadas experimentalmente para cada elemento, e mostradas individualmente na Tabela XII.

* leitura do sinal

Para decompor as amostras de sombra e batom em sistema fechado foi utilizado o forno de microondas da marca CEM, modelo MDS 2000, com sistema de controle de pressão, copos de teflon[®] e PFA (perfluoroalkoxy), com potência máxima de 630 W.

3.2. MATERIAIS E REAGENTES

Foram utilizados ácido nítrico (HNO₃) 65 % (m/m), este purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição em destilador de quartzo (Hans Küner), ácido fluorídrico (HF) 48% (m/m) de grau analítico e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30 % m/m, sendo todos da marca Merck. Para a determinação de Hg, borohidreto de sódio (NaBH₄) da Quimex, hidróxido de sódio (NaOH) da Nuclear e ácido clorídrico (HCl), 37% (m/m) de grau analítico da Merck foram utilizados. Durante todo trabalho foi utilizada água desionizada, com resistividade de 18,2 MΩ cm, purificada em sistema Milli-Q[®], para o preparo das amostras, reagentes e soluções de calibração. Todas as soluções estoque ou de calibração foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v). As soluções dos modificadores químicos utilizados foram

nitrito de paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), 0,1% (m/v); nitrito de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), 0,3% (m/v) e 0,06% (m/v); fosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), 1% (m/v), todos procedentes da Merck e nitrito de ródio $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, 0,1% (m/v), este procedente da Aldrich.

As soluções utilizadas para a calibração do instrumento de ICP OES foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque multielementares contendo 10 mg L^{-1} de cada analito, com exceção do As, cuja concentração era 100 mg L^{-1} . Estas soluções estoque multielementares foram preparadas a partir de soluções padrão Titrisol[®] Merck, monoelementares, contendo 1000 mg L^{-1} de cada elemento. A faixa de concentração das soluções de calibração foi $5 - 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Hg) e $100 - 1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos majoritários (Al, Ba, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ti e Zn).

As soluções de calibração utilizadas para determinação dos elementos traço por GF AAS foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções padrão Titrisol[®] Merck, mono elementares, contendo 1000 mg L^{-1} do analito. A faixa de concentração das curvas de calibração foi $5 - 50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, com exceção do Cd que foi $0,5 - 5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. As curvas de calibração foram preparadas diretamente pelo amostrador automático (AS-72 PE), através de diluições apropriadas de uma solução estoque. Para isto, utilizou-se solução contendo $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd ou $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dos demais elementos em HNO_3 5% (v/v). Solução de HNO_3 5% (v/v) foi utilizada como diluente na preparação das curvas de calibração pelo amostrador automático, e também para a preparação dos modificadores químicos.

Para a determinação de Hg por CV AAS preparou-se curvas de calibração a partir de diluições adequadas de soluções padrão de Hg (Titrisol[®] Merck), contendo 1000 mg L^{-1} do elemento. A faixa de concentração da curva de calibração foi $1-5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg. Para a geração do vapor de Hg foi usado como agente redutor solução de NaBH_4 a 0,025 % (m/v) preparada em solução de NaOH a 0,005 % (m/v). Como carregador da amostra foi utilizada solução de HCl a 3% (v/v). A solução de NaBH_4 foi preparada no dia do uso da mesma. O método de determinação de Hg é rotineiramente utilizado no laboratório, com algumas adaptações, de acordo com o trabalho de Collasiol²², quanto às concentrações dos reagentes NaBH_4 e NaOH, e separador gás-líquido utilizado.

Todos os frascos e vidraria utilizados para decomposição ou armazenamento das amostras e preparo das soluções de calibração foram previamente descontaminados, mediante contato com solução de HNO_3 30 % (v/v) por no mínimo 24 horas. Após este período, foram

enxaguados com água desionizada e secos ao ar, em ambiente limpo. Os frascos de digestão do forno de microondas foram inicialmente descontaminados conforme acima descrito, e depois foram submetidos ao programa de limpeza de frascos recomendado pelo fabricante do forno de microondas, sendo para isto usada solução de HNO₃ 5% (v/v). Mesmo com todos os esses cuidados, as concentrações de alguns elementos eram relativamente altas nas provas em branco, quando comparadas às baixas concentrações destes elementos em algumas amostras.

3.3. AMOSTRAS

Os cosméticos estudados foram sombras para área dos olhos (sombra em pó compacto) e batons. Inicialmente, foram analisadas amostras produzidas há mais de 15 anos e obtidas por doações. Em uma segunda etapa foram analisadas amostras compradas no comércio local, dando-se prioridade aos cosméticos de marcas mais usadas. Na Tabela VI são informados as sombras e batons analisados, sendo as empresas responsáveis pelas marcas dos cosméticos, empresas de porte médio e grande.

Tabela VI. Amostras de sombra para a área dos olhos e batom analisados.

Tipo	Cores das Sombras	Cores dos Batons
sombras mate e batons cremosos, antigos	preta, cinza azulado, grafite	salmão
sombras mate e batons cremosos, atuais	bege, vinho, cinza, verde	rosa intenso, vermelho, ferrugem, chocolate, cobre
sombras e batons cintilantes, antigos	azul anil, rosa claro	marrom, prata
sombras e batons cintilantes, atuais	dourada	rosa claro (<i>gloss</i>)

3.4. DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS E PROCEDIMENTOS

As amostras foram decompostas seguindo-se a metodologia EPA 3052, com algumas modificações, devido à natureza das amostras estudadas. Na Tabela VII são mostrados alguns testes realizados inicialmente, quanto ao tipo de mistura e quantidade dos reagentes (HNO_3 , HF e H_2O_2) utilizados, a fim de se obter completa decomposição da amostra de sombra e batom. A partir da etapa 2 (Tabela VII) foi obtida a decomposição completa das amostras de sombra e batom, mas a etapa 3 foi necessária para otimizar as quantidades de reagentes usados. Após essa investigação foi adotada a metodologia de decomposição de sombra e batom descrita a seguir. Salienta-se que durante o decorrer do trabalho pôde-se observar que nos frascos que continham as soluções de algumas amostras ocorria a formação de um pequeno precipitado, quase transparente (parecido com gel), que se dispersava na solução mediante agitação da mesma. No momento das determinações dos elementos, pelas duas técnicas, teve-se o cuidado de agitar as soluções das amostras logo antes das leituras no equipamento.

Os programas utilizados para a decomposição das amostras em forno de microondas foram escolhidos seguindo-se o manual do equipamento, em função das características das matrizes de sombra e batom, levando-se em conta a quantidade de matéria orgânica. Para as amostras de sombra foi utilizado o programa de digestão para sedimentos, com pequeno aumento no tempo de digestão, de 20 para 45 minutos (Tabela VIII); para as amostras de batom foi utilizado o programa de digestão para manteiga de amendoim (Tabelas IX A e IX B).

Tabela VII. Testes iniciais de adaptação à metodologia EPA 3052, para decomposição das amostras de batom e sombra para área dos olhos. A massa média de amostra utilizada foi 0,200 g.

Reagentes, (mL)	Etapa 1, Sombra	Etapa 1, Batom	Etapa 2, Sombra	Etapa 2, Batom	Etapa 3, Sombra	Etapa 3, Batom
HNO_3	9	9	9	9	5	5
HF	-	-	2	2	2	1
H_2O_2	-	-	-	2	-	2
aspecto da solução obtida	com precipitado branco leitoso	com precipitado branco e resíduo gorduroso na superfície	límpida	límpida	límpida	límpida

Método de decomposição das amostras de sombra: foram pesados cerca de 0,200 g de amostra em frasco de teflon, adicionados 5 mL de HNO₃ e 2 mL de HF. A mistura foi deixada em repouso por 2 horas e a seguir foi aquecida em forno de microondas, conforme programa mostrado na Tabela VIII. Após resfriamento da solução obtida, esta foi transferida quantitativamente para frasco de polipropileno graduado e o volume da mesma completado a 50 mL com água.

Tabela VIII. Programa de aquecimento do forno de microondas utilizado para decompor as amostras de sombra utilizadas para a área dos olhos.

Etapas	1
Potência (W)	630
Pressão (Psi)	120
Tempo de permanência (min)	45
Resfriamento (min)	20

Método de decomposição das amostras de batom: foram pesados cerca de 0,200 g de amostra (em triplicata) em frasco de teflon, adicionados 5 mL de HNO₃ e 1 mL de HF. Após repouso por 2 horas a mistura foi aquecida em forno de microondas, conforme programa mostrado na tabela IX A. No final deste programa, com a matriz da amostra parcialmente oxidada e à temperatura ambiente, adicionou-se 2 mL de H₂O₂. A mistura foi deixada em repouso por 1 hora e a seguir foi novamente aquecida em forno de microondas, conforme programa mostrado na Tabela IX B. Após o resfriamento da solução obtida, esta foi transferida quantitativamente para frasco de polipropileno graduado e o volume da solução completado a 50 mL com água.

Todas as digestões em forno de microondas foram acompanhadas de três provas em branco.

Tabela IX A. Programa inicial de aquecimento do forno de microondas, utilizado para a decomposição de batom (veja a Tabela IX B).

Etapas	1	2	3	4	5
Potência (W)	535	535	535	535	535
Pressão (Psi)	20	40	85	125	170
Tempo de permanência	15	15	15	15	15
Resfriamento (min)	-	-	-	-	20

Tabela IX B. Programa adicional de aquecimento do forno de microondas, continuação do programa mostrado na Tabela IX A.

Etapas	1
Potência (W)	535
Pressão (Psi)	85
Tempo de permanência (min)	15
Resfriamento (min)	20

3.5. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA E ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para validação da metodologia analítica foi seguida norma da ANVISA, a Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos, Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003³². No presente trabalho, esta validação diz respeito ao método desenvolvido mediante utilização da GF AAS e CV AAS, mas no caso da CV AAS a comparação com outra técnica não foi possível. Os parâmetros considerados foram precisão intra-corrída (repetibilidade), precisão inter-corrída (precisão intermediária) e exatidão. Para a determinação da precisão intra-corrída e inter-corrída foram feitas adições dos analitos, em triplicata, de modo a se obter três concentrações diferentes (baixa, média e alta). Os resultados foram expressos como desvio padrão relativo (DPR), segundo a fórmula abaixo, em que DP é o desvio padrão e CMD a concentração média determinada. A concentração média (CMD) é obtida a partir da diferença entre as concentrações determinadas após adições dos analitos em triplicata e a concentração média determinada sem a adição dos analitos. As determinações das

concentrações dos analitos nas amostras de sombra e batom com e sem adição dos analitos foram feitas em conjunto.

$$\text{DPR} = \text{DP/CMD} \times 100$$

A precisão intra-corrída foi obtida quando o mesmo analista fez todas as determinações e no mesmo dia. A precisão inter-corrída foi determinada no mesmo laboratório, com o mesmo equipamento, mas as determinações feitas por dois analistas diferentes e em dias diferentes. A reprodutibilidade (precisão interlaboratorial) foi obtida mediante determinação por duas diferentes técnicas (ICP OES e GF AAS) em diferentes laboratórios. A exatidão foi determinada por teste de recuperação, e expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente (esperada após a adição do analito), para três faixas de concentrações (baixa, média e alta), sendo as adições feitas em triplicata. A exatidão foi calculada segundo a equação abaixo, onde a concentração média experimental corresponde à média das concentrações determinadas nas amostras de sombra e batom, adicionadas dos analitos, menos as concentrações determinadas nas amostras sem a adição dos mesmos, todas analisadas em conjunto.

$$\text{EXATIDÃO} = (\text{concentração média experimental/concentração teórica}) \times 100$$

O teste t (de *student*) foi utilizado para verificar se haviam diferenças significativas entre os resultados obtidos por GF AAS e ICP OES, comparando-se as médias das duas medidas. Para o nível de confiança desejado (geralmente 95%) e o número de graus de liberdade ($n-1$), o valor de t crítico, (t_c) encontra-se tabelado³⁵. O t experimental, (t_e) foi calculado segundo as equações abaixo, sendo n_1 e n_2 o número de medidas, x_1 e x_2 as médias dos grupos, s_1 e s_2 os desvios padrão e s o desvio padrão combinado.

