

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Lucas Vinicius de Faria

**Tratamento de amostras de cosméticos faciais para análise eletroquímica de cobre,
chumbo e zinco**

Juiz de Fora

2017

Lucas Vinicius de Faria

**Tratamento de amostras de cosméticos faciais para análise eletroquímica de cobre,
chumbo e zinco**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Química da Universidade
Federal de Juiz de Fora como requisito parcial
a obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Renato Camargo Matos

Juiz de Fora

2017

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Mauricio e Célia, pelo imenso amor, preocupação e confiança que sempre tiveram durante toda a vida.

À minha noiva, Viviane, pelo amor, carinho, apoio diário e pela paciência que sempre teve em mais essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me abençoado nestes 25 anos de vida, proporcionando-me momentos inesquecíveis.

Agradeço a minha mãe Célia e ao meu pai Maurício, pela educação, apoio, compreensão e convivência nestes anos de vida. Sem eles não seria possível esta conquista.

Agradeço a minha noiva e futura esposa Viviane por todo amor, carinho, apoio nos momentos difíceis desta jornada e pela ajuda na aquisição das amostras.

Agradeço ao professor Renato pela confiança, amizade, ensinamentos desde o período da graduação e orientação do trabalho.

Agradeço aos professores Rafael e Marcone pela contribuição na etapa de qualificação para continuidade do trabalho.

Agradeço aos amigos do NUPIS, Gustavo, Fausto, Guilherme, Fernanda, Raiane, Taimara, Bruno, Henrique, Ana Luísa, Roberto, Ana Maria e Davi pelo convívio, trocas de conhecimentos e momentos de descontração durante esta jornada.

Agradeço em especial ao Thalles por toda ajuda nas digestões das amostras no forno micro-ondas e nas análises na absorção atômica.

Agradeço também a todos que de alguma forma contribuíram para a execução do trabalho.

À CAPES, FAPEMIG, CNPq e UFJF pelo auxílio financeiro.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

“Decidi há muito tempo não caminhar à sombra de alguém. Se eu fracassar ou obtiver sucesso, terei vivido acreditando em mim.”

(Whitney Houston)

RESUMO

Produtos cosméticos como sombra para os olhos, pó compacto e batom são utilizados demasiadamente pela sociedade feminina em busca de uma melhor aparência. Entretanto é importante destacar que nem todos produtos estão isentos de impurezas como metais, os quais podem ser tóxicos ao ser humano. O objetivo deste trabalho foi otimizar um procedimento adequado para o tratamento de amostra de cosméticos faciais (batom, pó compacto e sombra) empregando planejamento de experimentos (Box Behnken e fatorial 3^2 com triplicata no ponto central) com digestões em chapa de aquecimento e forno micro-ondas utilizando misturas de ácido nítrico e clorídrico concentrados, para a determinação eletroquímica de cobre, chumbo e zinco. Para análise destes metais trabalhou-se com um conjunto de três eletrodos: eletrodo de carbono vítreo modificado com mercúrio (trabalho), Ag/AgCl (referência) e platina (auxiliar). A modificação do eletrodo de carbono vítreo com mercúrio foi feita *in situ*, isto é, simultaneamente com a deposição dos analitos, sendo necessário o tempo de 300 s para deposição. Parâmetros envolvidos com a etapa de redissolução da voltametria de onda quadrada como frequência, amplitude e incremento de potencial foram otimizados de modo univariado, sendo as condições otimizadas respectivamente (60 Hz, 45 mV e 7 mV). As análises de cobre e chumbo foram feitas simultaneamente utilizando como eletrólito suporte ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹, enquanto que o zinco foi analisado separadamente empregando o tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH=4,6) como eletrólito suporte. O forno micro-ondas foi o método escolhido para digestão de todas as amostras de cosméticos faciais, onde as recuperações variaram de 83-108%, 67-76% e 75-103% respectivamente para cobre, chumbo e zinco. Os limites de detecção do método para cobre, chumbo e zinco variaram de 0,05-0,36 µg g⁻¹, e os limites de quantificação de 0,36-1,16 µg g⁻¹. Foram analisadas 9 amostras, sendo que as concentrações de Cu, Pb e Zn variaram respectivamente em 14-26,68 µg g⁻¹; 1,31-9,74 µg g⁻¹ e 7,1-42064 µg g⁻¹. Para validação dos resultados obtidos eletroquimicamente, empregou-se a F AAS (Cu e Zn) e GF AAS (Pb). A partir de testes estatísticos verificou-se que não houve evidências de diferenças significativas entre o método desenvolvido eletroquimicamente e F AAS, GF AAS com 95% de confiança. Os níveis de concentrações encontrados para os metais ficaram abaixo do nível estabelecido pela sociedade europeia, não oferecendo risco a saúde humana, no que tange aos metais analisados.

Palavras-chave: Cosméticos faciais, cobre, chumbo, zinco, forno micro-ondas, e voltametria de onda quadrada.

ABSTRACT

Cosmetic products such as eye shadow, compact powder and lipstick are used too much by the feminine society in search of a better appearance. However, it is important to note that not all products are free from impurities such as metals, which can be toxic to humans. The objective of this work was to optimize a suitable procedure for the treatment of facial cosmetic samples (lipstick, compact powder and eye shadow), employing experiment planning (Box Behnken and factorial 3^2 with triplicate at the central point), With digestion in heating plate and microwave oven using concentrated nitric and hydrochloric acid mixtures, for the electrochemical determination of copper, lead and zinc. For analysis of these metals we worked with a set of three electrodes: mercury modified glass carbon electrode (work), Ag / AgCl (reference) and platinum (auxiliary). The modification of the glassy carbon electrode with mercury was done in situ, that is, simultaneously with the deposition of the analytes, being necessary the time of 300 s for deposition. Parameters involved with the step of redissolution of the square wave voltammetry frequency, amplitude and potential increase were optimized univariate. being the conditions optimized respectively (60 Hz, 45 mV and 7 mV). Copper and lead analyzes were performed simultaneously using 0.1 M hydrochloric acid as the electrolyte, While the zinc was analyzed separately using the 0.1 M acetate buffer (pH = 4.6) as the electrolyte. The microwave oven was the method chosen for digestion of all samples of facial cosmetics, where recoveries varied from 83-108%, 67-76% and 75-103% respectively for copper, lead and zinc. Limits of detection of the method for copper, lead and zinc varied from 0,05-0,36 $\mu\text{g g}^{-1}$, and the limits of quantification of 0,36-1,16 $\mu\text{g g}^{-1}$. Nine samples were analyzed, with concentrations of Cu, Pb and Zn varying respectively in 14-26.68 $\mu\text{g g}^{-1}$; 1.31-9.74 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 7.1-42064 $\mu\text{g g}^{-1}$. For the validation of the results obtained electrochemically, an F AAS (Cu and Zn) and GF AAS (Pb) were used. From statistical tests it was verified that there was no evidence of significant differences between the electrochemically developed method and F AAS, GF AAS with 95% confidence. The concentration levels found for metals are below the level established by the European company and do not pose a risk to human health as regards the metals analyzed.

Keywords: Facial cosmetics, copper, lead, zinc, microwave oven and square wave voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da venda de cosméticos no Brasil.....	18
Figura 2 – Representação espacial dos pontos experimentais de um planejamento fatorial Box Behnken.....	22
Figura 3 – Representação esquemática da forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada.....	24
Figura 4 – Estudo da otimização da amplitude de pulso para análise de Cu, Pb e Zn. Condições instrumentais na tabela 1; concentrações Cu, Pb e Zn, 40, 30, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.....	37
Figura 5 – Estudo da otimização da frequência da onda para análise de Cu, Pb e Zn. Condições instrumentais: Amplitude 45 mV, demais parâmetros na tabela 1; concentrações Cu, Pb e Zn, 40, 30, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.....	38
Figura 6 – Estudo dos incrementos de potenciais para análise de Cu, Pb e Zn. Condições instrumentais: amplitude 45 mV, frequência 50 Hz (Zn) e 60 Hz (Cu e Pb) demais parâmetros na tabela 1; concentrações Cu, Pb e Zn, 40, 30, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.....	39
Figura 7 – Voltamogramas de Cu, Pb e Zn nas condições instrumentais otimizadas: amplitude 45 mV, incremento de potencial 7 mV e frequência 50 Hz (Zn), 60 Hz (Cu e Pb), demais parâmetros tabela 1; concentrações Cu, Pb e Zn, 40, 30, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.....	40
Figura 8 – Voltamogramas referentes a uma das replicatas das curvas analíticas para Cu, Pb (A) e Zn (B) e as respectivas curvas analíticas (C, Cu; D Pb e E Zn). Condições instrumentais: amplitude 45 mV, incremento de potencial 7 mV, frequência 50 Hz (Zn) e 60 Hz (Cu e Pb) e demais parâmetros tabela 1; Faixas de concentrações: 9-45 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu e Pb e 14-67 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn.....	41
Figura 9 – Superfície de resposta para o Pb na amostra de batom com digestão na chapa de aquecimento.....	46
Figura 10 – Superfície de resposta para o Pb na amostra de batom com digestão no forno micro-ondas.....	46
Figura 11- Amostra de batom vermelho antes e após o processo de digestão no forno micro-ondas. Condições: 200 mg de amostra e 10 mL de HNO_3	47

Figura 12 – Superfície de resposta para o Zn na amostra de sombra com digestão na chapa de aquecimento, fixando o volume de HCl em 5 mL.....	50
Figura 13 – Superfície de resposta para o Zn na amostra de sombra com digestão no forno micro-ondas, fixando o volume de HNO ₃ em 0 mL.....	50
Figura 14 – Mix das amostras de sombra antes e após o processo de digestão na chapa de aquecimento. Condições: 500 mg de amostra, 5 mL de HCl e 5 mL de HNO ₃	51
Figura 15 – Superfície de resposta para o Cu na amostra de pó compacto utilizando a chapa de aquecimento para digestão, fixando o volume de HNO ₃ em 5 mL.....	54
Figura 16 – Superfície de resposta para o Cu na amostra de pó compacto utilizando o forno micro-ondas para digestão, fixando o volume de HCl em 5 mL.....	54
Figura 17 – Mix das amostras de pó compacto antes e após o processo de digestão no forno micro-ondas. Condições: 500 mg de amostra, 10 mL de HNO ₃ e 5 mL de HCl.....	55
Figura 18 – A- Voltamograma referente a uma das réplicas da análise de Cu e Pb na amostra de sombra (S1) , B- curva de adição de padrão para o Cu . Condições instrumentais: amplitude 45 mV, frequência 60 Hz, incremento de potencial 7 mV, demais parâmetros na tabela 1; Faixa das concentrações dos padrões de Cu e Pb: 9,26-26,78 µg L ⁻¹	59
Figura 19– A- Voltamograma referente a uma das réplicas da análise de Cu e Pb na amostra de pó (PC2), B- curva de adição de padrão para o Pb. Condições instrumentais: amplitude 45 mV, frequência 60 Hz, incremento de potencial 7 mV, demais parâmetros na tabela 1. Faixa das concentrações dos padrões de Cu e Pb: 8,85- 25,64 µg L ⁻¹	60
Figura 20 – A- Voltamograma referente a uma das réplicas da análise de Zn na amostra de batom vermelho (B1), B- curva de adição de padrão para o Zn. Condições instrumentais: amplitude 45 mV, frequência 50 Hz, incremento de potencial 7 mV, demais parâmetros na tabela 1. Faixa das concentrações dos padrões de Zn: 8,73-25,75 µg L ⁻¹	61
Figura 21 – Curva analítica obtida para análise de Cu nas amostras de batom, sombra e pó compacto por F AAS. Concentrações de Cu na faixa de 0,1-2,5 mg L ⁻¹	64
Figura 22 – Curva analítica obtida para análise de Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto por F AAS. Concentrações de Zn na faixa de 0,05-2,5 mg L ⁻¹	64

Figura 23 – Curva analítica obtida para análise de Pb nas amostras de batom, sombra e pó compacto por F AAS. Concentrações de Cu na faixa de 5-25 $\mu\text{g L}^{-1}$	65
Figura 24 – Superfície de resposta para Cu na amostra de batom com digestão na chapa de aquecimento.....	74
Figura 25 – Superfície de resposta para Zn na amostra de batom com digestão na chapa de aquecimento.....	74
Figura 26 – Superfície de resposta para Cu na amostra de batom com digestão no forno micro-ondas.....	75
Figura 27 – Superfície de resposta para Zn na amostra de batom com digestão no forno micro-ondas.....	75
Figura 28 – Superfície de resposta para Cu na amostra de sombra com digestão na chapa de aquecimento, fixando 5 mL de HNO_3	76
Figura 29 – Superfície de resposta para Pb na amostra de sombra com digestão na chapa de aquecimento, fixando 5 mL de HNO_3	76
Figura 30 – Superfície de resposta para Cu na amostra de sombra com digestão no forno micro-ondas, fixando 0 mL de HNO_3	77
Figura 31 – Superfície de resposta para Pb na amostra de sombra com digestão no forno micro-ondas, fixando 0 mL de HNO_3	77
Figura 32– Superfície de resposta para Pb na amostra de pó compacto com digestão na chapa de aquecimento, fixando 5 mL de HNO_3	78
Figura 33 – Superfície de resposta para Zn na amostra de pó compacto com digestão na chapa de aquecimento, fixando 5 mL de HNO_3	78
Figura 34 – Superfície de resposta para Pb na amostra de pó compacto com digestão no forno micro-ondas, fixando 10 mL de HNO_3	79
Figura 35 – Superfície de resposta para Zn na amostra de pó compacto com digestão no forno micro-ondas, fixando 10 mL de HNO_3	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros iniciais utilizados para otimização da amplitude, frequência e incremento do potencial.....	27
Tabela 2 – Codificações, origens e colorações das amostras adquiridas.....	28
Tabela 3 – Codificações dos níveis e fatores utilizados no planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central para otimização da digestão das amostras de batom.....	29
Tabela 4 – Ensaios realizados planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central para otimização da digestão das amostras de batom.....	29
Tabela 5 – Codificações dos níveis e fatores utilizados no planejamento Box Behnken para otimização da digestão das amostras de sombra e pó compacto.....	29
Tabela 6 – Ensaios realizados no planejamento fatorial Box Behnken para otimização da digestão das amostras de sombra e pó compacto.....	31
Tabela 7 – Programa utilizado para digestões no forno micro-ondas das amostra de cosméticos faciais.....	32
Tabela 8 – Parâmetros utilizados para análise de Cu e Zn por F AAS nas amostras de cosméticos faciais.....	35
Tabela 9 – Programa de aquecimento do GF AAS para análise de Pb nas amostras de cosméticos faciais.....	35
Tabela 10 – Equações das curvas analíticas, limites de detecção e quantificação instrumentais de Cu, Pb e Zn.....	42
Tabela 11 – Experimentos realizados no planejamento fatorial 3^2 para a digestão da amostra de batom na chapa de aquecimento e no forno micro-ondas com suas respectivas respostas.....	44
Tabela 12 – Coeficientes e valores de t_2 para os modelos obtidos com a digestão da amostra de batom em chapa de aquecimento.....	45
Tabela 13 – Coeficientes e valores de t_2 para os modelos obtidos com a digestão da amostra de batom no forno micro-ondas.....	45

Tabela 14 – Experimentos realizados no planejamento Box Behnken para a amostra de sombra com digestões na chapa de aquecimento e forno micro-ondas com suas respectivas respostas.....	48
Tabela 15 – Coeficientes e valores de t_2 para os modelos obtidos em relação digestão da amostra de sombra em chapa de aquecimento.....	49
Tabela 16 – Coeficientes e valores de t_2 para os modelos obtidos em relação a digestão da amostra de sombra no forno micro-ondas.....	49
Tabela 17 – Experimentos realizados no planejamento Box Behnken para a amostra de pó com digestão na chapa de aquecimento e forno micro-ondas com suas respectivas respostas.....	52
Tabela 18 – Coeficientes e valores de t_2 para o modelo obtido em relação a digestão da amostra de pó compacto na chapa de aquecimento.....	53
Tabela 19 – Coeficientes e valores de t_2 para o modelo obtido em relação a digestão da amostra de pó compacto no forno micro-ondas.....	53
Tabela 20 – Condições otimizadas para todas amostras utilizando a digestão na chapa de aquecimento e no forno micro-ondas.....	56
Tabela 21 – Percentuais de recuperação obtidos para análise de Cu, Pb e Zn nas amostras de batom, pó compacto e sombra utilizando como métodos de digestão, a chapa de aquecimento e forno micro-ondas.....	57
Tabela 22 – Limites de detecção e quantificação do método ($\mu\text{g g}^{-1}$) para cada Cu, Pb e Zn, utilizando a voltametria de onda quadrada.....	58
Tabela 23 – Concentrações de Cu, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ nas amostras de batom, sombra e pó compacto por voltametria de onda quadrada.....	62
Tabela 24 – Limites de detecção e quantificação do método para Cu, Pb e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) utilizando a F AAS e GF AAS.....	65
Tabela 25 – Concentrações obtidas de Cu, Pb e Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto por F AAS e GF AAS.....	66
Tabela 26 – Valores de $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} para Cu, Pb e Zn.....	66
Tabela 27 – Condições ótimas de digestão da amostra de batom em cada método para Cu, Pb e Zn.....	80

Tabela 28 – Condições ótimas de digestão das amostras sombra e pó compacto em cada método para Cu, Pb e Zn.....81

Tabela 29 – Valores de F calculados para todos os modelos em ambos métodos de digestão para estudo da falta de ajuste.....82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária e Ambiental

F AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

GF AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

ICP-MS - Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

L.D. - Limite de Detecção

L.Q. - Limite de Quantificação

ANOVA - Análise de Variância

VOQ - Voltametria de Onda Quadrada

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO	17
1.1-Contexto histórico	17
1.2- Cosméticos faciais	18
1.3-Metais em cosméticos	19
1.4-Legislação de metais em cosméticos	20
1.5-Métodos de tratamento de amostras cosméticos	20
1.6-Planejamentos fatoriais	21
1.7- Análise de metais em cosméticos	22
1.8-Voltametria de onda quadrada	23
2-OBJETIVO	25
3-METODOLOGIA E ESTRATÉGIA DE AÇÃO	26
3.1-Reagentes e soluções	26
3.2-Instrumentação e materiais	26
3.3-Otimização dos parâmetros instrumentais da voltametria de onda quadrada	27
3.4-Limites de detecção e quantificação instrumentais eletroquímicos	28
3.5-Aquisição das amostras de cosméticos faciais	28
3.6-Tratamento das amostras de cosméticos	29
3.7-Análise de Cu, Pb e Zn nas amostras digeridas, por voltametria de onda quadrada	33
3.8-Fortificação das amostras e comparação dos métodos de digestão	34
3.9- Análise de Cu, Pb e Zn por F AAS e GF AAS	34
4-RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1-Otimização dos parâmetros instrumentais	36
4.1.1-Amplitude do pulso	36
4.1.2-Frequência da onda	37
4.1.3 Incremento do potencial	38
4.2-Limites de detecção e quantificação eletroquímicos instrumentais	41
4.3-Tratamentos das amostras	43
4.3.1-Amostra de batom	43
4.3.2-Amostra de sombra para os olhos	48
4.3.3-Amostra de pó compacto	52
4.4-Fortificação das amostras e comparação dos métodos de digestão	56
4.5 – Análise de Cu, Pb e Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto por voltametria de onda quadrada	58
4.6 – Análise das amostras por F AAS e GF AAS e validação dos resultados	63

5-CONCLUSÕES	67
PERSPECTIVAS FUTURAS	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE	74

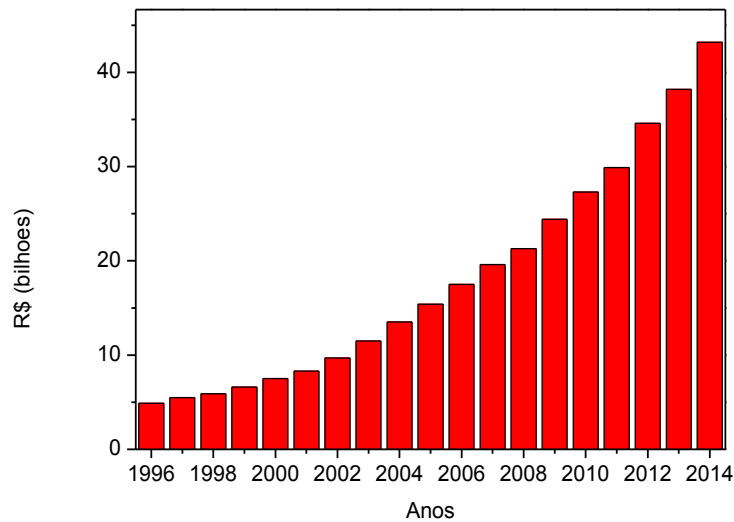
1-INTRODUÇÃO

1.1-Contexto histórico

A prática de embelezar e perfumar o corpo vêm sendo utilizada desde a pré-história. No Egito, a cerca de 12 mil anos atrás, óleos perfumados e pomadas já eram utilizados por homens e mulheres para amaciar e limpar a pele, além de melhorar o seu odor. Já em Roma, a alta sociedade tomava banhos com leite de jumenta para perfumar a pele (CHAUDHRI, 2009). Os cosméticos faciais (pó) surgiram em 4000 a.C. na antiga Grécia e eram perigosos porque continham uma grande quantidade de chumbo em sua composição, chegando a causar várias mortes prematuras. O rouge era um pouco mais seguro, embora fosse feito com amoras e algas marinhas, substâncias naturais, sua cor era extraída do cinabre (sulfeto de mercúrio), um mineral vermelho. O mesmo era usado nos lábios, como batom, onde era mais facilmente ingerido e também causava problemas de envenenamento (CHAUDHRI, 2009).

Atualmente não se imagina a vida sem o uso de cosméticos, a indústria de cosméticos adquiriu tal dimensão que seus lucros aumentam a cada ano que passa (BATISTA, *et al*, 2015). O mercado mundial de cosméticos no ano de 2014 estava estimado em R\$ 450 bilhões, divididos entre maquiagem (19,3%), perfumes (54,7%) e outros produtos (26%) (ABIHPEC, 2015). Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), nos últimos 19 anos o Brasil obteve um grande aumento de seu faturamento líquido, de R\$ 4,9 bilhões para R\$ 43 bilhões na venda de cosméticos, como pode ser observado na Figura 1. Com esse faturamento, o Brasil é considerado o terceiro mercado mundial de produtos cosméticos, atrás apenas de Estados Unidos e China e a frente de gigantes como Japão, Alemanha e França (ABIHPEC, 2015).

Figura 1 – Evolução da venda de cosméticos no Brasil.



Fonte: ADAPTADO DE (ABIHPEC,2015).

1.2- Cosméticos faciais

Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado. (ANVISA, 2000)

Cosméticos faciais como sombras, pó compacto e batons caracterizam-se por possuírem propriedades básicas ou elementares e são classificados como produtos de grau 1, cuja comprovação não seja inicialmente necessária e não requeiram informações detalhadas quanto ao seu modo de usar e suas restrições de uso, devido às características intrínsecas do produto. Os critérios para esta classificação foram definidos em função da probabilidade de ocorrência de efeitos não desejados devido ao uso inadequado do produto, sua formulação, finalidade de uso, áreas do corpo a que se destinam e cuidados a serem observados quando de sua utilização (ANVISA, 2000).

Sombras são utilizadas sobre as pálpebras dos olhos, enquanto que o pó compacto é aplicado em toda região facial. Ambos possuem composição semelhante, tendo como principais

componentes: talco, pigmentos e aglutinantes. Os pigmentos mais usados são geralmente óxidos de metais como óxido de ferro e cromo, os quais conferem as colorações básicas aos mesmos. Outros óxidos metálicos auxiliam no processo de bloqueio de raios ultravioletas, destacando-se o dióxido de titânio e o óxido de zinco. Os aglutinantes mais utilizados são estearato de magnésio ou de zinco (ATZ, 2008).

O batom é um “bastão” constituído basicamente por pigmentos, ceras (carnaúba, de abelhas e de candelillas), óleos (oliva, soja, gordura de porco e manteiga de cacau) e silicatos, o qual é utilizado sobre os lábios. Os pigmentos inorgânicos mais utilizados são óxidos de ferro, titânio, zinco entre outros (SOARES, 2012).

É importante lembrar que nem todos os corantes e pigmentos estão isentos de impurezas como, por exemplo metais traços, Ni, Cu, Pb, Cr, Cd, entre outros (ATZ, 2008).