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$t_e = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s\sqrt{1/n_1 + 1/n_2}}$$

Para um determinado nível de confiança escolhido (neste caso 95%), se o valor de t_e calculado exceder o valor de t_c , estes valores podem ser considerados significativamente diferentes. Neste trabalho, o t_e possui $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade, e se o valor calculado de t_e exceder o valor de $t_c = 2,78$, as concentrações determinada por GF AAS e ICP OES serão consideradas diferentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ELEMENTOS MAJORITARIOS NA SOMBRA PARA ÁREA DOS OLHOS E BATOM

Os elementos majoritários foram determinados a fim de se conhecer os principais constituintes inorgânicos que caracterizam as matrizes de sombra para a área dos olhos e batom analisados, e saber quais os possíveis interferentes na determinação dos elementos traço. Nas Tabelas X e XI são mostradas as concentrações dos elementos majoritários determinados. Estes elementos foram selecionados a partir da bibliografia⁵, e também a partir de uma análise qualitativa prévia. Os resultados da análise da sombra de cor azul não são mostrados na Tabela X, isto porque não havia amostra suficiente para determinação dos elementos majoritários. Conforme mostrado nas Tabelas X e XI, o Fe, Ti e Al são os elementos presentes em concentração mais alta. O Fe está presente em concentrações que variam de 0,601 a 27,0% e 258 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 2,70% (m/m) nas amostras de sombra e batom, respectivamente, indicando o uso provável de pigmentos à base de óxido de ferro. Concentrações mais altas de Fe [27% (m/m)] são encontradas nas amostras de sombra de cor preta e grafite, possivelmente devido ao uso de óxido de ferro preto (Fe_2O_3) como pigmento⁵, o que é comum em sombra com estas cores. Por outro lado, nos batons de cores mais claras como prata, rosa claro e salmão são encontradas as menores concentrações de Fe.

A concentração de Ti nas sombras analisadas está entre 85,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 24,4% (m/m), sendo a sombra de cor rosa claro a que tem concentração mais alta do elemento, 24,4% (m/m), possivelmente pela presença do óxido de titânio, muito usado para dar acabamento pastel mate e aumentar a cobertura. Durante o desenvolvimento da presente metodologia de análise observou-se um volumoso precipitado branco na solução desta amostra digerida com HNO_3 , sendo a total decomposição obtida somente após adição de HNO_3 e HF, e é sabido que o HF solubiliza o óxido de titânio. Nas amostras de batom de diferentes cores, as concentrações de Ti variam de 524 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 6% (m/m), provavelmente devido à presença de titânio na forma de óxido, que confere ao batom maior cobertura e correção das imperfeições dos lábios. Observou-se que o batom de cor rosa intenso, cuja concentração de Ti é bem mais baixa (524 $\mu\text{g g}^{-1}$), possuía uma consistência mais fina ao tato.

As sombras analisadas e os batons (com algumas exceções) possuem concentrações de Al que estão entre 0,402 e 9,91% (m/m), possivelmente devido à presença de alumina (Al_2O_3), comumente usada como suporte no preparo de pigmentos⁵ e caulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), usado como base da sombra em pó.

As concentrações de Mg são altas nas sombras analisadas, principalmente naquelas de cor preta (11,5%) (m/m) e dourada (9,43%) (m/m). Estes valores podem estar relacionados à presença de talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), que é um componente básico das formulações mais comuns de sombra em pó, juntamente com pigmento e aglutinante (estearato de zinco ou magnésio) ⁵, e o aglutinante à base de estearato de magnésio pode também contribuir para as altas concentrações do elemento.

As concentrações de Zn nas sombras são significativas e estão na mesma ordem de grandeza, possivelmente pela presença do aglutinante à base de Zn (estearato de zinco). Por outro lado, as concentrações de Zn são baixas no batom (não mostradas na Tabela XI) e, assim sendo, conclui-se que o Zn ou seus compostos não são constituintes majoritários do batom.

As concentrações de Mn são baixas na sombra e ainda mais baixas no batom, com exceção da sombra de cor vinho, com 0,42% (m/m) de Mn.

As concentrações de K e Na nas sombras são significativas, variando de 0,124 a 3,52% (m/m), respectivamente, com exceção das sombras preta e dourada; nestas, a concentração de K é 122 e 67,1 $\mu g g^{-1}$, respectivamente, enquanto que a de Na é 325 e 283 $\mu g g^{-1}$, respectivamente. No batom as concentrações de K e Na são inferiores, e variam de 20,5 $\mu g g^{-1}$ a 0,330% (m/m), com exceção do batom de cor cobre, com 1,24% (m/m) de K.

Tabela X. Concentrações, % (m/m), dos elementos majoritários determinados em sombras de diferentes cores para a área dos olhos.

Elemento	Cores								
	Preta	Rosa claro	Cinza azulado	Grafite	Vinho	Bege	cinza	Verde	Dourada
Al	0,671	8,98	4,87	4,18	4,58	4,54	4,76	9,91	0,402
Ba	63,4 ^a	91,8 ^a	164 ^a	175 ^a	119 ^a	131 ^a	177 ^a	284 ^a	< 0,001
Ca	0,850	160 ^a	716 ^a	663 ^a	0,412	319 ^a	362 ^a	303 ^a	1,01
Fe	27,0	1,26	2,40	27,0	3,00	0,601	8,45	9,63	3,80
K	122 ^a	3,49	2,19	2,39	2,98	1,95	2,06	3,52	67,1 ^a
Mn	497 ^a	116 ^a	211 ^a	730 ^a	0,424	61,4 ^a	315 ^a	198 ^a	61,2 ^a
Mg	11,5	582 ^a	6,60	3,48	2,81	6,90	6,68	0,331	9,43
Na	325 ^a	0,124	0,623	0,192	0,252	0,173	0,193	1,27	283 ^a
Ti	0,422	24,4	0,531	0,360	0,723	3,43	3,84	1,60	85,4 ^a
Zn	0,564	0,702	0,674	0,423	0,410	0,412	0,462	71,9 ^a	1,10

^a: Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método, considerando-se a massa (0,200 g) da amostra e a diluição (50 mL) envolvidas.

Tabela XI. Concentrações, % (m/m), dos elementos majoritários em batons de diferentes cores.

Elemento	Cores								
	Rosa Intenso	Chocolate	Vermelho	Prata	Marrom	Salmão	Ferrugem	Cobre	Rosa Claro
Al	27,8 ^a	0,17	451 ^a	1,81	592 ^a	1,23	0,97	3,13	0,508
Ba	0,110	< 0,001	< 0,001	40,0 ^a	899 ^a	939 ^a	0,102	0,127	894 ^a
Ca	749 ^a	145 ^a	663 ^a	31,8 ^a	140 ^a	377 ^a	414 ^a	172 ^a	195 ^a
Fe	2,00	2,32	2,05	258 ^a	1,76	0,327	2,70	1,72	0,661
K	198 ^a	45,9 ^a	20,5 ^a	721 ^a	172 ^a	0,230	0,213	1,24	0,171
Mn	< 0,001	18,6 ^a	21,6 ^a	23,7 ^a	25,0 ^a	< 0,001	12,1 ^a	27,4 ^a	< 0,001
Mg	16,6 ^a	0,140	< 0,001	298 ^a	196 ^a	913 ^a	13,3 ^a	576 ^a	162 ^a
Na	184 ^a	96,1 ^a	47,6 ^a	0,330	159 ^a	348 ^a	248 ^a	993 ^a	226 ^a
Ti	524 ^a	5,29	4,14	4,15	0,751	4,61	2,17	1,54	2,05

^a: Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método, considerando-se a massa da amostra (0,200 g) e a diluição (50 mL) envolvidas.

4.2. ELEMENTOS TRAÇO

4.2.1. Estudo das temperaturas de pirólise e atomização

Para a determinação das concentrações dos elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb) por GF AAS, foram inicialmente estudadas as temperaturas de pirólise e atomização dos elementos na sombra e no batom, e também em solução de calibração, uma vez que o comportamento do analito pode variar conforme a matriz da amostra. Neste estudo, foram utilizados diferentes modificadores químicos, para encontrar aquele mais adequado para cada analito, além da temperatura de pirólise mais efetiva para a eliminação da matriz. A necessidade do uso de modificador químico também foi investigada mediante análise das amostras sem a presença do mesmo. Nas Figuras 4 a 17 são mostradas as curvas de temperatura de pirólise e atomização dos elementos investigados, em sombra, batom e solução de calibração. A intenção deste estudo foi não somente encontrar as temperaturas de pirólise e atomização mais adequadas, mas também identificar as temperaturas nas quais fosse possível determinar as concentrações dos elementos estudados na sombra e no batom mediante uso do mesmo programa de temperatura e tempo e modificador químico.

Para As nas (Figuras 4 e 5), o Pd foi escolhido como modificador químico porque as curvas de temperatura de pirólise apresentam um platô bem definido e melhor sensibilidade, em comparação com Rh, Pd + Mg(NO₃)₂ e ausência de modificador químico. A temperatura de pirólise limite é 1400 °C, isto porque a temperaturas de pirólise mais altas começam a ocorrer perdas de As no batom. A diferença de temperatura entre sombra e batom deve-se à influência da matriz da sombra que é rica em sais, os quais podem agir como modificadores químicos e reter o As no tubo de grafite a temperaturas mais altas. Como o objetivo é desenvolver um método analítico que permita analisar sombra e batom sob as mesmas condições, a temperatura de pirólise escolhida foi 1400 °C. A temperatura de atomização escolhida foi 2150 °C, pois segundo os perfis das curvas de atomização, a 2150 °C é atingida a máxima intensidade de sinal do As.

As curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Cd (Figuras 6 e 7) mostram que entre os modificadores testados, a adição de NH₄H₂PO₄ + Mg(NO₃)₂ é a mais adequada, pelos perfis semelhantes das curvas de temperatura de pirólise e atomização do elemento nas amostras e solução de calibração e possibilidade de utilizar temperatura de pirólise mais alta no caso do batom. A temperatura de pirólise escolhida foi 500 °C, considerando-se que nesta temperatura não há perda do analito nas amostras e solução de calibração. A temperatura de atomização escolhida foi 1400 °C, pois nesta condição a sensibilidade é maior, para o Cd nas amostras e solução de calibração.

As curvas de temperatura de pirólise de Pb (Figuras 8 e 9), na presença dos vários modificadores químicos, mostram ser a mistura Pd + Mg(NO₃)₂ a mais adequada. Isto porque temperaturas de pirólise e atomização mais altas podem ser usadas para a determinação do elemento, tanto na sombra quanto no batom, garantindo maior remoção da matriz. Além disso, na presença destes modificadores químicos juntos, os perfis das curvas de temperatura de pirólise do Pb são muito semelhantes e exibem um platô, tanto para solução de calibração quanto amostras. Na presença de Pd + Mg(NO₃)₂ temperaturas de pirólise tão altas quanto 1100 °C podem ser utilizadas. A temperatura de atomização do Pb escolhida foi 1700 °C, em função da maior sensibilidade observada.

As temperatura de pirólise de Co e Cr (Figuras 10 a 13) foram estudadas com adição de Mg(NO₃)₂ como modificador químico, de acordo com dados da literatura.⁴ De acordo com essas figuras, optou-se por usar o (Mg(NO₃)₂) nas determinações de Cr e Co, porque o sinal do Co no batom mostrou-se mais estável e o sinal do Cr na sombra é maior na presença do modificador químico. De acordo com os perfis das curvas de temperatura de pirólise de Cr e Co, a temperatura escolhida foi 1300 °C, pois a partir de 1300 °C o sinal do Cr no batom começa a diminuir. A temperatura de atomização do Co adotada foi 2100 °C, diferentemente do Cr, cuja temperatura escolhida foi 2500 °C. Observou-se efeito de memória de Cr no tubo de grafite a temperaturas mais baixas, principalmente na sombra, e devido a isto a temperatura de atomização escolhida foi 2500 °C, que é relativamente alta e reduz a vida útil do tubo de grafite.