1.3-Metals em cosméticos

Produtos cosméticos que entram em contato direto com a pele (sombra e pó compacto) podem ser absorvidos e atingir órgãos internos através da via sistêmica. Já cosméticos como batons que entram em contato direto com as mucosas, são mais preocupantes por possuírem o risco de ingestão oral (GONDAL et al, 2010). Estudos recentes na literatura mostram que metais traços como Pb, Cu, Cd, Ni entre outros estão presentes em várias amostras de cosméticos, principalmente naqueles de origem chinesa. Estes metais podem ser oriundos dos corantes extraídos da natureza ou de pigmentos. (VOLPE et al, 2011).

Dentre os vários metais traços, destaca-se o chumbo, o qual possui um efeito altamente tóxico ao ser humano, causando efeitos crônicos como neurológicos, hematológicos e renais (AL-SALEH, 2009).

O cobre apesar de ser um elemento essencial para o ser humano, quando ingerido em altas quantidades pode trazer sérios danos, como irritação e corrosão da mucosa, problemas hepáticos e renais (SKURIKIN,1989).

O zinco também é um micronutriente essencial para o ser humano e sua toxicidade é muito rara. O mesmo está presente nas amostras de cosméticos faciais na forma de óxido, o qual atua como filtro solar juntamente com o dióxido de titânio, bloqueando raios UVB e UVA (ATZ, 2008).

1.4-Legislação de metais em cosméticos

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), resolução N° 79/2000 e com base na lei 6360/1976, os componentes usados nas formulações de cosméticos para área dos lábios e olhos devem cumprir com as especificações de identidade e pureza estabelecidas pelos organismos internacionais de referência. As impurezas máximas permitidas para os corantes orgânicos artificiais são: arsênico (expresso em As_2O_3) 3 mg kg^{-1} , chumbo (expresso em Pb) 20 mg kg^{-1} e outros metais traços 100 mg kg^{-1} (ANVISA, 2000). Ainda não existe na legislação brasileira, limites máximos de metais traços no que tange ao produto acabado, portanto, recorreu-se a legislação europeia, a qual limita o teor máximo de metais traços como Pb, Cd e Hg respectivamente em 10, 3 e 5 mg Kg^{-1} em cosméticos (BATISTA *et al*, 2015).

1.5-Métodos de tratamento de amostras cosméticos

Uma das primeiras etapas de uma análise química consiste em realizar um tratamento adequado da amostra, a qual tem o objetivo de liberar o elemento de interesse para suas futuras determinações analíticas. Um procedimento ideal é aquele que seja simples, utiliza pequenos volumes de reagentes, mínima perda de componentes da matriz e que não limite a frequência de análise (ARRUDA, 1997).

Para tratamento de amostras de cosméticos faciais (batom, sombra para os olhos e pó compacto) são empregadas digestões utilizando sistemas fechado como o forno micro-ondas e sistema aberto como a chapa de aquecimento. Em ambos os casos são utilizados ácidos nítrico, clorídrico, fluorídrico e peróxido de hidrogênio, ou misturas destes (BOCCA *et al*, 2013; VOLPE *et al*, 2012; SALEH *et al*, 2009; MUTAZ *et al*, 2013; NNOROM *et al*, 2005).

A digestão em chapa de aquecimento é um processo moroso, levando horas, possível perda de componentes da amostra, riscos ao analista, mas possui a vantagem de ser um procedimento barato, além de flexibilidade quanto a massa de amostra a ser utilizada. O emprego do forno micro-ondas na decomposição de amostras traz vantagens como acelerar o processo de digestão (de horas para minutos), além de aumentar a segurança do analista e minimizar a perda de compostos voláteis. Porém a massa de amostra a ser utilizada na digestão fica limitada a 500 mg, pois tem-se que todo processo ocorre dentro de um tubo fechado, onde são atingidas altas pressões (ARRUDA, 1997).

A otimização dos processos de tratamento de amostra é um fator importante que requer tempo e gasto de reagentes. Neste sentido são empregadas ferramentas quimiométricas como planejamentos de experimentos, os quais tem como objetivo reduzir o tempo, diminuir os gastos e investigar a significância das variáveis envolvidas. (COSTA, *et al*, 2015).

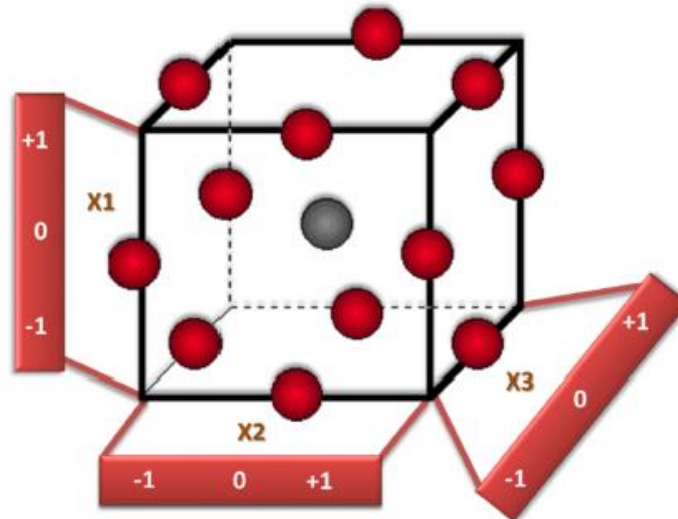
1.6-Planejamentos fatoriais

Os planejamentos fatoriais tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas em busca de uma condição ótima de operação, sendo classificado como método do tipo simultâneo, isto é, onde variáveis de interesse são variadas ao mesmo tempo (FERREIRA *et al*, 2007).

De modo geral, o planejamento fatorial é representado por b^k , onde k e b são respectivamente o número de fatores e níveis escolhidos, lembrando que quanto maior o número de fatores e/ou níveis estudados maior será o número de experimentos realizados (SIQUEIRA, 2013). Uma alternativa para reduzir o número de ensaios é trabalhar com os planejamentos fatoriais com triplicata no ponto central, onde a triplicata é utilizada para calcular o erro experimental.

Dentre os planejamentos fatoriais, destaca-se o Box Behnken, o qual é um planejamento que trabalha-se com três fatores e três níveis, onde os pontos experimentais ficam distribuídos de modo equidistantes do ponto central. Este tipo de planejamento foi obtido a partir de uma combinação de planejamentos fatoriais fracionários de três níveis, sendo que os pontos experimentais podem ser representados de acordo com a Figura 2 (GOMES, 2013).

Figura 2 – Representação espacial dos pontos experimentais de um planejamento fatorial Box Behnken.



Fonte: ADAPATADO DE (SIQUEIRA, 2013).

Quando comparado ao planejamento fatorial 3^3 , o Box Behnken tem a vantagem de possuir apenas 13 experimentos ao invés de 27, demonstrando economia de tempo e custo (GOMES, 2013).

Os planejamentos fatoriais possibilitam a construção de superfícies de respostas, as quais auxiliam na determinação da condição ótima e a relação entre variáveis estudadas. (BEZERRA *et al*, 2008).

1.7- Análise de metais em cosméticos

Devido à elevada produção e consumo mundial dos cosméticos, trabalhos relacionados ao controle de qualidade do produto acabado, no que tange a elementos que são tóxicos mesmo em nível traço começaram a ser desenvolvidos pela comunidade científica. (Lee *et a* 2008, Al-Saleh *et al* 2009, Zachariadis *et al* 2009, Chauhan *et al* 2010, Bello *et al* 2012, Volpe *et al* 2012, Bocca *et at* 2013, Mutaz, *et al* 2013, Batista *et al* 2015, Barros *et al*, 2015).

Al-Saleh *et al* 2009, avaliaram o teor de chumbo em batons de diferentes cores, utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado plasma indutivamente acoplado (ICP OES). As concentrações de chumbo encontradas ficaram num intervalo $0,27\text{-}3760 \text{ mg kg}^{-1}$.

Bello *et al* 2012, quantificaram Cd, Pb e Ni em amostras de batons, brilhos labiais e em cremes para clareamento da pele utilizando como técnica analítica a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Para a digestão das amostras utilizou-se ácidos fortes como HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄, sendo que as concentrações dos metais traços variaram de 0,013-0,098 mg kg⁻¹.

Bocca *et al* 2013, quantificaram Cd, Ni, Co, Cr e Pb em pó faciais realizando uma digestão ácida em forno micro-ondas (HNO₃, HF e H₂O₂) utilizando como técnica analítica a espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). As concentrações destes metais variaram de 0,026-6,87 mg kg⁻¹.

Batista *et al* 2015 e Volpe *et al* 2012 analisaram Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em sombra para os olhos de diferentes origens (China, Estados Unidos, Brasil e Itália) usando como técnica analítica, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e ICP-MS. As concentrações encontradas para estes metais ficaram em um intervalo de 1 a 81,50 mg kg⁻¹. Pode-se verificar que as amostras de origem chinesa apresentaram altas concentrações de metais como Ni, Pb e Cd, o que excedeu os limites máximos estabelecido pela legislação europeia.

Através destes estudos encontrados na literatura pode-se verificar que a maioria dos trabalhos utilizam técnicas espectrométricas como F AAS, GF AAS, ICP-MS, ICP OES. Entretanto nos últimos anos, as técnicas eletro analíticas vem se destacando em determinações de metais em uma gama de amostras, devido ao baixo custo, seletividade e sensibilidade (LI *et al*, 2009; CZOP *et al*, 2011; FEI *et al*, 2014; EDUARDO *et al*, 2014; GAO *et al*, 2005; TRUZZI *et al*, 2008; ANASTASIADOU *et al*, 2010; ILLUMINATI *et al*, 2013).

1.8-Voltametria de onda quadrada

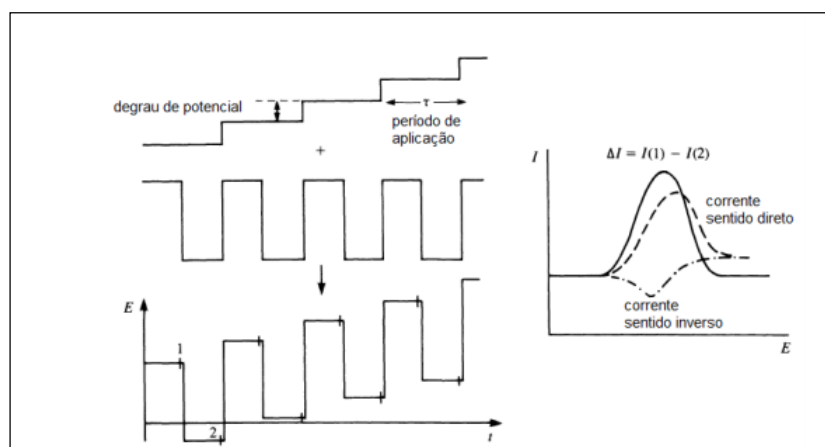
Os métodos eletroanalíticos que dependem da medida da corrente em função do potencial aplicado são chamados métodos voltamétricos. Esses métodos empregam condições que favorecem a polarização de um eletrodo de trabalho. A voltametria desenvolveu-se a partir da polarografia, que é um método que utiliza um eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho (SKOOG *et al*, 2006). A polarografia ganhou novo impulso com a descoberta da possibilidade de pré-concentrar espécies eletroativas na gota de um eletrodo de mercúrio, conferindo um grande aumento de sensibilidade. Esse processo de pré-concentração pode ser estendido a outros eletrodos com ganhos em sensibilidade na ordem de 1000 vezes e diminuição do limite de detecção em 3 ordens de magnitude, chegando a concentrações abaixo de 1×10^{-10}

mol L⁻¹, assim o desenvolvimento de uma instrumentação portátil, simples e de baixo custo, aliado a sensibilidade e seletividade da técnica, tornaram-na popular dentro da química analítica (WANG, 1994).

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma técnica voltamétrica de pulso, onde uma onda quadrada simétrica de amplitude ΔE_p sobreposta a uma rampa de potencial na forma de escada caracterizada pela amplitude ΔE_s (incremento de potencial), largura a e período τ é aplicada ao eletrodo de trabalho. As medidas de corrente são feitas no final dos pulsos diretos e reversos e o sinal obtido após a derivação é dado como uma intensidade de corrente resultante, apresentando excelente sensibilidade. O pico voltamétrico resultante, apresenta posição, largura e altura características do tipo de sistema redox avaliado (SOUZA, et al, 2004).

Na Figura 3 está representado esquematicamente a forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada.

Figura 3 – Representação esquemática da forma de aplicação de potencial na voltametria de onda quadrada.



Fonte: ADAPTADO DE (SOUZA, 2014).

Para sistemas reversíveis como metais (Cu, Pb Zn) entre outros, a voltametria de onda quadrada apresenta uma ganho de sensibilidade considerável frente as demais técnicas voltamétricas, devido a mesma trabalhar com a diferença das correntes anódicas (processo envolvendo a oxidação) e catódicas (processo envolvendo a redução) (CYPRIANO *et al*, 2008; MACHADO *et al*, 2003).

2-OBJETIVO

Desenvolver e otimizar um procedimento para digestão de amostras de cosméticos faciais (batom, sombra e pó compacto) usando chapa de aquecimento e forno micro-ondas, visando a quantificação de metais (Cu, Pb e Zn) empregando a voltametria de onda quadrada.

3-METODOLOGIA E ESTRATÉGIA DE AÇÃO

3.1-Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q - Quantum EX), com resistividade maior ou igual a $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

HCl (37% m/m) ultra-puro, ácido acético e acetato de sódio (Vetec) foram utilizados no preparo dos eletrólitos suportes para as análises usando a voltametria de onda quadrada com o eletrodo de carbono vítreo modificado com mercúrio. HNO_3 (65% m/m) e HCl (37% m/m) ultra-puros foram utilizados na etapa de tratamento das amostras de cosméticos.

As soluções analíticas dos metais cujas concentrações estavam na faixa de 9 a $70 \mu\text{g L}^{-1}$ foram preparadas a partir de diluições das soluções padrões da Titrisol 1 mg g^{-1} (Merck) dos respectivos metais (Zn, Cu, e Pb) em meio de ácido nítrico $0,30 \text{ mol L}^{-1}$.

Para descontaminação das vidrarias, as mesmas foram deixadas em banho de ácido nítrico 10 % v/v por 24 horas, e seguida enxaguadas com água deionizada.

Modificadores químicos de Pd e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foram empregados nas determinações de Pb por GF AAS.

3.2-Instrumentação e materiais

Para a realização de todas as medidas eletroquímicas, um potenciostato $\mu\text{Autolab Type III}$ (EcoChemie, Utrecht, Holanda) interfaceado a um microcomputador foi usado. Uma célula eletroquímica constituída por um eletrodo de trabalho de carbono modificado com mercúrio, um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$, $\text{KCl}_{(\text{sat})}$ construído no próprio laboratório como eletrodo de referência e um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar foram usados para as análises. A aquisição e tratamento dos dados foram realizados respectivamente pelo GPEES 5.0, Origin 8.0, e Excel. Foram utilizadas células eletroquímicas de acrílico com volume final de 5 mL. A agitação do sistema foi realizada através de um agitador magnético da marca Quimis em aproximadamente 3000 rpm. Para as digestões das amostras de cosméticos foi utilizado um forno micro-ondas fechado da marca Berghof, modelo Speed Wave usando frascos de teflon DAP-60, uma chapa de aquecimento da marca IKA C-MAG HP 10 e um termômetro para controle da temperatura na chapa. Para as análises dos metais por F AAS e GF AAS foi utilizado

um espectrômetro de absorção atômica da marca Thermo Scientific modelo Solaar M5, equipado com lâmpadas de catodo oco de Cu, Pb e Zn (PHOTRON Lamps).

3.3-Otimização dos parâmetros instrumentais da voltametria de onda quadrada

Para a otimização dos parâmetros instrumentais (amplitude, frequência e incremento do potencial) foram preparadas soluções padrões de Cu, Pb e Zn nas concentrações de 40, 30 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A condição inicial utilizada para otimização dos parâmetros encontra-se na Tabela 1, onde é importante destacar que os demais parâmetros foram mantidos fixos durante todo o processo de otimização.

Tabela 1 – Parâmetros iniciais utilizados para otimização da amplitude, frequência e incremento do potencial usados na VOQ.

Parâmetros instrumentais	Cu e Pb	Zn
Potencial de condicionamento	0 V	0 V
Tempo de condicionamento	10 s	10 s
Potencial de deposição	-0,8 V	-1,4 V
Tempo deposição	300 s	300 s
Tempo de equilíbrio	15 s	15 s
Frequência da onda	30 Hz	30 Hz
Amplitude da onda	25 Mv	25 mV
Incremento potencial	5 mV	5 mV
Potencial inicial	-0,8 V	-1,4 V
Potencial final	+0,1 V	-0,6 V

Fonte: ADAPTADO DE (CYPRIANO *et al*, 2008).

A otimização foi feita de modo univariado, onde primeiramente foi otimizada a amplitude e para isto variou-se a mesma de 5 mV a 45 mV em intervalos de 10 mV. Em seguida foi otimizada a frequência da onda, onde foram estudadas frequências de 10 Hz a 60 Hz com intervalo de 10 Hz entre cada medida e por fim otimizou-se o incremento de potencial, no qual foram empregados incrementos de potencial de 3 a 7 mV com intervalo entre cada medida de 1 mV.

3.4-Limites de detecção e quantificação instrumentais eletroquímicos

Após otimizações dos parâmetros instrumentais foram preparadas curvas analíticas para cada um dos analitos (Cu, Pb e Zn) a fim de determinar-se os limites de detecção e quantificação instrumentais. As curvas analíticas foram feitas com cinco padrões e em triplicata para verificar o ajuste do modelo, onde para o Cu e Pb as concentrações variaram de 9 a 45 $\mu\text{g L}^{-1}$ com incrementos de 9 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o Zn de 14 a 65 $\mu\text{g L}^{-1}$ com incrementos de 13 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para determinar os limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) utilizou-se os erros padrões dos coeficientes lineares e os valores dos coeficientes angulares das curvas analíticas (RIBANI *et al.*, 2004).

3.5-Aquisição das amostras de cosméticos faciais

As amostras de cosméticos faciais (batom, sombra para os olhos e pó compacto) foram adquiridas no comércio das cidades de Juiz de Fora e Rio de Janeiro no período de agosto a outubro de 2015. Trabalhou-se no total com nove amostras, sendo três de batom, três de sombra e três de pó compacto. Na tabela 2 estão descritas as codificações das amostras, origem e colorações.

Tabela 2 – Codificações, origens e colorações das amostras adquiridas.

Amostras	Codificação	Origem	Cor
Batom	B1	China	Vermelho
	B2	China	Rosa
	B3	China	Marrom
Sombra	S1	Brasil	Bege claro
	S2	China	Bege escuro
	S3	China	Bege escuro
Pó compacto	PC1	Brasil	Bege escuro
	PC2	China	Bege claro
	PC3	China	Bege claro

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

3.6-Tratamento das amostras de cosméticos

Para o tratamento das amostras de sombra e pó compacto primeiramente preparou-se uma mistura (conhecida como mix), utilizando 2,5 g de cada amostra, com o objetivo de utilizar todas as amostras adquiridas. Para o batom devido a dificuldade de se obter um mix homogêneo, pois sua matriz é bastante gordurosa, optou-se por realizar o tratamento diretamente em uma amostra de origem chinesa de coloração rosa, a qual é reportada na literatura com maiores teores de metais traços (Al-Saleh *et al*, 2009).

É importante destacar que o método oficial para análise de metais nestas amostras é a espectrometria de absorção atômica, sendo assim pode haver a necessidade da solubilização completa da amostra, pois estas amostras são compostas em sua grande parte por silicatos, os quais são materiais refratários e podem influenciar no processo de detecção instrumental, com isto a maioria dos trabalhos na literatura empregam HNO_3 e HF para as digestões. Como a priori a sílica não interfere na detecção eletroquímica de metais, os tratamentos foram feitos tanto em forno micro-ondas como em chapa de aquecimento, onde para o mix das amostras de sombra e pó compacto utilizou-se HNO_3 e HCl ultra puros concentrados, os quais combinados aumentam a eficiência da digestão de amostras que contenham compostos inorgânicos (SAINIO, *et al*, 2000) e para amostra de batom utilizou-se apenas HNO_3 ultra puro concentrado, não utilizando assim o HF o qual oferece a alta periculosidade para o analista.

Para otimização dos métodos para tratamentos das amostras foram aplicados planejamentos de experimentos, os quais tem como objetivo reduzir o gasto de reagente e investigar a significância das variáveis envolvidas. Para amostra de batom foi utilizado um planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central e para as amostras de sombra e pó compacto foi utilizado um planejamento Box Behnken 3^3 . Nas Tabelas 3, 4, 5 e 6 estão os fatores, níveis e codificações dos planejamentos além dos ensaios realizados.

Tabela 3 – Codificações dos níveis e fatores utilizados no planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central para otimização da digestão das amostras de batom.

Níveis / Fatores	Massa de amostra (mg)		Volume de HNO ₃ (mL)	
	X1		X2	
-1	100		6	
0	150		8	
1	200		10	

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 4 – Ensaio realizado planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central para otimização da digestão das amostras de batom.

Ensaio	Ordem de execução	Massa de amostra	Volume de HNO ₃
1	3°	-1	-1
2	6°	-1	0
3	10°	-1	1
4	5°	0	-1
5	9°	0	0
6	1°	0	1
7	8°	1	-1
8	11°	1	0
9	2°	1	1
10	7°	0	0
11	4°	0	0

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 5 – Codificações dos níveis e fatores utilizados no planejamento Box Behnken 3^3 com triplicata no ponto central para otimização da digestão das amostras de sombra e pó compacto.

Nível	Massa de amostra (mg)		Volume de HNO ₃ (mL)		Volume de HCl (mL)	
	X1		X2		X3	
+1	500		10		10	
0	300		5		5	
-1	100		0		0	

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 6 – Ensaios realizados no planejamento fatorial Box Behnken 3^3 com triplicata no ponto central para otimização da digestão das amostras de sombra e pó compacto.

Ensaios	Ordem de execução	Massa	Volume de HNO ₃	Volume de HCl
1	3°	-1	1	0
2	7°	1	1	0
3	1°	-1	-1	0
4	10°	1	-1	0
5	14°	-1	0	-1
6	5°	1	0	-1
7	9°	-1	0	1
8	11°	1	0	1
9	4°	0	1	-1
10	12°	0	1	1
11	9°	0	-1	-1
12	15°	0	-1	1
13	8°	0	0	0
14	2°	0	0	0
15	6°	0	0	0

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Para a digestão de todas amostras no forno micro-ondas foram utilizados frascos DAP-60 e o programa de aquecimento descrito na Tabela 7, o qual é sugerido pelo manual do equipamento. As digestões foram feitas em uma única etapa, onde nos frascos adicionou-se as amostras, as quais foram pesadas dentro de barquinhas e os volumes totais de ácidos relacionados aos ensaios descritos na Tabela 4 para amostra de batom e na Tabela 6 para amostra de sombra e pó compacto.

Tabela 7 – Programa utilizado para digestões no forno micro-ondas das amostra de cosméticos faciais.

Programa utilizado				
Temperatura (°C)	Pressão máx (bar)	Tempo rampa (min)	Tempo (min)	Potencia (%)
170	35	2	5	80
200	35	3	30	90
50	25	1	10	0

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

As digestões das amostras em chapa de aquecimento foram realizadas em capela, onde empregou-se béqueres, os quais foram tampados com vidros de relógio para manter o sistema em refluxo, termômetro para o controle da temperatura, onde a mesma permaneceu de 95 a 105°C durante os processos de digestões (NNOROM *et al*, 2005).

Nos processos de digestões envolvendo a amostra de batom, os volumes de HNO₃ variaram de 6 a 10 mL conforme está descrito na Tabela 4. Sendo assim, a metodologia prosseguiu-se do seguinte modo, nos ensaios 1, 4 e 7 adicionou-se ao béquer contendo a amostra, 6 mL de HNO₃, a mesma permaneceu na chapa até quase a secura e em seguida o digerido foi avolumado para 25 mL em um tubo falcon. Nos ensaios 2, 5, 8, 10 e 11 primeiramente adicionou-se no béquer 6 mL de HNO₃, esperou-se cessar a vaporização de gás marrom, retirou-se a amostra da chapa e adicionou-se os 2 mL restantes, a amostra retornou para a chapa, permaneceu na mesma até quase secura e então foi avolumada para um volume final de 25 mL em um tubo falcon. E por fim nos ensaios 3, 6 e 9 foi repetido o procedimento referente ao ensaio 2, sendo que a segunda adição de ácido foi de 4 mL, completando assim os 10 mL gastos de HNO₃.