Em relação ao Cu (Figuras 14 e 15), na ausência e presença dos modificadores químicos usados, a tendência de aumento e diminuição do sinal é equivalente. Inicialmente, pelo fato de ser observada maior estabilidade do sinal na presença do Pd, este modificador químico foi escolhido, mas no decorrer do trabalho, constatou-se que as concentrações de Cu determinadas por GF AAS nas amostras eram, na sua maioria, inferiores àquelas determinadas por ICP OES. Além disso, testes de recuperação de Cu revelaram recuperações inferiores a 80% na presença de Pd. Observou-se também que as concentrações determinadas mediante as duas técnicas eram concordantes e a recuperação do analito adicionado superior a 90%, sem adição de modificador químico. Na presença da matriz da amostra, o efeito do Pd parece ser de impedir a atomização total do Cu. Por causa disso, optou-se por não usar modificador químico na determinação de Cu. As temperaturas de pirólise e de atomização adotadas para a determinação de Cu foram 1100 °C e 2000 °C, respectivamente. Isto porque o sinal do Cu na solução de calibração diminui drasticamente a temperaturas de pirólise superiores a 1100 °C, e o sinal do Cu tanto na

solução analítica como na amostra diminui muito a temperaturas de atomização superiores a 2000 °C.

Para o Ni, foram estudadas curvas de temperatura de pirólise e atomização somente na ausência de modificador químico, por ser bem conhecido que este elemento é bastante fixo no tubo de grafite e não apresentar efeito de memória. De acordo com as Figura 16 e 17, as temperaturas de pirólise e atomização de Ni escolhidas foram 1200 °C e 2300 °C, respectivamente. O sinal do Ni no batom decresce a temperaturas de pirólise superiores a 900 °C, mas a diminuição é pequena até 1300 °C e o mesmo comportamento é observado para a solução analítica. É importante citar que a maior temperatura de pirólise possível foi escolhida, para viabilizar uma maior remoção da matriz da amostra.

Na Tabela XII são resumidas as temperaturas de pirólise e atomização escolhidas, bem como os modificadores químicos e a respectiva quantidade adicionada de cada um. As curvas de temperatura de pirólise obtidas para os analitos em solução analítica e presença dos diferentes modificadores químicos testados são mostradas no Anexo I.

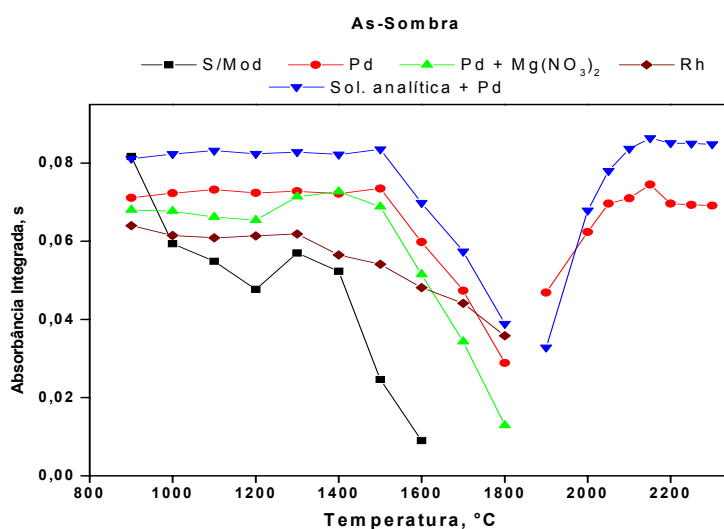


Figura 4. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de As. Pirólise: solução analítica contendo 20 ng mL⁻¹ de As e sombra de cor grafite digerida e adicionada de 0,4 ng de As, em presença de 5 µg de Pd, 5 µg de Rh, 5 µg de Pd e 3µg de Mg(NO₃)₂ e amostra na ausência modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 20 ng mL⁻¹ de As e sombra de cor grafite adicionada de 0,4 ng de As, ambas em presença de 5 µg de Pd.

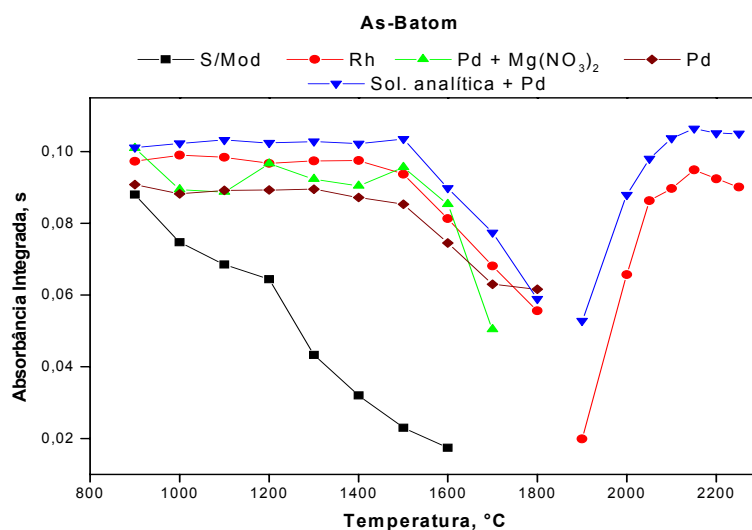


Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de As. Pirólise: solução analítica contendo 20 ng mL^{-1} de As e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,4 \text{ ng}$ de As, em presença de $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd, $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Rh, $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd + $3 \mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e amostra na ausência modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 20 ng mL^{-1} de As e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,4 \text{ ng}$ de As, ambos em presença de $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd.

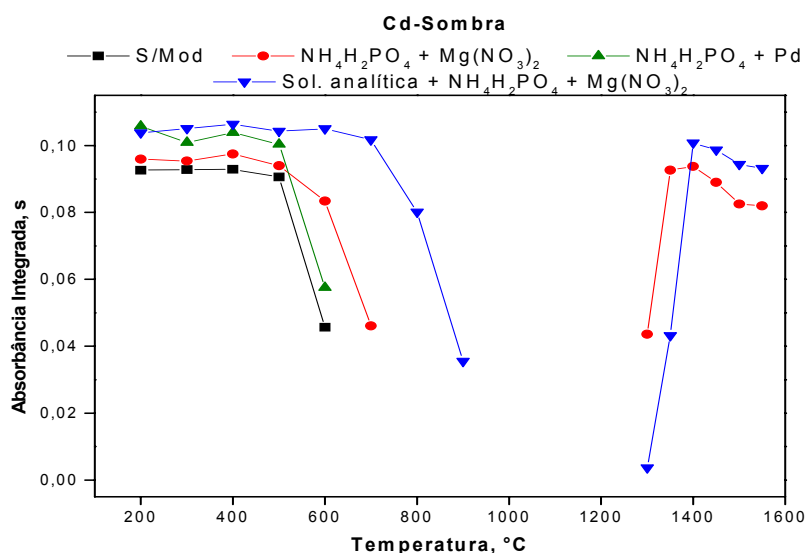


Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cd. Pirólise: solução analítica contendo 2 ng mL^{-1} de Cd e sombra de cor rosa digerida e adicionada de 40 pg de Cd, em presença de $50 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 3 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $50 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd, e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 2 ng mL^{-1} de Cd e sombra de cor rosa digerida e adicionada de 40 pg de Cd, ambas em presença de $50 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 3 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

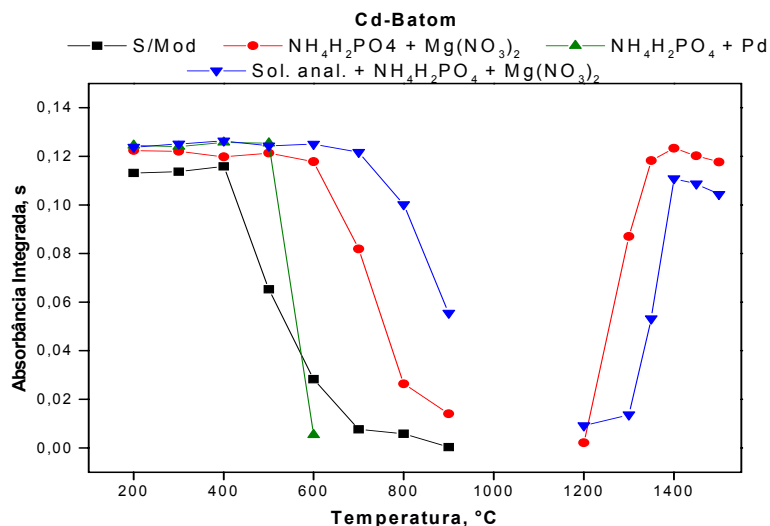


Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cd. Pirólise: solução analítica contendo 2 ng mL⁻¹ de Cd e batom de cor salmão digerido e adicionado de 40 pg de Cd, em presença de 50 µg de NH₄H₂PO₄ + 3 µg de Mg(NO₃)₂, 50 µg de NH₄H₂PO₄ + 5 µg de Pd, e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 2 ng mL⁻¹ de Cd e batom de cor salmão digerido e adicionado de 40 pg de Cd, ambos em presença de 50 µg de NH₄H₂PO₄ + 3 µg de Mg(NO₃)₂.

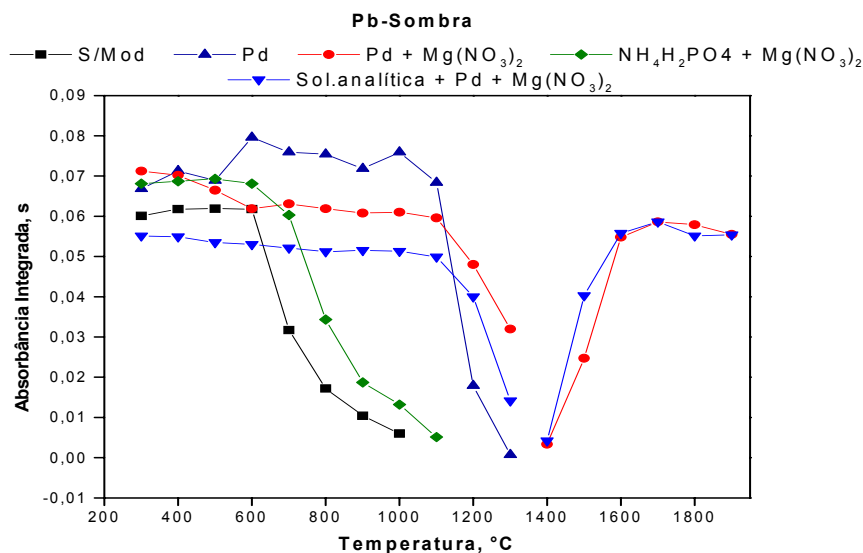


Figura 8. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Pb. Pirólise: solução analítica contendo 20 ng mL⁻¹ de Pb, sombra de cor rosa digerida e adicionada de 0,2 ng de Pb, em presença de 5 µg de Pd + 3 µg de Mg(NO₃)₂, sombra de cor rosa digerida e adicionada de 0,3 ng de Pb em presença de 50 µg de NH₄H₂PO₄ + 3 µg de Mg(NO₃)₂ e 5 µg de Pd e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 20 ng mL⁻¹ de Pb e sombra rosa digerida e adicionada de 0,2 ng de Pb, ambas em presença 5 µg de Pd + 3 µg de Mg(NO₃)₂.