Para digestões das amostra de sombra e pó compacto os experimentos também se subdividiram de acordo com os ensaios.

Nos ensaios 1, 2, 7 e 8 que encontram-se na Tabela 6, primeiramente adicionou-se à amostra, 5 mL de cada ácido (HNO₃ e HCl), aqueceu-se a mesma e quando cessou-se a vaporização de gases marrons, adicionou-se mais 5 mL de HNO₃ ou HCl, retornou-se com a amostra para a chapa onde a mesma permaneceu até quase a secura e, por fim, avolumou-se o digerido para um volume final de 25 mL em tubo falcon. Nos ensaios 3, 4, 5 e 6 foi utilizado

apenas um dos ácidos (HNO_3 ou HCl), sendo assim, a digestão procedeu-se em uma única etapa onde foi adicionado apenas 5 mL de ácido. Nos ensaios 9 e 12 também foi utilizado somente um dos ácidos, porém foram gastos 10 mL, sendo assim a digestão ocorreu em duas etapas, onde em cada etapa foi adicionado 5 mL de ácido (HNO_3 ou HCl). No ensaio 10 utilizou-se 10 mL de cada ácido e a digestão também se dividiu em duas etapas de 5 mL de HNO_3 e HCl . Para realização do ensaio 11 utilizou-se 5 mL de água deionizada. Por fim nos ensaios 13, 14 e 15 referentes a triplicata no ponto central a digestão prosseguiu-se também em duas etapas de 2,5 mL de HNO_3 e HCl .

É importante ressaltar que as digestões tanto no forno micro-ondas como na chapa de aquecimento de todas as amostras não foram completas, restando assim no término das mesmas um resíduo sólido branco, o qual a priori deve-se a silicatos insolúveis presentes nas matrizes de batom, sombra e pó compacto. Entretanto, Augusto em seu trabalho, realizou digestões de amostras de sombra e batom em blocos digestores com frascos fechados empregando apenas HNO_3 e HNO_3 com HF . Foi verificado que as concentrações obtidas para Cu e Pb foram próximas (AUGUSTO, 2014). Portanto há evidências de que estes metais não estão ligados aos silicatos insolúveis e/ou não ficam adsorvidos nos resíduos das digestões.

3.7-Análise de Cu, Pb e Zn nas amostras digeridas, por voltametria de onda quadrada

As análises eletroquímicas de Cu, Pb e Zn nas amostras digeridas dividiu-se em duas partes. Primeiramente foram feitas as análises de Cu e Pb, as quais se deram de modo simultâneo, sendo que para análise destes foi utilizado 2 mL de HCl 0,1 mol L^{-1} , 20 μL de solução mercúrio 1000 mg L^{-1} e volumes de 100 a 300 μL de amostra digerida. Para a análise do Zn foi utilizado 2 mL de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH=4,7), 20 μL de mercúrio 1000 mg L^{-1} , 100 μL de Gálio 1000 μg L^{-1} e volumes de 50 a 250 μL de amostra. Amostras com concentrações elevadas de Zn passaram por diluições antes de serem adicionadas a célula eletroquímica.

Está reportado na literatura que quando são eletrodepositados simultaneamente Cu e Zn na superfície do eletrodo de carbono vítreo modificado com mercúrio, ocorre a formação de complexo intermetálico como Cu-Zn, o que afeta o sinal analítico do Zn. Por isso, utiliza-se a solução de Gálio, o qual forma um complexo mais estável com o Cu, liberando assim o Zn para análise (HONORIO *et al*, 2013).

A modificação do eletrodo de carbono vítreo com mercúrio foi feita de modo *in situ*, isto é, a formação do filme de mercúrio na superfície do eletrodo foi feita simultaneamente com a eletrodeposição dos metais a serem determinados, devido a este modo permitir realizar um número maior de análises sem interrupções, aumentando assim a frequência analítica (CYPRIANO, 2008). Para ambas análises utilizou o método de adição de padrão, onde foram adicionadas às amostras soluções padrões com concentrações na ordem de 8 a 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo as análises realizadas em triplicatas.

Para os planejamentos de experimentos trabalhou-se apenas com as alturas dos picos de oxidação de cada um dos metais analisados.

3.8-Fortificação das amostras e comparação dos métodos de digestão

Otimizada a condição de digestão em ambos os métodos, as amostras foram fortificadas e digeridas para avaliar a exatidão de cada método, bem como para compará-los. A fortificação foi feita com soluções padrões de cada analito, sendo que o Cu e o Pb foram fortificados numa concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o Zn em 800 $\mu\text{g L}^{-1}$, para que as concentrações dos metais na célula eletroquímica estivessem na ordem de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Para a comparação dos métodos, primeiramente foi aplicado o teste F para verificar se as variâncias das medidas se diferiam e por fim aplicou-se o teste t não pareado para comparação dos valores obtidos nas fortificações para cada analito em cada uma das amostras.

3.9- Análise de Cu, Pb e Zn por F AAS e GF AAS

Para as determinações de Cu e Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto utilizou-se a F AAS com os parâmetros descritos na Tabela 8, os quais foram sugeridos pelo manual do equipamento.

Tabela 8 – Parâmetros utilizados para análise de Cu e Zn por F AAS nas amostras de cosméticos faciais.

Parâmetros	Cu	Zn
Comprimento de onda	324,8 nm	213,9 nm
Gases	Ar-Acetileno	Ar-Acetileno
Fluxo	1,1 L min ⁻¹	1,2 L min ⁻¹
Altura queimador	7 mm	7 mm
Fenda	0,5 nm	0,2 nm
Corretor de fundo	Deutério	Deutério

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Para a determinação de Pb nas amostras de batom, sombra e pó compacto utilizou-se a GF AAS, com um tubo de grafite com revestimento pirolítico, comprimento de onda de 283,3 nm, fenda espectral de 0,5 nm e o programa de aquecimento descrito na Tabela 9. Todas amostras foram modificadas com 5 µg de Pd e 3 µg de Mg(NO₃)₂ (ATZ, 2008) e todas injeções foram feitas manualmente com o auxílio de uma micropipeta.

Tabela 9 – Programa de aquecimento do GF AAS para análise de Pb nas amostras de cosméticos faciais.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Tempo de permanência (s)	Vazão argônio (mL min ⁻¹)
Secagem 1	90	10	15	0,2
Secagem 2	130	5	15	0,2
Pirólise	1100	150	30	0,2
Atomização	1700	0	5	0
Limpeza	2550	0	3	0,2

Fonte: ADAPTADO DE (ATZ, 2008).

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1-Otimização dos parâmetros instrumentais

Ao realizar uma análise utilizando uma a voltametria de onda quadrada é fundamental otimização de determinados parâmetros instrumentais como amplitude de pulso, frequência e incremento do potencial, pois estes parâmetros estão diretamente relacionados com a etapa de redissolução, contribuindo assim para a sensibilidade do método.

4.1.1-Amplitude do pulso

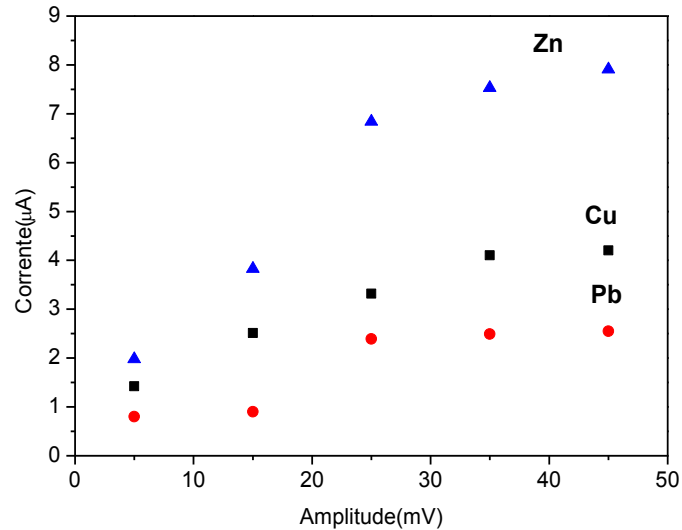
A amplitude de pulso afeta a corrente de pico, conforme pode ser visto na Equação 1 desenvolvida por Parry e Osteryoung (MACHADO *et al*, 2003) para um processo termodinamicamente reversível e controlado por difusão:

$$I_p = \left[\frac{n^2 F^2 A C}{4RT} \right] \times \left[\frac{D}{\pi t} \right]^{0,5} \times \Delta E \text{ (Equação 1)}$$

Onde I_p é a corrente de pico, ΔE é a amplitude de pulso, A é a área do eletrodo, C é a concentração da espécie eletroativa, F é a constante de faraday, D o coeficiente de difusão, n o número de elétrons, π é uma constante igual a 3,1416, t é o tempo de duração do pulso, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Desta equação nota-se claramente que a corrente de pico (I_p) está diretamente relacionada com a amplitude do pulso (ΔE), ou seja, aumentando-se a amplitude, ocorre o aumento da corrente, o que contribui para melhora da sensibilidade. Entretanto, deve-se ficar atento que um aumento elevado da amplitude pode ocasionar a largura do pico de oxidação e assim afetar a resolução deste. Para todos analitos Cu, Pb e Zn foi observado que com o aumento da amplitude houve um ganho de sinal analítico considerável, conforme está representado na Figura 4.

Figura 4 – Estudo da otimização da amplitude de pulso para análise de Cu, Pb e Zn. Condições instrumentais na Tabela 1 (vide página 28); concentrações Cu, Pb e Zn, 40, 30, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

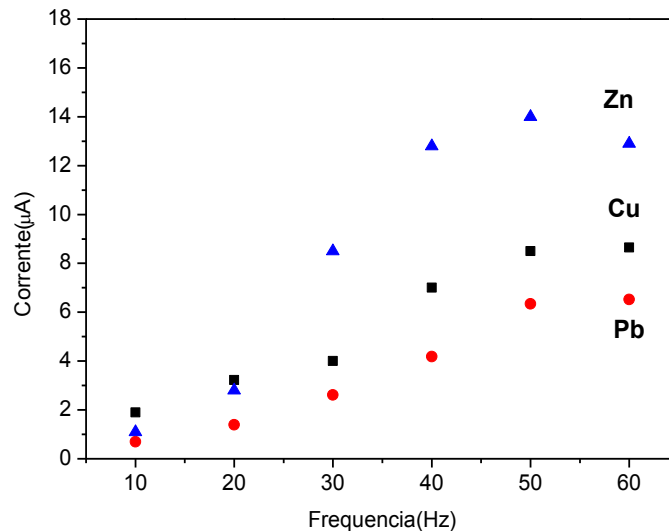


Os sinais de todos os analitos tiveram um aumento considerável até 25 mV de amplitude, onde a partir deste os sinais tendem a estabilizar e atingir um máximo em 45 mV. Portanto esta amplitude de 45 mV foi fixada para otimização da frequência da onda.

4.1.2-Frequência da onda

A frequência da onda (f) é o inverso do período (t), sendo assim, conforme a Equação 1 tem-se que a corrente de pico e o tempo de duração do pulso (período) são inversamente proporcionais, ou seja, quanto menor o período, maior a corrente de pico. Assim pode-se inferir que o aumento da frequência da onda, contribui diretamente para o ganho de sinal analítico. Isto pode ser observado para todos os analitos Cu, Pb e Zn, conforme está representado na Figura 5.

Figura 5 – Estudo da otimização da frequência da onda para análise de Cu, Pb e Zn. Condições instrumentais: Amplitude 45 mV, demais parâmetros na Tabela 1 (vide página 28); concentrações Cu, Pb e Zn, 40, 30, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Através da Figura 5 percebe-se que o sinal analítico tende a estabilizar por volta de 50 Hz para todos os analitos. Entretanto, como a análise do Zn não é simultânea com Cu e Pb, para este a frequência escolhida foi de 50 Hz, e para o Cu e Pb que são analisados simultaneamente foi escolhida a frequência de 60 Hz para otimização do incremento do potencial.