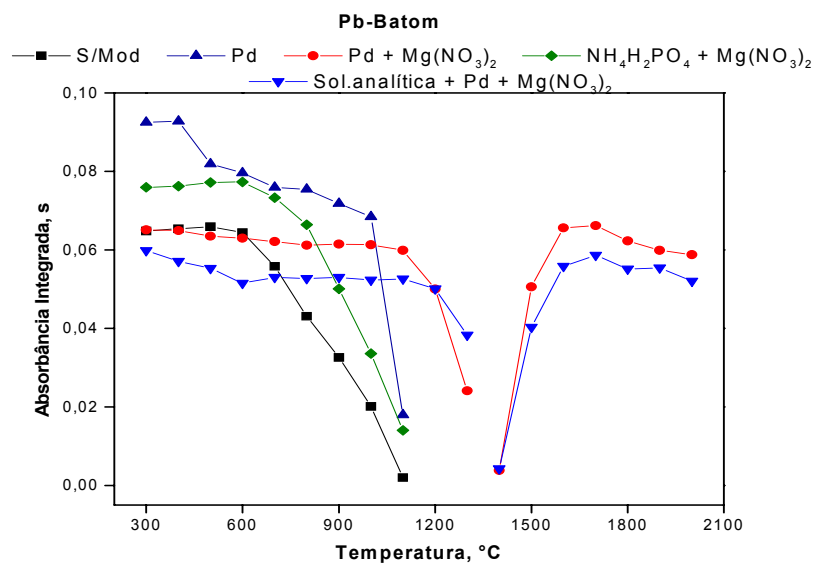


Figura 9. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Pb. Pirólise: solução analítica contendo 20 ng mL⁻¹ de Pb, batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,2 ng de Pb, em presença de 5 µg de Pd + 3 µg de Mg(NO₃)₂, batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,3 ng de Pb em presença de 50 µg de NH₄H₂PO₄ + 3 µg de Mg(NO₃)₂ e 5 µg de Pd, e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 20 ng mL⁻¹ de Pb e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,2 ng de Pb, ambos em presença 5 µg de Pd + 3 µg de Mg(NO₃)₂.

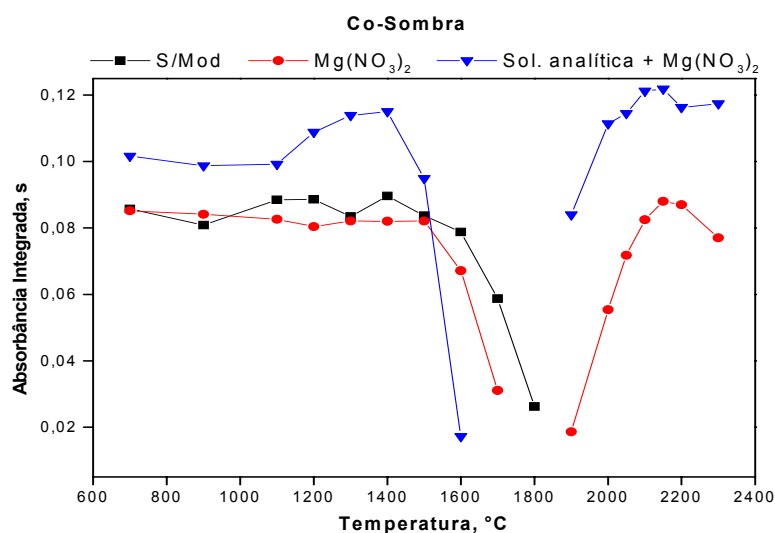


Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Co. Pirólise: solução analítica contendo 30 ng mL⁻¹ de Co e sombra de cor preta digerida, em presença de 15 µg de Mg(NO₃)₂ e amostra na ausência de modificador químico. Atomização solução analítica contendo 30 ng mL⁻¹ de Co e sombra de cor preta digerida e adicionada de 0,6 ng de Co, ambas em presença de 15 µg de Mg(NO₃)₂.

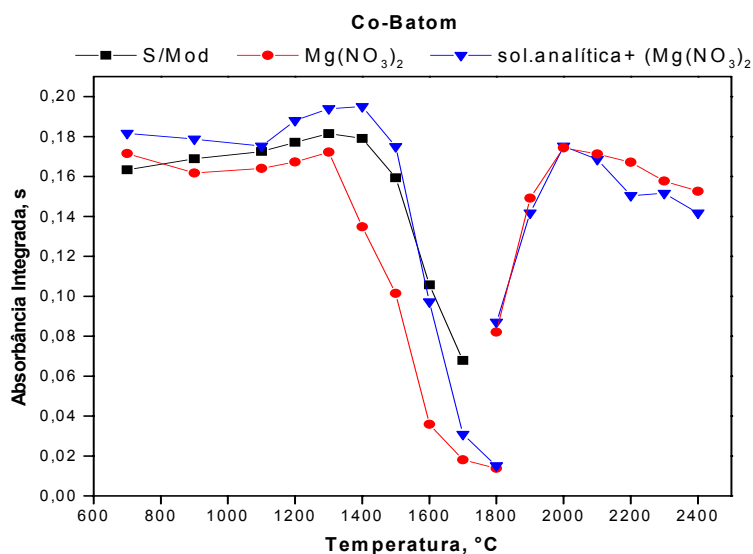


Figura 11. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Co. Pirólise: solução analítica contendo 50 ng mL⁻¹ de Co e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,8 ng de Co, em presença de 15 µg de Mg(NO₃)₂ e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 40 ng mL⁻¹ de Co e batom de cor salmão digerido e adicionado de 0,8 ng de Co, ambos em presença de 15 µg de Mg(NO₃)₂.

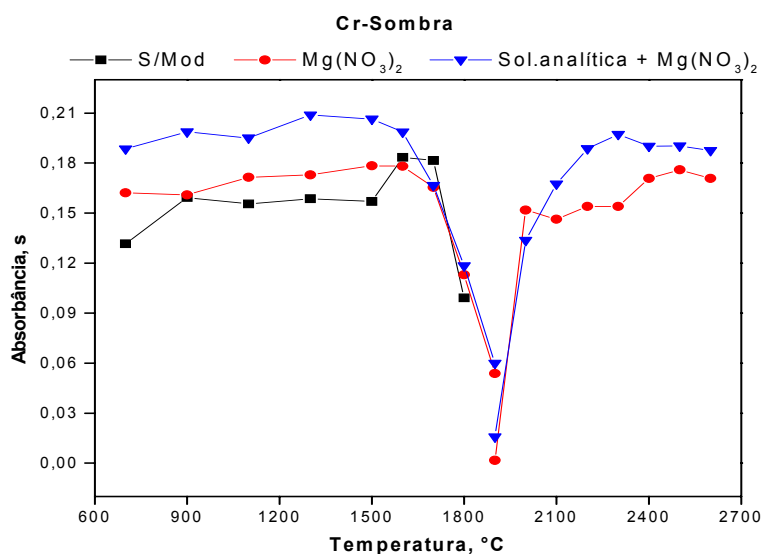


Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cr. Pirólise: solução analítica contendo 25 ng mL⁻¹ de Cr e sombra cor rosa digerida em presença de 15 µg de Mg(NO₃)₂, e amostra na ausência modificador químico. Atomização: solução analítica contendo de 25 ng mL⁻¹ de Cr e amostra de sombra cor rosa digerida, ambas em presença de 15 µg de Mg(NO₃)₂.

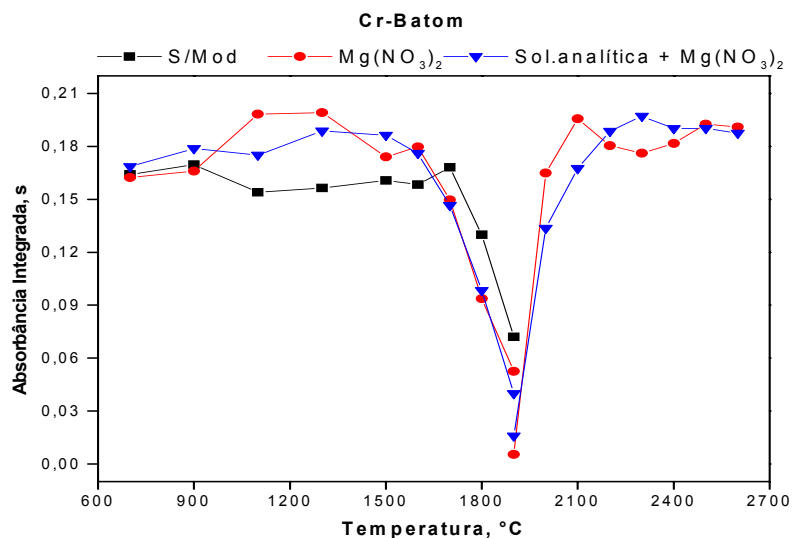


Figura 13. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cr. Pirólise: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cr e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,4 \text{ ng}$ de Cr, em presença de $15 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e amostra na ausência modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cr e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,4 \text{ ng}$ de Cr, ambos em presença de $15 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

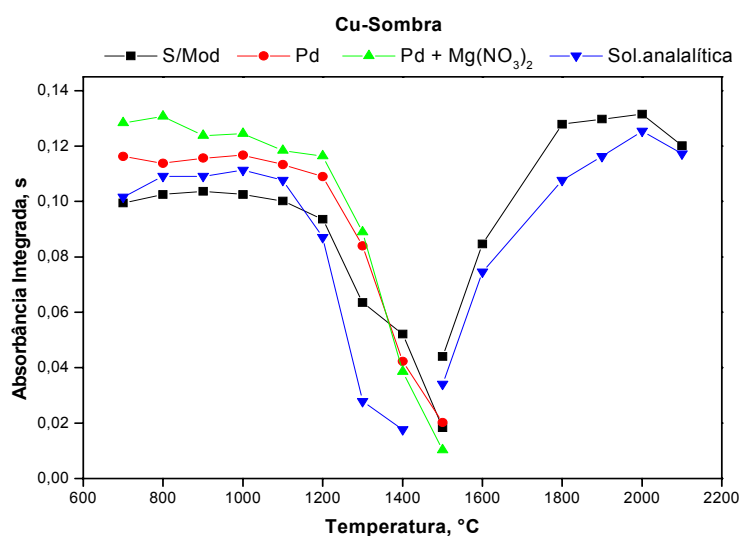


Figura 14. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cu. Pirólise: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cu e sombra de cor azul anil digerida e adicionada de $0,4 \text{ ng}$ de Cu, em presença de $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd, $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd + $3 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cu e sombra de cor azul anil digerida e adicionada de $0,4 \text{ ng}$ de Cu, ambas na ausência de modificador químico.

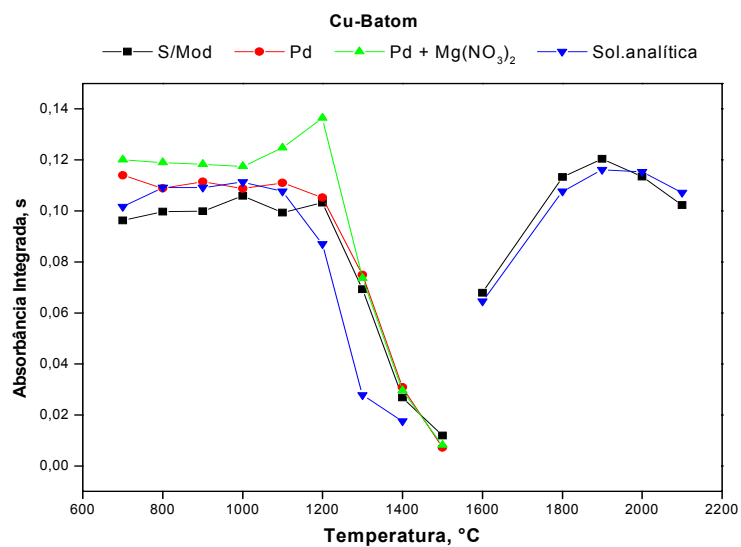


Figura 15. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Cu. Pirólise: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cu e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,4 \text{ ng}$ de Cu, em presença de $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd, $5 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd + $3 \text{ }\mu\text{g}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, e amostra na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo 25 ng mL^{-1} de Cu e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,4 \text{ ng}$ de Cu, ambos na ausência de modificador químico.