4.1.3 Incremento do potencial

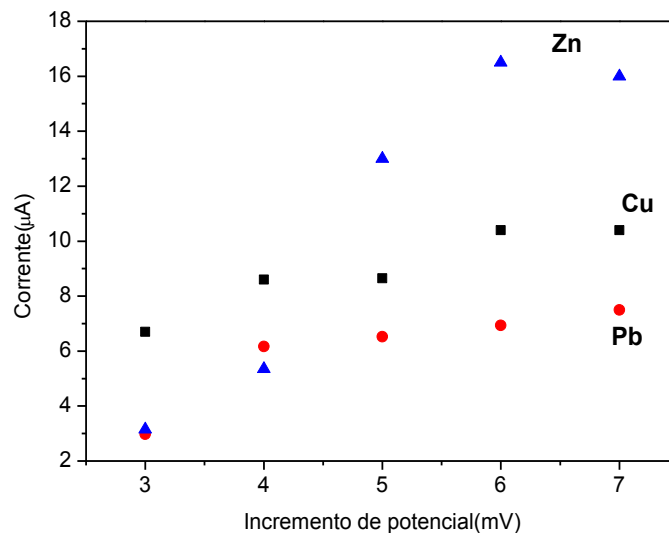
O incremento do potencial como o próprio nome diz é o incremento que é dado ao potencial inicial na etapa de varredura da análise até atingir o potencial final. Este parâmetro está diretamente relacionado a velocidade de varredura, a qual nada mais é que o produto da frequência da onda pelo incremento de potencial. Sendo assim mantendo-se fixa a frequência, conforme aumenta-se o incremento de potencial, maior será a velocidade de varredura. De acordo com a equação 2 desenvolvida por Randles-Sevcik tem-se que quanto maior a velocidade de varredura em uma análise, maior será a corrente de pico (ARISTOV & HABEKOST, 2015).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^2 A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde I_p é a corrente de pico, n é o número de elétrons envolvidos, A é a área do eletrodo, C é a concentração da espécie eletroativa, D é o coeficiente de difusão e v é a velocidade de varredura.

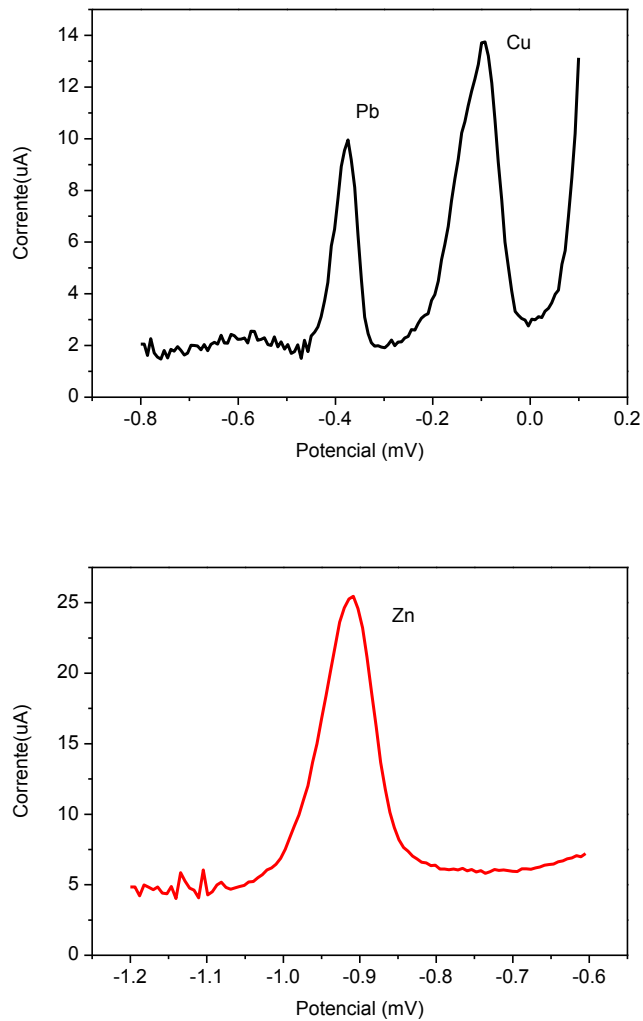
O aumento da velocidade de varredura implica em uma corrente maior pois um número menor de espécies eletroativas são consumidas, o que confere um pico bem definido. Isto foi comprovado, pois houve um aumento do sinal analítico conforme variou-se o incremento de potencial de 3 a 7 mV, o que pode ser observado através da Figura 6.

Figura 6 – Estudo dos incrementos de potenciais para análise de Cu, Pb e Zn. Condições instrumentais: amplitude 45 mV, frequência 50 Hz (Zn) e 60 Hz (Cu e Pb) demais parâmetros na Tabela 1 (vide página 28); concentrações Cu, Pb e Zn, 40, 30, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.



Verifica-se na Figura 6 que o aumento do incremento do potencial contribuiu consideravelmente para o aumento do sinal analítico de todos analitos, sendo que 7 mV foi a condição ideal para ser empregada na análise destes. Portanto a velocidade de varredura utilizada para o Cu e Pb foi 420 mV.s^{-1} e para o zinco 350 mV.s^{-1} . Na Figura 7 estão os voltamogramas de Cu, Pb e Zn na condição otimizada final.

Figura 7 – Voltamogramas de Cu, Pb e Zn nas condições instrumentais otimizadas: amplitude 45 mV, incremento de potencial 7 mV e frequência 50 Hz (Zn), 60 Hz (Cu e Pb), demais parâmetros Tabela 1 (vide página 28); concentrações Cu, Pb e Zn, 40, 30, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.



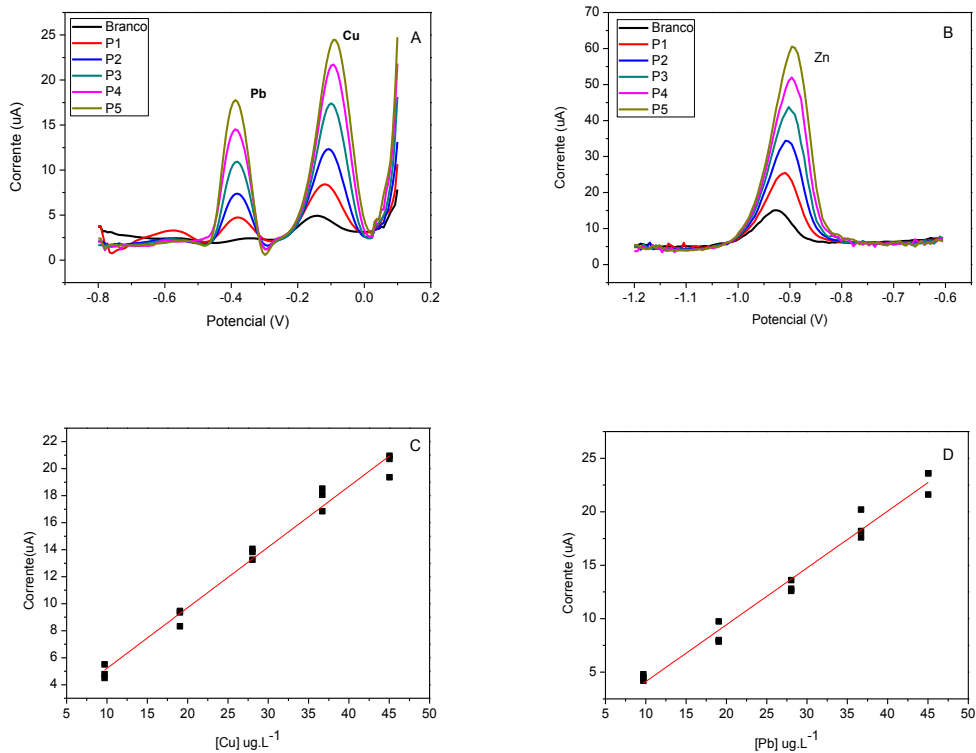
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

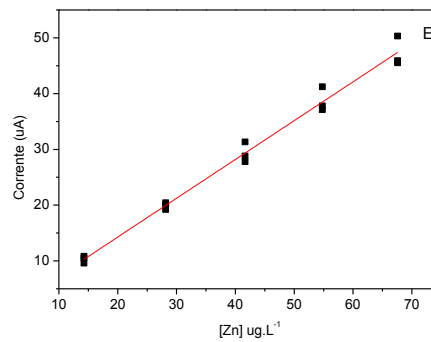
Observa-se na Figura 7 que foi possível obter voltamogramas com uma linha base estável onde em -0,95 V, -0,4 V e -0,1 V tem-se respectivamente os sinais de oxidação bem definidos para Zn, Pb e Cu.

4.2-Limites de detecção e quantificação eletroquímicos instrumentais

As determinações dos limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) instrumentais para cada analito foram feitas a partir de curvas analíticas, sendo estas constituídas de 5 padrões com concentrações que variaram de 9 a 45 $\mu\text{g L}^{-1}$ com incrementos de 9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu e Pb e de 14 a 67 $\mu\text{g L}^{-1}$ com incrementos de 13 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, realizadas em triplicatas autênticas para verificar o ajuste do modelo. A título de exemplo tem-se representado na Figura 8 voltamogramas referentes a uma das replicatas das curvas analíticas.

Figura 8 – Voltamogramas referentes a uma das replicatas das curvas analíticas para Cu, Pb (A) e Zn (B) e as respectivas curvas analíticas (C, Cu; D Pb e E Zn). Condições instrumentais: amplitude 45 mV, incremento de potencial 7 mV, frequência 50 Hz (Zn) e 60 Hz (Cu e Pb) e demais parâmetros tabela 1 (vide página 27); Faixas de concentrações: 9-45 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu e Pb e 14-67 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn.





Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Para o cálculo dos valores dos LD e LQ utilizou-se respectivamente as Equações 3 e 4, onde (s) é o erro padrão do coeficiente linear e (m) é o coeficiente angular da curva (RIBANI *et al*, 2004).

$$L.D = \frac{3.s}{m} \text{ (Equação 3)}$$

$$L.Q = \frac{10.s}{m} \text{ (Equação 4)}$$

Aplicou-se o teste de Shapiro-Wilk e a ANOVA para verificar a normalidade e os ajustes dos modelos. Como os $W_{\text{calculados}}$ foram maiores que W_{tabelado} (0,881) e os $F_{\text{calculados}}$ foram menores que o F_{tabelado} (3,71) para todos os analitos, houve evidências de que os resultados seguem uma distribuição normal e que não apresentam falta de ajuste a 95% de confiança.

Na Tabela 10 estão as equações das curvas analíticas assim como os L.D. e L.Q. instrumentais de cada analito.

Tabela 10 – Equações das curvas analíticas, limites de detecção e quantificação instrumentais de Cu, Pb e Zn.

Analitos	Equações retas	r	F	W	L.D.($\mu\text{g L}^{-1}$)	L.Q.($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	$I=(0,72\pm 0,28)+(0,47\pm 0,01)[\text{Cu}]$	0,99	2,09	0,931	1,78	5,92
Pb	$I=(1,18\pm 0,37)+(0,54\pm 0,02)[\text{Pb}]$	0,99	1,19	0,936	2,05	6,82
Zn	$I=(0,35\pm 0,68)+ (0,73\pm 0,02)[\text{Zn}]$	0,99	0,02	0,950	2,79	9,29

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

4.3-Tratamentos das amostras

Para otimização do processo de tratamento das amostras aplicou-se planejamentos de experimentos fatorial 3^2 com triplicata no ponto central para o batom e Box Behnken 3^3 para sombra e pó compacto a fim de se investigar quais fatores são significativos. As digestões foram feitas tanto em sistema fechado (forno micro-ondas), como em sistema aberto (chapa de aquecimento) para posterior comparação dos métodos. Procurou-se nesta etapa uma condição que atendesse a todos os analitos com intuito de minimizar gasto de reagente e tempo.

4.3.1-Amostra de batom

A partir dos diferentes ensaios de digestão da amostra de batom em chapa de aquecimento e no forno micro-ondas foram feitas as análise eletroquímicas de Cu, Pb e Zn, onde através dos voltamogramas obtidos, determinou-se as alturas dos picos de cada analito, sendo este utilizado como resposta para o planejamento.

Na Tabela 11 estão representadas a matriz X como a matriz Y para chapa e forno micro-ondas, as quais foram utilizadas para cálculos dos coeficientes dos modelos.