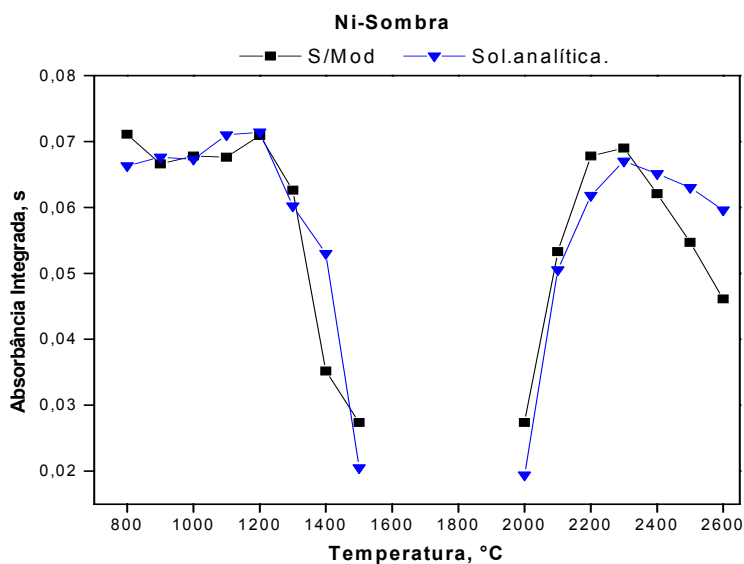


Figura 16 Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Ni. Pirólise: solução analítica contendo 50 ng mL^{-1} de Ni e sombra rosa digerida, ambas na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo de 50 ng mL^{-1} de Ni e sombra de cor rosa, ambas na ausência de modificador químico.

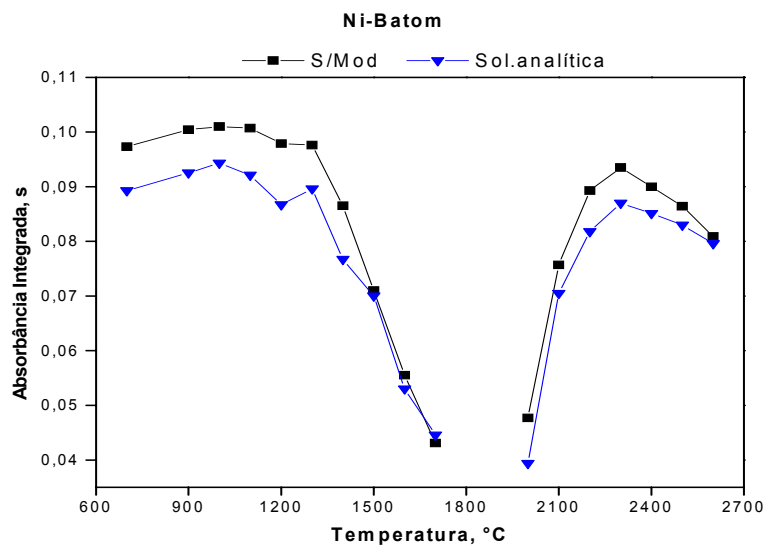


Figura 17. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Ni. Pirólise: solução analítica contendo 50 ng mL^{-1} de Ni e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,2 \text{ ng}$ de Ni, ambos na ausência de modificador químico. Atomização: solução analítica contendo de 50 ng mL^{-1} de Ni e batom de cor salmão digerido e adicionado de $0,2 \text{ ng}$ de Ni, ambos na ausência de modificador químico.

Tabela XII. Temperaturas de pirólise e atomização e modificadores químicos escolhidos para a determinação dos elementos em sombra e batom, por GF AAS.

Elemento	Temperatura de Pirólise, °C	Temperatura de Atomização, °C	Modificador Químico e quantidade (μg)
As	1400	2150	Pd, (5)
Cd	500	1400	$\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (50 + 3)
Co	1300	2100	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (15)
Cr	1300	2500	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (15)
Cu	1100	2000	-
Ni	1200	2300	-
Pb	1100	1700	$\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, (5 + 3)

4.3. PARÂMETROS DE MÉRITO E VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

4.3.1. Parâmetros de Mérito

Na Tabela XIII são apresentados os parâmetros de mérito do método, utilizando GF AAS, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em sombra para área dos olhos e batom, nas condições indicadas na Tabela XII . O limite de detecção (LD) foi calculado a partir da equação: $LD = 3 \times s_{\text{branco}}$, onde s é o desvio padrão de 10 leituras consecutivas do sinal do branco da amostra ($n = 10$). O limite de quantificação foi calculado segundo a equação: $LQ = 10 \times s_{\text{branco}}$. A massa característica (m_0) é a massa de analito (em pg) correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s, sendo calculada a partir da equação abaixo, onde o volume de amostra refere-se à alíquota introduzida no tubo de grafite, sendo a concentração expressa em $\mu\text{g L}^{-1}$.

$$m_0 = \text{vol. de amostra } (\mu\text{L}) \times \text{conc. do analito} \times 0,0044 \text{ A-s/A-s corrigida com o sinal do branco}$$

A faixa de concentração das curvas de calibração constituídas (para a determinação dos analitos na sombra e no batom por GF AAS), os respectivos coeficientes de correlação linear, expressos como média de três curvas de calibração analisadas em dias diferentes, e a massa característica tabelada (m_0 tabelada), são também mostrados na Tabela XIII. As massas características tabeladas são as indicadas no manual do equipamento utilizado,³⁶ e desvios de $\pm 20\%$ são aceitos. O LD e LQ para o Hg (não mostrados na Tabela XIII) são 0,10 e 0,33 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela XIII. Parâmetros de mérito do método desenvolvido para a determinação dos elementos por GF AAS, em sombra e batom; LD: limite de detecção, LQ: limite de quantificação, m_0 : massa característica e R^2 : coeficiente de correlação linear das curvas de calibração.

Elemento	LD, $\mu\text{g g}^{-1}$	LQ, $\mu\text{g g}^{-1}$	m_0 , pg amostra	m_0 , pg tabelado	R^2	Faixa da Curva de Calibração, $\mu\text{g L}^{-1}$
As	0,32	1,06	40,7	40,0	0,9992	5-50
Cd	0,025	0,083	1,27	1,30	0,9994	0,5-5
Co	0,16	0,53	17,0	17,0	0,9992	5-50
Cr	0,10	0,33	6,22	7,0	0,9989	5-50
Cu	0,025	0,083	18,5	17,0	0,9995	5-50
Ni	0,12	0,40	24,3	20,0	0,9999	5-50
Pb	0,035	0,12	38,0	30,0	0,9994	5-50

O LD e LQ foram calculados considerando-se a massa (0,200 g) da amostra e a diluição (50 mL) envolvidas.

4.3.2. Validação da Metodologia Analítica

Conforme citado no item 3.5, na determinação da precisão e exatidão dos resultados, para os elementos estudados nas amostras de sombra para área dos olhos e batom, seguiu-se a Resolução RE n ° 899 da ANVISA.³² Nas Tabelas XIV e XV são mostrados os valores médios obtidos para o desvio padrão relativo (DPR) referentes à precisão intra e inter-corrída, os quais estão dentro da faixa aceitável pela resolução, isto é, valores de $\text{DPR} \leq 5\%$ são recomendados. Os dados referentes à exatidão (% de recuperação) representam as médias das recuperações dos analitos adicionados na forma de solução analítica às amostras de sombra e batom, mediante os testes intra e inter-corrída, ambos em triplicata (com uma leitura para cada replicata), para três faixas de concentração (baixa, média e alta). Nas Tabelas XIV e XV, “**presente**” refere-se às concentrações médias dos analitos já existentes nas amostras, “**adicionado**” refere-se à quantidade adicionada (baixa, média e alta) e “**medido**” refere-se à soma das duas, sendo as médias de cada concentração o resultado da análise em triplicata (com uma leitura para cada replicata). Os valores das recuperações encontradas estão nas faixas aceitas para os níveis de concentração estudados.

Tabela XIV. Precisão intra-corrída, inter-corrída (expressa como DPR - desvio padrão relativo) e exatidão dos resultados, para os elementos determinados em sombra para área dos olhos por GF AAS. Para cada analito foram adicionadas diferentes quantidades à amostra, em triplicata, de forma a se obter soluções consideradas baixas, médias e altas, de acordo com Resolução RE n ° 899 da ANVISA. Os valores mostrados são as médias de 3 replicatas.

	Sombra			Precisão		Exatidão
	Presente, $\mu\text{g L}^{-1}$	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Medido $\mu\text{g L}^{-1}$	Intra-corrída, DPR, %	Inter-corrída, DPR,%	Recuperação, %
As	5,34	5,0	10,8	0,3	1,1	109
	5,34	20,0	23,7	3,3	2,6	91,8
	5,34	40,0	44,7	3,1	2,0	98,4
Cd	1,02	0,5	1,49	2,0	1,8	94,0
	1,02	2,5	3,41	1,1	1,3	95,7
	1,02	5,0	5,87	1,1	0,2	97,1
Co	0,98	5,0	6,10	1,9	2,4	102
	0,98	20,0	22,1	1,9	1,5	106
	0,98	40,0	43,8	0,8	1,6	107
Cr	8,12	5,0	12,2	2,5	2,8	81,6
	8,12	20,0	25,6	1,2	3,0	87,4
	8,12	40,0	48,9	2,0	3,4	102
Cu*	11,4	5,0	15,9	2,2	2,6	90,0
	2,56	20,0	20,8	1,2	2,4	91,1
	2,03	40,0	36,9	0,1	0,3	87,2
Ni	2,02	5,0	6,44	1,3	1,0	88,4
	2,02	20,0	20,9	2,1	3,7	94,4
	2,02	40,0	38,9	0,4	3,4	92,2
Pb*	5,40	10,0	14,4	3,8	3,7	90,0
	25,3	5,0	30,5	2,0	1,2	104
	25,3	20,0	42,3	0,5	2,5	86,0
Hg	0,38	1,0	1,48	3,8	3,5	110
	0,38	3,0	2,87	3,1	0,4	83,0
	0,38	5,0	4,65	2,9	4,4	85,4

*Diferentes amostras foram utilizadas.

Tabela XV. Precisão intra-corrída, inter-corrída (expressa como DPR - desvio padrão relativo) e exatidão dos resultados, para os elementos determinados em batom por GF AAS. Foram adicionadas diferentes quantidades de cada analito à amostra, em triplicata, de forma a se obter concentrações consideradas baixas, médias e altas, de acordo com a Resolução RE n° 899 da ANVISA. Os valores mostrados são as médias de 3 replicatas.

	Batom			Precisão		Exatidão
	Presente, $\mu\text{g L}^{-1}$	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Medido, $\mu\text{g L}^{-1}$	Intra-corrída, DPR, %	Inter-corrída, DPR,%	Recuperação, %
As	< 1,38	10,0	9,00	1,1	2,4	90,0
	< 1,38	20,0	16,1	0,5	1,9	80,3
	< 1,38	40,0	38,2	2,0	3,8	95,5
Cd	0,16	0,5	0,59	3,7	3,2	86,4
	0,16	2,5	3,19	0,9	0,9	101
	0,16	5,0	5,78	0,7	0,8	112
Co	0,76	5,0	4,48	3,0	2,9	94,4
	0,76	20,0	21,4	1,4	3,2	103
	0,76	40,0	43,7	0,8	1,0	109
Cr*	4,83	5,0	9,40	3,3	1,2	91,4
	1,79	20,0	21,2	2,6	3,3	97,0
	1,79	40,0	49,2	1,0	1,8	118
Cu*	2,86	5,0	7,44	3,9	2,1	91,6
	2,86	20,0	20,3	0,6	0,9	87,2
	1,13	40,0	35,0	2,1	0,3	84,7
Ni	3,22	5,0	7,79	1,3	1,5	91,4
	3,22	20,0	21,2	2,0	2,7	89,9
	3,22	40,0	39,8	1,2	0,7	91,4
Pb*	10,1	5,0	14,4	1,2	1,9	86,0
	1,69	20,0	21,2	1,7	2,0	97,6
	1,69	40,0	41,7	0,9	0,8	100
Hg*	0,70	1,0	1,66	2,9	2,0	96,0
	0,70	3,0	3,25	1,2	2,0	84,9
	< 0,40	5,0	4,32	2,1	3,3	86,4

Os valores precedidos de < são os limites de detecção do método.

* Diferentes amostras foram utilizadas.

A reprodutibilidade foi avaliada mediante comparação de técnicas, ICP OES e GF AAS, sendo as determinações feitas em diferentes laboratórios. Conforme pode ser observado nas Tabelas XVI, XVII, XVIII e XIX (adiante), de maneira geral, há concordância entre os valores encontrados mediante as duas técnicas. A partir dos

resultados obtidos, e de acordo com a Resolução RE n ° 899 da ANVISA, pode-se considerar que o método desenvolvido tem precisão e exatidão.

4.4. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO EM SOMBRA E BATOM

As concentrações dos elementos traço foram determinadas por GF AAS e ICP OES, esta usada como forma de avaliar a reprodutibilidade do método desenvolvido. Nas Tabelas XVI e XVIII são mostradas as concentrações dos elementos traço nas amostras de sombra e batom, determinadas mediante ambas as técnicas. A concordância entre as concentrações determinadas mediante as duas técnicas foi avaliada através do teste *t* (*t* de *student*). Nas Tabelas XVII e XIX são mostrados os valores de $t_{\text{experimental}}$ calculados a um nível de confiança de 95%, e comparados com $t_{\text{crítico}}$ (2,78).

As concentrações de Cu, Cr e Ni são as mais altas na maioria das sombras (Tabela XVI), indicando que óxidos destes elementos devem ter sido usados como pigmentos. Como exemplos temos a sombra de cor cinza azulado e a dourada, nas quais as concentrações de Cr e Cu são 1,29% (m/m) e 19,9% (m/m), respectivamente. Nestes casos, o Cr e o Cu não são elementos traço, mas sim elementos majoritários. A sombra de cor preta possui concentrações relativamente altas de As ($11,9 \mu\text{g g}^{-1}$) e Pb ($4,66 \mu\text{g g}^{-1}$), considerando que estes elementos são tóxicos. A concentração de Cd é baixa ou não detectada nas amostras de sombra analisadas. Salienta-se que interferência espectral do As sobre o Cd pode ocorrer nas determinações feitas por ICP OES, quando o As está presente em concentração 10 vezes superiores àquela do Cd, conforme reportado por Lambkin *et al.*²⁹. A fim de amenizar esta interferência e garantir a exatidão dos resultados, o sinal do Cd foi lido em altura de pico na solução da amostra de sombra preta, onde a concentração de As é bem mais alta que a do Cd. As concentrações de Co na sombra de cor preta, bege e dourada, Pb nas sombras de cor rosa, cinza azulado e dourada e Cr na sombra de cor verde determinadas por GF AAS e ICP OES não são concordantes. Os valores de $t_{\text{experimental}}$ calculados para estes elementos nestas amostras são maiores que o valor de $t_{\text{crítico}}$ (Tabela XVII). As amostras de sombra analisadas, em especial as sombras sob a forma de pó compacto, são formuladas à base de talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e, segundo Paneva *et al.*,³⁰ os metais alcalinos terrosos, quando presentes em altas concentrações, interferem na determinação de elementos traço (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, entre outros) por ICP OES. O Ca e principalmente o Mg presentes como elementos majoritários nas sombras de cor preta, bege, cinza azulado, verde e dourada, (Tabela X) podem interferir no sinal dos elementos traço determinados por ICP OES, o que pode ter levado à obtenção de resultados

significativamente diferentes entre as duas técnicas. Também é mostrado por Imai *et al.*³⁷ em seu trabalho, a interferência de matriz na determinação de Pb por GF AAS. No presente trabalho, em duas amostras de sombra as concentrações de Pb encontradas não foram concordantes (Tabela XVI). Numa delas (a sombra de cor cinza azulado) a concentração de Pb é muito baixa e próxima ao limite de detecção do método usado na determinação por ICP OES, inviabilizando a comparação. Na sombra de cor rosa claro a comparação é possível, podendo-se inferir que há interferência da matriz. Contudo, de acordo com os testes feitos conforme a Resolução da ANVISA,³² as recuperações variaram de 86 a 104, consideradas quantitativas.

Pode-se observar nas Tabelas XVIII e XIX que, de maneira geral, as concentrações dos elementos determinadas nas amostras de batom são concordantes entre si, sendo os valores de $t_{\text{experimental}}$ menores que o valor de $t_{\text{crítico}}$ (Tabela XIX). As exceções são as concentrações de Cr no batom de cor marrom e Ni no batom de cor rosa, que são significativamente diferentes, com valores de $t_{\text{experimental}}$ maiores que de $t_{\text{crítico}}$. Na Tabela XVIII pode-se notar que as concentrações de Cr e Ni nos batons de cor marrom e rosa são maiores quando determinadas por ICP OES. Isto pode ser resultado da interferência da matriz, como já discutido anteriormente, bastante comum quando são analisadas amostras cujas matrizes são complexas, como é o caso da sombra e batom.

As concentrações de Hg determinadas nas amostras de sombra e batom são baixas ou menores que o limite de detecção. Os resultados foram confirmados através de novas análises e testes de recuperação do analito, fazendo-se adições às amostras de sombra antes da decomposição em forno de microondas, para certificar-se de que não havia perda de Hg e também avaliar a possível interferência de matriz. Para as adições feitas de forma a se obter $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg na solução da amostra, obteve-se recuperação média de 83,8% para o batom e 87% para a sombra, consideradas quantitativas para este nível de concentração. Com isto, foi confirmando não haver perda significativa do Hg no processo de decomposição das amostras e, ao mesmo tempo, foi possível avaliar que o sinal de Hg não foi suprimido por efeito da interferência da matriz.

Ao compararmos as Tabelas XVI e XVIII podemos observar que as concentrações dos elementos traço nas amostras de batom são, de maneira geral, inferiores às concentrações encontradas nas amostras de sombra. A concentração de As é menor que o LD em todas as amostras de batom, e para verificar a possibilidade de interferência de matriz no ICP OES foram feitos testes de recuperação de As no batom, obtendo-se 85% de recuperação. Como a recuperação obtida é considerada quantitativa para a concentração

em questão ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), concluindo-se que, de fato, a concentração de As é baixa nos batons.

Tabela XVI. Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) dos elementos traço nas amostras de sombra para a área dos olhos, determinadas mediante as diferentes técnicas. As incertezas são os desvios padrão de três determinações ($n = 3$).

Técnica		Cor da Sombra									
		Preta	Azul	Rosa claro	Cinza azulado	Grafite	Vinho	Bege	Cinza	Verde	Dourada
As	GF AAS	11,1 ± 0,3	1,41 ± 0,20	< 0,32	4,26 ± 0,40	3,37 ± 0,60	< 0,32	<0,32	< 0,32	0,42 ± 0,10	< 0,32
	ICP OES	11,9 ± 0,5	< 4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41	<4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41
Cd	GF AAS	< 0,025	0,40 ± 0,04	0,053 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,10 ± 0,01	< 0,025	< 0,025	<0,025	< 0,025	0,041 ± 0,004
	ICP OES	< 0,058	0,45 ± 0,01	< 0,058	0,22 ± 0,07	< 0,058	< 0,058	< 0,058	< 0,058	<0,058	< 0,058
Co	GF AAS	10,8 ± 0,6	1,50 ± 0,13	1,43 ± 0,11	4,64 ± 0,20	3,91 ± 0,22	6,88 ± 0,45	1,13 ± 0,06	12,3 ± 0,9	16,8 ± 0,4	6,28 ± 0,43
	ICP OES	10,4 ± 0,1	1,57 ± 0,07	1,46 ± 0,41	4,82 ± 0,58	4,17 ± 0,20	6,48 ± 0,20	2,91 ± 0,60	12,8 ± 0,5	16,2 ± 1,1	4,91 ± 0,21
Cr	GF AAS	213 ± 14	137 ± 9	8,92 ± 0,83	1,19 ± 0,04 ^a	51,9 ± 1,4	13,5 ± 0,2	3,52 ± 0,52	14,8 ± 1,2	6,71 ± 0,90	5,59 ± 0,16
	ICP OES	206 ± 13	137 ± 42	9,33 ± 0,18	1,26 ± 0,05 ^a	54,8 ± 3,1	13,0 ± 1,7	3,29 ± 0,30	16,2 ± 0,1	10,4 ± 0,10	5,19 ± 0,21
Cu	GF AAS	244 ± 11	8,05 ± 1,13	4,32 ± 0,38	1,87 ± 0,49	0,34 ± 0,04	2,64 ± 0,10	3,48 ± 0,07	3,27 ± 0,79	3,82 ± 0,32	19,9 ± 0,2 ^{a, b}
	ICP OES	246 ± 12	6,36 ± 0,25	4,47 ± 0,51	1,32 ± 0,20	< 0,21	3,86 ± 0,96	3,36 ± 0,56	3,16 ± 0,27	3,73 ± 0,38	17,8 ± 1,1 ^a
Ni	GF AAS	106 ± 8	12,6 ± 0,4	12,9 ± 0,1	7,21 ± 0,58	58,9 ± 0,2	11,5 ± 0,7	10,3 ± 0,7	26,3 ± 2,5	22,1 ± 0,3	13,6 ± 0,7
	ICP OES	89 ± 2	13,7 ± 0,6	13,6 ± 0,6	7,56 ± 0,61	52,1 ± 1,6	13,4 ± 2,2	9,20 ± 0,50	26,4 ± 0,4	21,2 ± 0,9	14,8 ± 1,7
Pb	GF AAS	4,56 ± 0,12	5,29 ± 0,11	5,44 ± 0,30	2,12 ± 0,27	4,38 ± 1,07	8,40 ± 0,16	7,69 ± 0,28	8,03 ± 0,17	7,10 ± 0,84	13,0 ± 0,3
	ICP OES	4,66 ± 0,33	5,26 ± 0,22	< 1,12	< 1,12	4,51 ± 0,20	8,49 ± 0,73	6,60 ± 1,00	7,40 ± 1,13	7,60 ± 0,93	< 1,12
Hg	CV AAS	0,11 ± 0,02	0,74 ± 0,08	0,24 ± 0,07	< 0,10	< 0,10	0,21 ± 0,0	0,22 ± 0,06	0,28 ± 0,05	< 0,10	0,15 ± 0,03

Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método, considerando-se a massa (0,200 g) da amostra e as diluições envolvidas.

^a: concentração em % (m/m). ^b: determinada por FAAS.

Tabela XVII. Valores de t calculados para o nível de significância de 95%, a partir das concentrações de elementos traço nas amostras de sombra para a área dos olhos, determinadas por ICP OES e GF AAS (Tabela XVI); $t_{\text{crítico}} = 2,78$ e $t_e = t$ calculado.

	Cor da Sombra									
	Preta	Azul	Rosa claro	Cinza azulado	Grafite	Vinho	Bege	cinza	Verde	Dourada
As	$t = 2,37$	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
Co	$t = 1,14$	$t = 0,82$	$t = 0,10$	$t = 0,41$	$t = 1,52$	$t = 1,42$	$t = 5,11$	$t = 0,84$	$t = 0,89$	$t = 4,22$
Cr	$t = 0,63$	$t = 0,00$	$t = 0,90$	$t = 1,63$	$t = 1,48$	$t = 0,05$	$t = 0,61$	$t = 1,93$	$t = 7,69$	$t = 2,33$
Cu	$t = 0,21$	$t = 2,07$	$t = 0,35$	$t = 1,80$	nc	$t = 2,19$	$t = 0,29$	$t = 0,23$	$t = 0,31$	nc
Ni	$t = 2,81$	$t = 1,92$	$t = 2,02$	$t = 0,72$	$t = 0,21$	$t = 1,43$	$t = 2,21$	$t = 0,068$	$t = 1,64$	$t = 1,02$
Pb	$t = 0,49$	$t = 0,17$	nc	nc	$t = 0,21$	$t = 0,20$	$t = 1,83$	$t = 0,96$	$t = 0,63$	nc
Cd	nc	$t = 2,08$	nc	$t = 0,00$	nc	nc	nc	nc	nc	nc

nc : t_e não calculado, para concentrações menores do que o limite de detecção ou detectadas apenas por uma das técnicas. Para Hg não foi feita análise estatística, uma vez que este elemento foi determinado somente por uma técnica (CV AAS).

Tabela XVIII. Concentrações (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de elementos traço nas amostras de batom, determinadas mediante as diferentes técnicas. As incertezas são os desvios padrão de três determinações ($n = 3$).