Tabela 11 – Experimentos realizados no planejamento fatorial 3^2 para a digestão da amostra de batom na chapa de aquecimento e no forno micro-ondas com suas respectivas respostas.

Matriz X						Matriz Y ¹			Matriz Y ²		
X0	X1	X2	X1X1	X2X2	X1X2	Cu (μ A)	Pb (μ A)	Zn (μ A)	Cu (μ A)	Pb (μ A)	Zn (μ A)
1	-1	-1	1	1	1	1,24	0,84	11,8	2,06	0,97	1,61
1	-1	0	1	0	0	1,54	0,16	9,58	1,13	1,14	4,75
1	-1	1	1	1	-1	3,98	0,56	7,25	0,71	0,84	0,80
1	0	-1	0	1	0	2,79	0,75	13,20	2,42	0,41	4,74
1	0	0	0	0	0	2,41	0,49	14,00	2,37	1,49	2,80
1	0	1	0	1	0	1,45	0,52	12,60	1,54	3,74	0,99
1	1	-1	1	1	-1	3,48	0,87	9,30	2,03	1,14	4,53
1	1	0	1	0	0	3,41	1,21	8,75	2,33	2,43	7,88
1	1	1	1	1	1	5,49	0,92	14,2	1,91	1,61	4,06
1	0	0	0	0	0	3,17	0,42	13,1	2,97	2,00	3,71
1	0	0	0	0	0	2,43	0,64	13,8	2,13	1,90	3,59

¹ Resultados para digestão na chapa de aquecimento

² Resultados para digestão no forno micro-ondas

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIO AUTOR

Com auxílio do *software Excel* foi possível determinar os coeficientes de cada fator e da interação entre eles, além das respectivas variâncias, através dos produtos matriciais descritos nas Equações 5 e 6.

$$b = (X^T X)^{-1} (X^T Y) \text{ (Equação 5)}$$

$$v(b) = (X^T X)^{-1} \alpha^2 \text{ (Equação 6)}$$

Para avaliar a significância dos coeficientes de cada fator e da interação entre estes, determinou-se o t_2 , o qual é a divisão do coeficiente pelo seu respectivo erro. Caso t_2 seja maior que o t_{tabelado} o fator é significativo, caso contrário, este não é significativo. Como apenas o ponto central foi feito em réplicas autênticas tem-se que o grau de liberdade do experimento é igual 2. Com 95% de confiança verificou-se que o valor de t_{tabelado} é igual a 4,30. Nas Tabela 12 e 13 estão os valores de todos os coeficientes com seus respectivos erros, além dos valores de t_2 .

Tabela 12 – Coeficientes e valores de t_2 para os modelos obtidos com a digestão da amostra de batom em chapa de aquecimento.

Fatores	Cu		Pb		Zn	
	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2
X0	2,33±0,22	10,48	0,52±0,06	8,98	13,17±0,24	54,32
X1	0,94±0,18	5,30	0,24±0,04	6,00	0,60±0,19	3,13
X2	0,57±0,18	3,21	-0,08±0,04	-2,00	-0,04±0,19	-0,21
X1X1	0,66±0,27	2,42	0,16±0,07	2,34	-3,31±0,27	-11,13
X2X2	0,30±0,27	1,12	0,11±0,07	1,63	0,43±0,27	1,44
X1X2	-0,18±0,22	-0,84	0,08±0,06	1,47	2,36±0,24	9,99

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

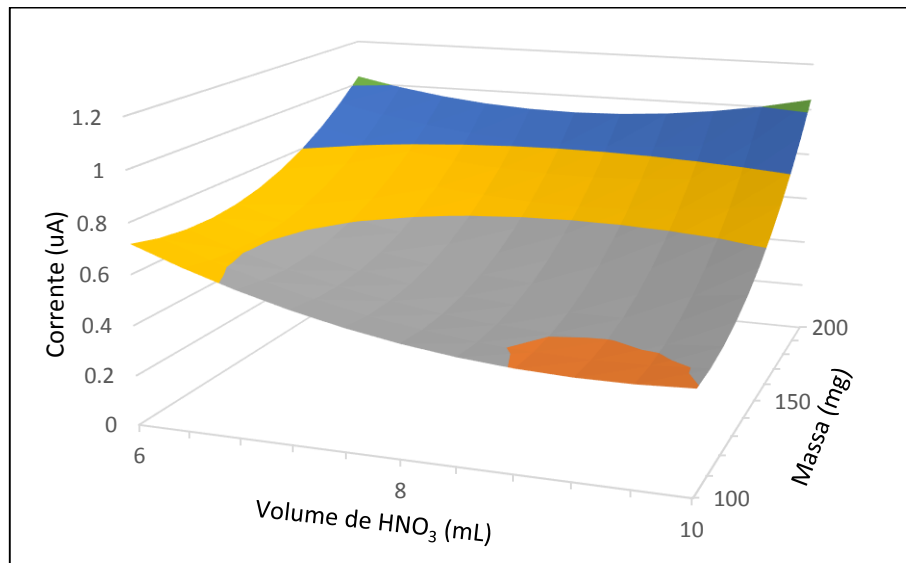
Tabela 13 – Coeficientes e valores de t_2 para os modelos obtidos com a digestão da amostra de batom no forno micro-ondas.

	Cu		Pb		Zn	
	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2
X0	2,39±0,22	10,78	1,99±0,14	14,36	4,01±0,25	15,82
X1	0,39±0,18	2,23	0,37±0,11	3,37	1,55±0,20	7,69
X2	-0,39±0,18	-2,22	0,61±0,11	5,54	-0,84±0,20	-4,15
X1X1	-0,52±0,27	-1,91	-0,49±0,17	-2,93	1,34±0,31	4,30
X2X2	-0,27±0,27	-1,00	-0,21±0,17	-1,22	-2,11±0,31	-6,80
X1X2	0,31±0,22	1,42	0,15±0,13	1,11	0,08±0,25	0,34

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

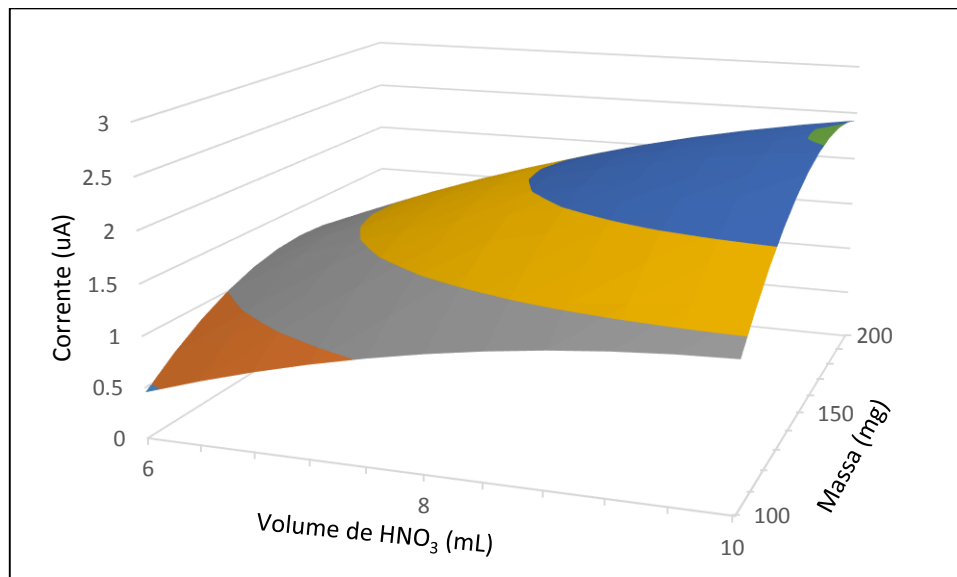
A partir das Tabelas 12 e 13 foi verificado quais fatores foram significativos para cada um dos analitos em ambos métodos de digestão. Aplicou-se a ANOVA em todos modelos, onde foi possível verificar que não houve evidências de falta de ajuste destes a 95% de confiança, dado que os valores de $F_{\text{calculado}}$ foram menores que o F_{tabelado} (vide apêndice Tabela 29). Sendo assim construiu-se superfícies de respostas para todos modelos obtidos, onde a título de exemplo nas Figuras 9 e 10 estão representadas respectivamente, as superfícies de resposta do Pb com digestão na chapa de aquecimento e no forno micro-ondas, tendo que as demais superfícies encontram-se no apêndice.

Figura 9 – Superfície de resposta para o Pb na amostra de batom com digestão na chapa de aquecimento.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 10 – Superfície de resposta para o Pb na amostra de batom com digestão no forno micro-ondas.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

De acordo com a Figura 9 tem-se que aumentando a massa de amostra ocorre um ganho significativo de sinal analítico, porém o mesmo não é observado quando o volume de HNO_3 e aumentado. Portanto, a condição ótima para o Pb na chapa de aquecimento foi de 200 mg de

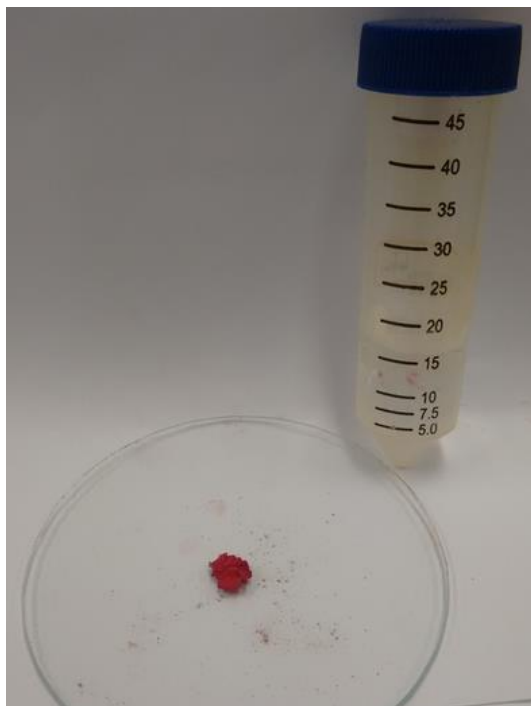
amostra e 6 mL de HNO_3 . Entretanto foi verificado que as melhores condições para Cu e Zn na chapa de aquecimento foram respectivamente 200 mg de amostra, 6 mL de HNO_3 ; e, 200 mg de amostra, 10 mL de HNO_3 . Logo, a condição de digestão na chapa de aquecimento escolhida foi 200 mg de amostra e 10 mL de HNO_3 , pois esta atendeu a todos analitos.

Analisando a Figura 10 observa-se que aumentando o volume de HNO_3 ocorreu um ganho considerável do sinal analítico, obtendo um sinal máximo na condição de 200 mg de amostra e 10 mL de HNO_3 . Como as melhores condições para Cu e Zn foram respectivamente 150 mg de amostra; 8 mL de HNO_3 e 200 mg de amostra e 10 mL de HNO_3 , escolheu-se como condição ótima no forno micro-ondas 200 mg de amostra e 10 mL de HNO_3 .

O emprego do HNO_3 nas digestões, provavelmente favoreceu a oxidação da parte orgânica da amostra e a formação de nitratos solúveis dos metais, possibilitando assim as determinações dos mesmos.

Na Figura 11 está representada a amostra de batom rosa antes e após a digestão no forno micro-ondas.

Figura 11- Amostra de batom vermelho antes e após o processo de digestão no forno micro-ondas. Condições: 200 mg de amostra e 10 mL de HNO_3 .



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

4.3.2-Amostra de sombra para os olhos

Realizadas todas digestões na chapa de aquecimento e no forno micro-ondas foram feitas as análises de Cu, Pb e Zn do mix das amostras de sombras. Determinou-se as correntes de pico destes para a construção das matrizes Y, onde constam as respostas obtidas para cada ensaio. Através das Equações 5 e 6 (vide página 44) calculou-se os valores dos coeficientes de cada um dos modelos e seus respectivos erros. Nas tabelas 14, 15 e 16 estão descritos respectivamente o experimentos realizados com suas respectivas respostas, coeficientes do modelo de cada analito na chapa e no forno micro-ondas.

Tabela 14 – Experimentos realizados no planejamento Box Behnken 3³ com triplicata no ponto central para a amostra de sombra com digestões na chapa de aquecimento e forno micro-ondas com suas respectivas respostas.