Técnica		Cor do batom								
		Rosa intenso	Chocolate	Vermelho	Prata	Marrom	Salmão	Ferrugem	Cobre	Rosa
As	GF AAS	< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32	< 0,32
	ICP OES	< 4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41	< 4,41
Cd	GF AAS	$0,14 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,08$	$0,86 \pm 0,08$	$0,21 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,02$	< 0,025	< 0,025
	ICP OES	$0,17 \pm 0,03$	< 0,058	$0,12 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,05$	$0,79 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,04$	< 0,058	< 0,058	< 0,058
Co	GF AAS	$0,27 \pm 0,06$	$1,63 \pm 0,10$	$0,19 \pm 0,00$	$0,24 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,02$	$0,20 \pm 0,02$
	ICP OES	< 0,20	$1,77 \pm 0,95$	< 0,20	$0,29 \pm 0,06$	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Cr	GF AAS	$1,93 \pm 0,17$	$1,58 \pm 0,68$	$3,34 \pm 0,71$	$1,20 \pm 0,11$	$4,07 \pm 0,17$	$1,40 \pm 0,28$	$1,84 \pm 0,35$	$4,21 \pm 0,30$	$0,35 \pm 0,02$
	ICP OES	$2,07 \pm 0,35$	$1,76 \pm 0,06$	$3,89 \pm 1,26$	$1,33 \pm 0,32$	$5,43 \pm 0,05$	$1,06 \pm 0,38$	$2,35 \pm 0,05$	$4,60 \pm 0,19$	$0,37 \pm 0,01$
Cu	GF AAS	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	< 0,100	$0,65 \pm 0,10$	$0,58 \pm 0,06$	$0,86 \pm 0,12$
	ICP OES	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	< 0,21	$0,67 \pm 0,11$	$0,52 \pm 0,16$	$0,89 \pm 0,24$
Ni	GF AAS	$2,17 \pm 0,61$	$2,55 \pm 0,06$	$3,68 \pm 0,68$	$1,42 \pm 0,35$	$1,90 \pm 0,15$	$1,24 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,40$	$1,99 \pm 0,19$	$0,54 \pm 0,02$
	ICP OES	$3,08 \pm 0,47$	$2,72 \pm 0,08$	$4,43 \pm 0,68$	$1,29 \pm 0,28$	$2,06 \pm 0,32$	$1,36 \pm 0,15$	$0,74 \pm 0,09$	$2,28 \pm 0,06$	$1,36 \pm 0,08$
Pb	GF AAS	< 0,035	$1,88 \pm 0,17$	$1,41 \pm 0,00$	< 0,035	< 0,035	$0,95 \pm 0,12$	$0,36 \pm 0,04$	$2,67 \pm 0,12$	$0,43 \pm 0,01$
	ICP OES	< 1,12	< 1,12	< 1,12	< 1,12	< 1,12	< 1,12	< 1,12	$2,02 \pm 0,64$	< 1,12
Hg	CV AAS	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Os valores precedidos por < são os limites de detecção do método, considerando-se a massa da amostra e as diluições envolvidas.

Tabela XIX. Valores de t calculados para o nível de significância de 95%, a partir das concentrações de elementos traço determinadas nas amostras de batom mediante as técnicas de ICP OES e GF AAS (Tabela XVIII); $t_{\text{crítico}} = 2,78$ e $t_e = t$ calculado.

	Cor do batom								
	Rosa intenso	Chocolate	Vermelho	Prata	Marrom	Salmão	Ferrugem	Cobre	Rosa
Cd	$t = 1,65$	nc	$t = 0,00$	$t = 1,49$	$t = 0,17$	$t = 0,24$	nc	nc	nc
Co	nc	$t = 0,25$	nc	$t = 1,11$	nc	nc	nc	nc	nc
Cr	$t = 0,31$	$t = 0,12$	$t = 0,66$	$t = 0,54$	$t = 10,8$	$t = 1,25$	$t = 2,71$	$t = 1,90$	$t = 1,54$
Cu	nc	nc	nc	nc	nc	nc	$t = 0,19$	$t = 0,44$	$t = 0,19$
Ni	$t = 2,05$	$t = 1,70$	$t = 1,35$	$t = 0,50$	$t = 0,59$	$t = 0,59$	$t = 0,65$	$t = 2,61$	$t = 17,8$
Pb	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	$t = 1,73$	nc

nc: t_e não calculado, para concentrações menores do que o limite de detecção ou detectadas por apenas uma das técnicas.
O Hg e As não foram detectados em todas as amostras de batom analisadas.

As amostras de sombra analisadas (Tabela VI) na fase inicial do trabalho eram antigas (foram fabricadas 15 a 20 anos atrás), são as amostras de cor preta, azul, rosa claro, cinza azulado e grafite. As amostras restantes (de cor vinho, bege, cinza, verde e dourada) foram compradas recentemente no comércio local. As concentrações encontradas nas amostras antigas e atuais, com exceção da sombra preta, estão de maneira geral na mesma ordem de grandeza. As variações existentes estão possivelmente ligadas às cores, em função dos óxidos metálicos presentes, e não a uma mudança da qualidade dos componentes das formulações das sombras para a área dos olhos.

Na Tabela XX pode-se observar que as concentrações de As, Co, Cr, Ni e Pb encontradas nas amostras de sombras analisadas neste trabalho são semelhantes às relatadas por Sainio *et al.*,⁴ para amostras de sombra de diferentes cores e marcas, da Finlândia.

Mesmo presentes em concentrações relativamente baixas, Cr e Ni são os elementos traço em maiores concentrações nos batons analisados, assim como nas amostras de sombra para área dos olhos. As concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb encontradas nas amostras de batom analisadas são muito baixas se comparadas com as citadas por Nnorom *et al.*¹⁵ (conforme Tabela XXI) para batons produzidos na Nigéria. As altas concentrações citadas pelo autor podem estar associadas à baixa pureza dos componentes das formulações de batom produzidos na Nigéria.

Tabela XX. Concentrações dos elementos encontrados nas amostras de sombra para área dos olhos e comparação com as citadas por Sainio *et al.*⁴.

Elemento	Este trabalho $\mu\text{g g}^{-1}$	Sainio <i>et al.</i> $\mu\text{g g}^{-1}$
As	< 0,32 - 11,9	< 0,5 - 16,8
Co	1,43 - 16,8	0,5 - 41,2
Cr	3,29 - 12885	0,4 - 5470
Ni	7,21 - 106	0,5 - 49,7
Pb	< 1,12 - 8,49	< 0,5 - 16,8

Tabela XXI. Concentrações dos elementos encontradas nas amostras de batom e comparação com as citadas por Nnorom *et al*¹⁵.

Elemento	Este trabalho $\mu\text{g g}^{-1}$	Nnorom <i>et al</i> $\mu\text{g g}^{-1}$
Cd	< 0,025 - 0,86	0,5 - 2,40
Cr	0,35 - 4,60	20,5 - 58,8
Ni	0,54 - 4,43	7,00 - 22,8
Pb	0,035 - 2,37	28,7 - 252

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o método de decomposição da amostra adotado (adaptação do método EPA 3052) foi eficiente, por ter sido possível determinar elementos majoritários e traço em sombra e batom decompostos da mesma maneira. Por ser a decomposição da amostra realizada em sistema fechado, foi possível determinar elementos voláteis como Hg e As.

Na validação da metodologia proposta, feita mediante comparação entre GF AAS e ICP OES (reprodutibilidade) e testes de recuperação, a precisão e exatidão obtidas foram satisfatórias, mostrando que o método desenvolvido pode ser usado para a determinação de Hg, Cu, As, Co, Cr, Ni, Cd e Pb em sombra e batom.

De acordo com o método desenvolvido, o mesmo programa de temperatura e tempo e modificador químico escolhido para cada elemento (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb) podem ser utilizados para sombra para área dos olhos e batom, nas determinações por GF AAS.

Resultados não concordantes foram encontrados para algumas amostras de sombra e batom determinados pelas diferentes técnicas (GFAAS e ICP OES), provavelmente por interferência da matriz, que ocorre principalmente nas determinações por ICP OES, e devido a isto é recomendado diluir as soluções. Porém, em certas amostras a diluição fica limitada à baixa concentração do analito. A técnica GF AAS está também sujeita a interferências de matriz, mas é menos pronunciada porque a maior parte da matriz é eliminada na etapa de pirólise.

Nas amostras de sombra para a área dos olhos as concentrações de alguns elementos são relativamente altas, indicando que a matéria prima utilizada contém impurezas. Os elementos encontrados em maiores concentrações são Cr, Ni e Cu, enquanto que as concentrações de As (com exceção da sombra preta), Cd, Co e Pb são menores.

Amostras de sombra para a área dos olhos, produzidas há acerca de 15 anos e atuais foram analisadas e as concentrações encontradas foram da mesma ordem de grandeza, concluindo-se que as variações existentes estão possivelmente ligadas às cores, em função dos óxidos metálicos presentes, e não a uma expressiva mudança da qualidade dos componentes das formulações usadas.

As concentrações dos elementos determinados no batom são inferiores àquelas encontradas na sombra, e isto se deve principalmente à matriz básica do batom, ser composta de ceras e óleos, estando os óxidos inorgânicos presentes em menor proporção. Além disto, é esperado que haja um maior controle das impurezas dos componentes destas formulações, por ser o batom aplicado diretamente sobre mucosa e parcialmente ingerido. As baixas concentrações de Cd e Pb encontradas nos batons não devem ser negligenciadas, por ser o batom aplicado regularmente sobre os lábios e parcialmente ingerido, sendo que estes elementos podem se acumular no organismo humano.

É possível que alguns tipos de sombra e batom possam apresentar riscos a saúde por serem aplicados diretamente sobre a pele (pálpebra) e lábios.

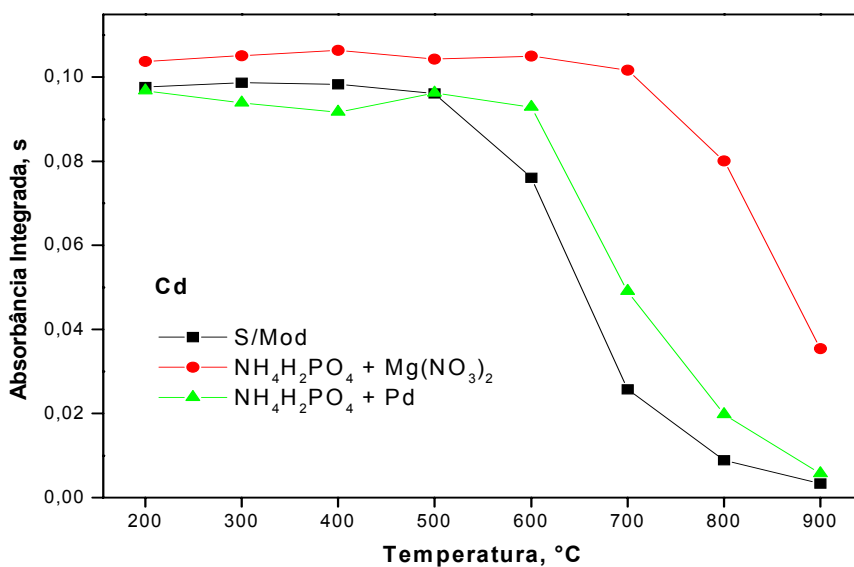
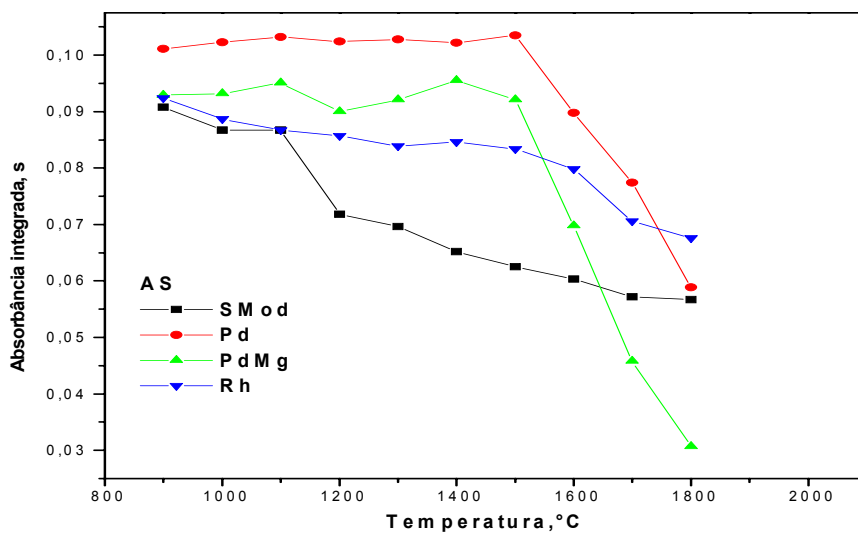
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

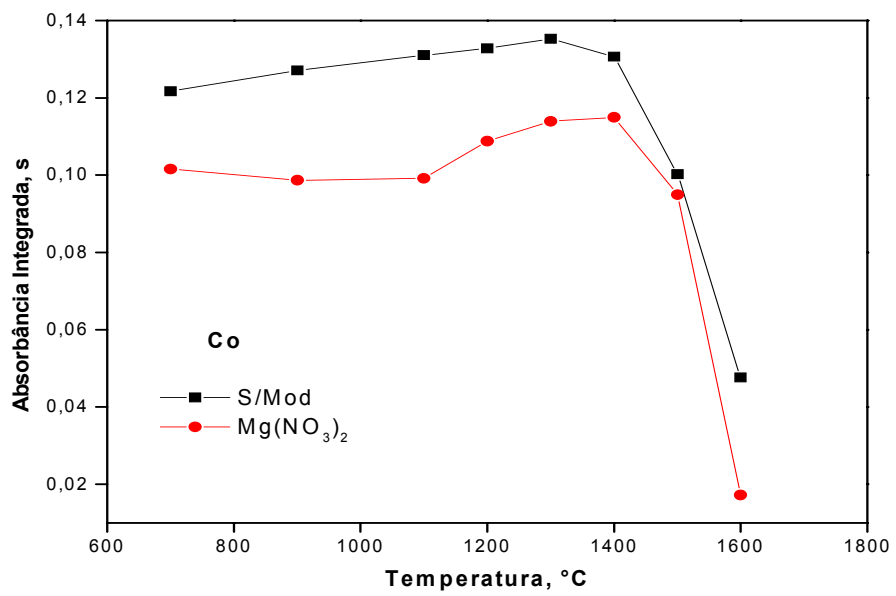
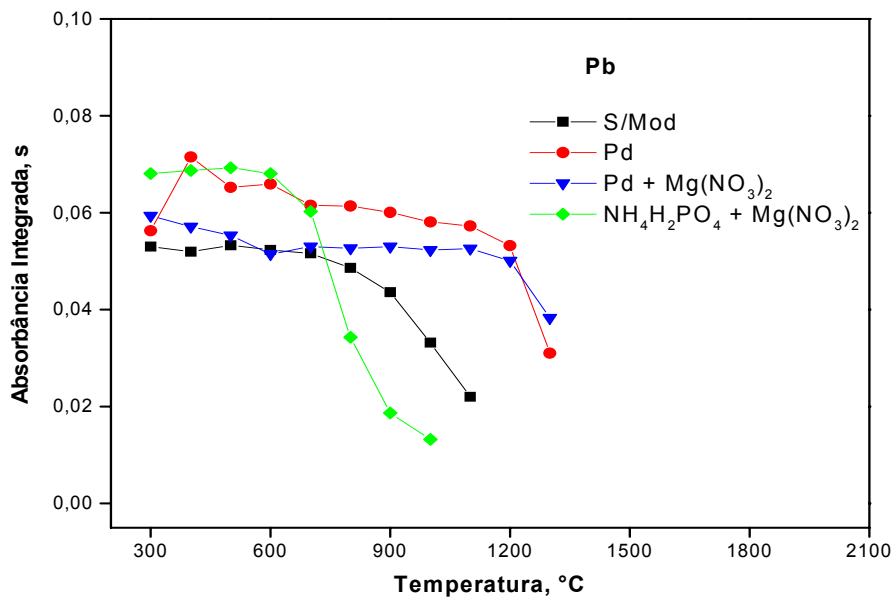
1. Kumar, S.; *Technovation* **2005**, 25, 1263.
2. Os marcos da história dos cosméticos; <http://www.época.globo.com.br>, acessado em 11/03/06.
3. Guia dos curiosos; <http://www.Guiadoscuriosos.com.br>, acessado em 11/03/06.
4. Sainio, E. L.; Henriks, M. L.; and Kanerva, L.; *Contact Dermatitis*. **2000**, 42, 5.
5. Zoe Draelos, M. D. *Cosméticos em dermatologia*; V. M. F. Artes Médicas (Edit), 35, 1991.
6. Heavy Metals and Chelation; <http://www.extremehealthUS.com>, acessado em 12/03/06.
7. Ketel, W. G. Van and Liem, D. H.; *Contact Dermatitis* **1981**, 7, 217.
8. Sainio, E. L. Henriks-Eckerman, M. L. and Kanerva, L.; *Contact Dermatitis* **1996**, 34, 364.
9. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Lei N° 6360/1976, Resolução N° 79/2000.
10. FDA/CFSAN: Summary of Color Additives Listed for use US; <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-co12.html>, acessado em 25/3/2008.
11. Yamada, M. Minami, T. Yamada, G. Tohno, Y. Tohno, S. Ykeda, Y. Tashiro, T. Kohno, Y. Kawakami, K.; *Sci. Total Environ.* **1997**, 199, 293.
12. Gamer, A. O. Leibold, E. and Ravenzwaay, Van B.; *Toxicology in vitro* **2006**, 20, 301.
13. Welcomme, E.; Walter, P.; Van Elslande, E.; Tsoucaris, G.; *Appl. Phys. A* **2006**, 83, 551.
14. Goltz, D. M.; Charleton, K.; Cloutis, E.; Grinberg, P.; Collis, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 140.
15. Nnorom, I. C. Igwe, J. C. and Oji-Nnorom, C. G.; *African J. Biotechn.* **2005**. 4 (10), 1133.
16. Bocca, B.; Forte, G.; Petrucci, F.; Cristaudo, A.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2007**, 44, 1197.
17. Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos da ANVISA. Brasília, 2007, p 71.

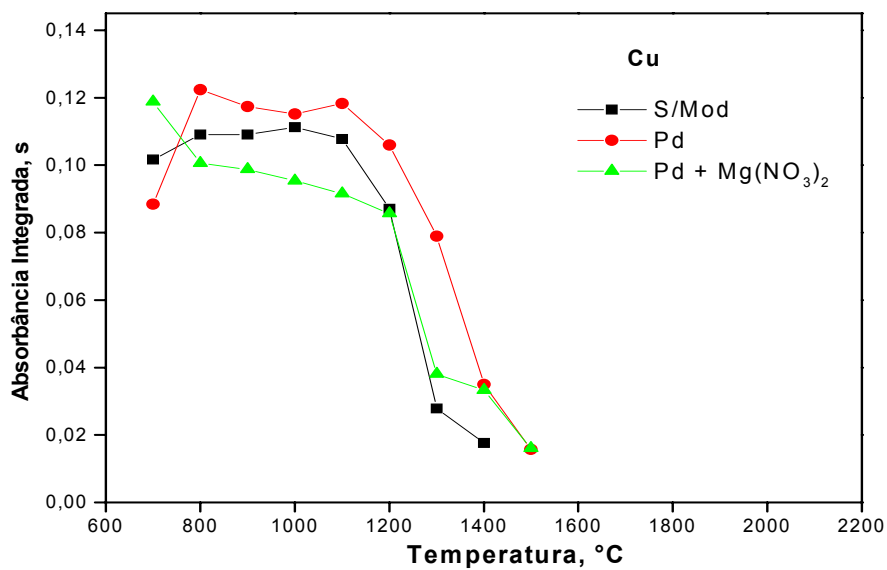
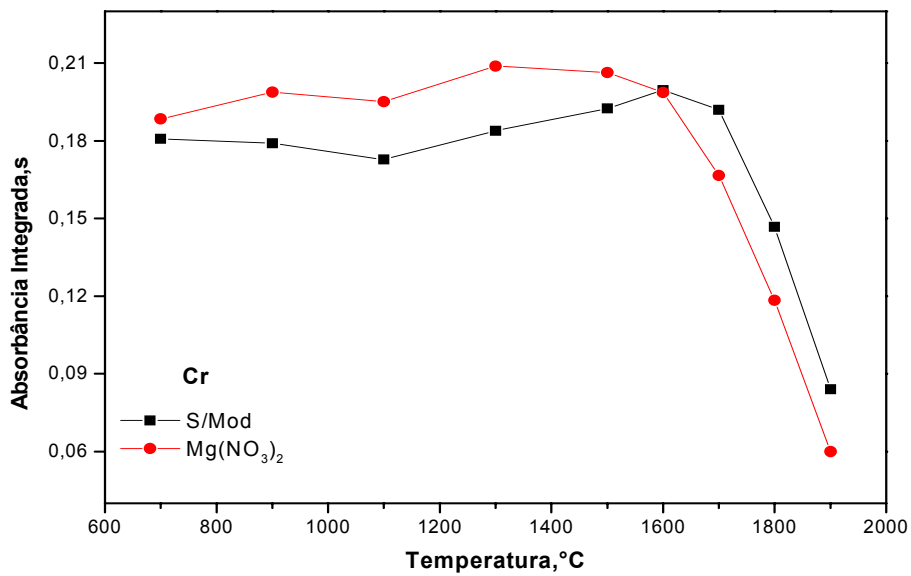
18. Welz, B. and Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3^a Ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999, p 59.
19. Bentlin, S. R. F. Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de metais e metalóides em tinta. UFRGS. **2007** Dissertação de Mestrado.
20. Petry, C. F. Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES UFRGS. **2005**, Dissertação de Mestrado.
21. Pozebon, D. Uso da vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras no ICP-MS. UFSC. **1998**, Tese de Doutorado.
22. Collasiol, A. Extração de mercúrio de solos e sedimentos auxiliada por ultra-som. UFRGS. **2004**, Dissertação de Mestrado.
23. Bentlin, F. R. S.; Pozebon, D.; Mello, P. A.; Flores, E. M. M.; *Anal. Chim Acta* **2007**, 602, 23.
24. Wang, Z.; Wang, S.; Cai, M.; *Talanta* **2007**, 72, 1723.
25. Santos, W. N. L.; Dias, F. S.; Fernandes, M. S.; Rebouças, M. V.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Ferreira, S. L. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, 20, 127.
26. Carlosena, A.; Lopez-Mahía, P.; Muniategui, S.; Fernández, E.; Prada, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 129, 333.
27. Cal-Prieto, M. J.; Carlosena, A.; Andrade, J. M.; Muniategui, S.; Lopez-Mahía, P.; Prada, D.; *At. Spectrosc.* **2000**, 21, 93.
28. Huang, J.; Hu, X.; Zhang, J.; Li, K.; Yan, Y.; Xu, X.; *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2006**, 40, 227.
29. Lambkin C. D.; *Sci. Total Environ.* **2000**, 256, 77.
30. Paneva, V. Z.; Cundeva, K.; Stafilyov, T.; *Geost. and Geoanal. Research* **2007**, 31, 51.
31. Larrea, M. T.; Zaldivar, B.; Farinas, J. C.; Firgaira, L. G.; Pomares, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 145.
32. Guia para validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. Resolução ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) - RE nº 899, 23/05/2003. D.O.U. 02/06/2003
33. EPA (Environmental Protection Agency) EPA 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, 1996.
34. Orientação sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos. INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) - DOC-CGCRE-008, 06/2007.

35. Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood Ltd: Chichester, Inglaterra, **1986**, p 202.
36. Perkin Elmer. The THGA Graphite Furnace: Techniques and Recommended conditions. B3210.10, 1995.
37. Imai, S.; Tanaka, T.; Saito, K.; Hayashi, Y.; *Anal. Sci.* **1992**, 8, 885.

ANEXO I







Curvas de temperatura de pirólise dos elementos em solução analítica, na presença dos diferentes modificadores químicos.