Matriz X				Matriz Y ¹			Matriz Y ²		
X0	X1	X2	X3	Cu (μ A)	Pb (μ A)	Zn (μ A)	Cu (μ A)	Pb (μ A)	Zn (μ A)
1	-1	1	0	2,74	0,87	17,60	2,16	0,69	1,65
1	1	1	0	15,5	1,02	6,45	11,10	2,15	2,05
1	-1	-1	0	2,57	1,39	8,06	3,07	1,20	4,10
1	1	-1	0	12,90	1,28	8,28	12,20	0,95	6,86
1	-1	0	-1	2,19	0,51	8,15	2,46	0,11	2,22
1	1	0	-1	4,34	0,92	10,20	7,20	0,33	4,76
1	-1	0	1	3,54	0,26	9,57	1,82	1,29	2,03
1	1	0	1	12,00	0,49	7,07	5,94	5,52	3,43
1	0	1	-1	2,86	0,43	10,00	5,09	0,61	6,30
1	0	1	1	5,20	0,70	7,53	1,72	0,38	2,98
1	0	-1	-1	3,07	0,15	3,00	0,73	0,08	1,74
1	0	-1	1	9,78	1,62	9,76	8,08	2,45	6,52
1	0	0	0	9,10	1,48	10,31	6,21	1,01	2,90
1	0	0	0	10,20	1,36	9,08	5,51	1,73	3,60
1	0	0	0	11,50	0,99	8,60	5,17	1,06	3,70

¹ Resultados para digestão na chapa de aquecimento

² Resultados para digestão no forno micro-ondas

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 15 – Coeficientes e valores de t_2 para o modelo obtido em relação digestão da amostra de sombra em chapa de aquecimento.

	Cu		Pb		Zn	
	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2
X0	10,27±0,69	14,80	1,28±0,15	8,65	9,33±0,51	18,32
X1	4,21±0,42	9,92	0,08±0,09	0,94	-1,42±0,31	-4,55
X2	-0,25±0,42	-0,59	-0,18±0,09	-1,97	1,56±0,31	5,00
X3	2,25±0,42	5,31	0,13±0,09	1,47	0,32±0,31	1,03
X1X1	-0,77±0,62	-1,23	0,16±0,13	-1,19	0,97±0,46	2,11
X2X2	-1,06±0,62	-1,70	0,02±0,13	0,16	-0,20±0,46	-0,44
X3X3	-3,97±0,62	-6,35	-0,57±0,13	-4,30	-1,55±0,46	-3,38
X1X2	0,60±0,60	1,01	0,06±0,13	0,51	-2,84±0,44	-6,44
X1X3	1,58±0,60	2,62	-0,04±0,13	-0,35	-1,14±0,44	-2,57
X2X3	-1,09±0,60	-1,81	-0,30±0,13	-2,34	-2,30±0,44	-5,23

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 16 – Coeficientes e valores de t_2 para o modelo obtido em relação a digestão da amostra de sombra no forno micro-ondas.

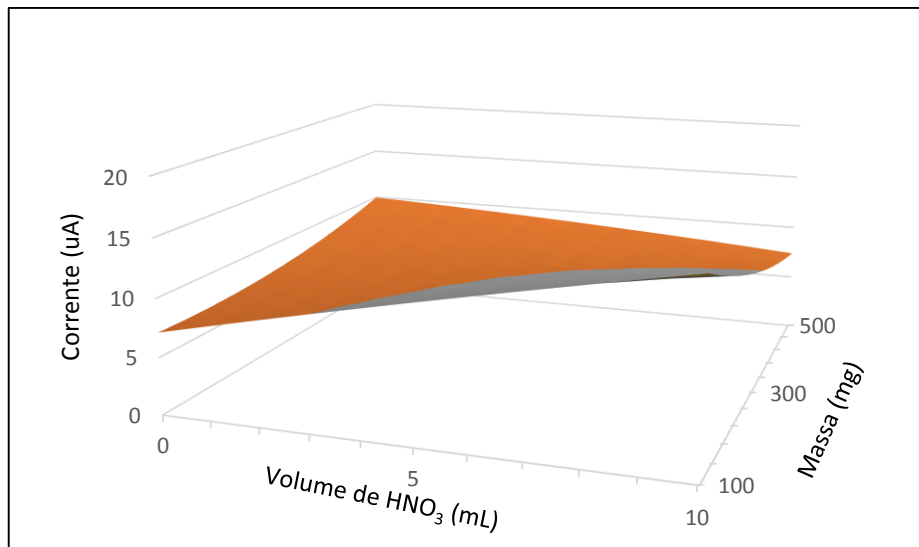
	Cu		Pb		Zn	
	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2
X0	5,63±0,31	18,39	1,27±0,23	5,46	3,40±0,25	13,51
X1	3,36±0,19	17,95	0,71±0,14	4,98	0,89±0,15	5,76
X2	-0,50±0,19	-2,67	-0,11±0,14	-0,75	-0,78±0,15	-5,06
X3	0,26±0,19	1,39	1,06±0,14	7,48	-0,01±0,23	-0,05
X1X1	0,97±0,27	3,54	0,46±0,21	2,18	-0,50±0,23	-2,22
X2X2	0,52±0,27	1,92	-0,47±0,21	-2,27	0,77±0,23	3,39
X3X3	-2,25±0,27	-8,15	0,09±0,21	0,43	0,21±0,23	0,95
X1X2	-0,05±0,26	-0,18	0,43±0,20	2,13	-0,59±0,22	2,71
X1X3	-0,15±0,26	-0,58	1,00±0,20	4,99	-0,28±0,22	-1,31
X2X3	-2,68±0,26	-10,11	-0,65±0,20	-3,23	-2,02±0,22	-9,29

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Sabendo que o t_{tabelado} a 95% de confiança para o planejamento Box Behnken também é 4,30, a partir dos valores de t_2 descritos nas Tabelas 15 e 16, foi verificado quais dos fatores foram significativos para o ganho de sinal analítico de cada um dos analitos em ambos métodos

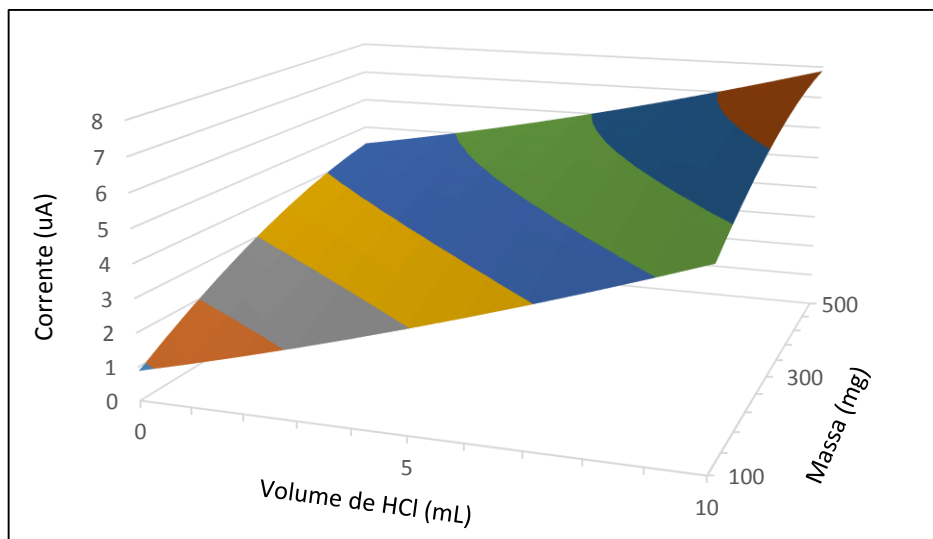
de digestão. Portanto, aplicou-se a ANOVA em todos modelos (vide apêndice Tabela 29), sendo possível concluir que não houve evidências de falta de ajustes destes a 95% de confiança. A título de exemplo nas Figuras 12 e 13 estão representadas respectivamente, as superfícies de resposta para o Zn na chapa de aquecimento e no forno micro-ondas, sendo que as demais constam no anexo.

Figura 12 – Superfície de resposta para o Zn na amostra de sombra com digestão na chapa de aquecimento, fixando o volume de HCl em 5 mL.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 13 – Superfície de resposta para o Zn na amostra de sombra com digestão no forno micro-ondas, fixando o volume de HNO₃ em 0 mL.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

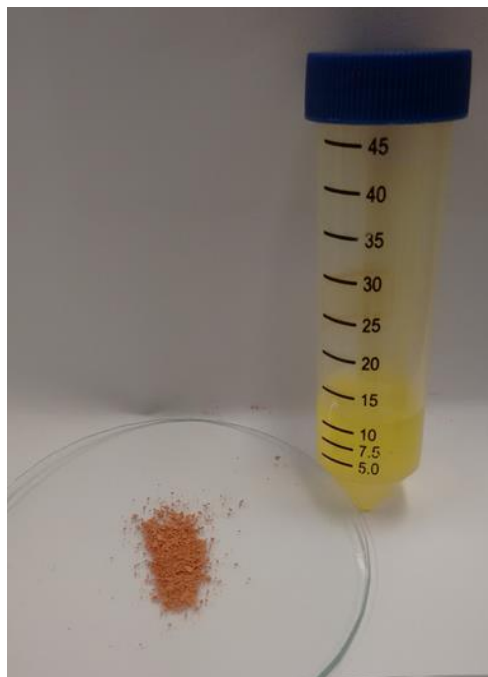
A partir da Figura 12 observa-se que aumentando o volume de HNO_3 e diminuindo a massa ocorreu um aumento considerável do sinal analítico. Portanto a melhor condição para o Zn na chapa de aquecimento foi 100 mg de amostra, 5 mL de HCl e 10 mL de HNO_3 . Entretanto como as condições ótimas para Cu e Pb foram 500 mg de amostra, 5 mL de HCl e 5 mL de HNO_3 , esta foi escolhida para digestão das amostras de sombra na chapa de aquecimento, para minimizar tempo e gasto de reagentes.

Observando a Figura 13 foi verificado que aumentando a massa de amostra e o volume de HCl ocorreu um aumento significativo do sinal analítico para o Zn, sendo assim a condição ótima para digestão da amostra de sombra no forno micro-ondas foi 500 mg de amostra e 10 mL de HCl, dado que esta condição foi suficiente para solubilizar todos os analitos.

Quimicamente, a digestão empregando ácidos nítrico e clorídrico possibilitou a oxidação da parte orgânica, além da formação de cloretos e/ou nitratos de metais solúveis.

Está representado na Figura 14 o mix das amostras de sombra antes e após o processo de digestão na chapa de aquecimento.

Figura 14 – Mix das amostras de sombra antes e após o processo de digestão na chapa de aquecimento. Condições: 500 mg de amostra, 5 mL de HCl e 5 mL de HNO_3 .



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

4.3.3-Amostra de pó compacto

Na Tabela 17 estão os experimentos realizados com os respectivos sinais analíticos de Cu, Pb e Zn em ambos métodos de tratamento.

Tabela 17 – Experimentos realizados no planejamento Box Behnken 3³ com triplicata no ponto central para a amostra de pó com digestão na chapa de aquecimento e forno micro-ondas com suas respectivas respostas.

Matriz X				Matriz Y ¹			Matriz Y ²		
X0	X1	X2	X3	Cu (μ A)	Pb (μ A)	Zn (μ A)	Cu (μ A)	Pb (μ A)	Zn (μ A)
1	-1	1	0	2,37	0,54	10,50	2,90	2,82	1,65
1	1	1	0	3,15	1,44	8,64	10,50	5,55	2,05
1	-1	-1	0	2,56	0,21	12,60	3,39	4,15	4,10
1	1	-1	0	0,15	0,49	5,44	2,59	6,43	6,86
1	-1	0	-1	5,58	0,71	5,37	2,01	0,92	2,22
1	1	0	-1	2,63	0,36	12,30	3,20	2,24	4,76
1	-1	0	1	1,23	0,47	5,65	1,70	1,59	2,03
1	1	0	1	11,5	1,08	4,98	0,77	3,37	3,43
1	0	1	-1	1,93	0,41	7,89	2,29	1,93	6,30
1	0	1	1	2,91	0,50	10,20	1,56	1,64	2,98
1	0	-1	-1	0,65	0,13	3,10	0,88	0,70	1,74
1	0	-1	1	1,36	0,66	9,97	1,20	2,64	6,52
1	0	0	0	1,82	0,29	12,20	1,03	1,87	2,90
1	0	0	0	1,09	0,31	15,00	1,77	2,19	3,60
1	0	0	0	1,01	0,42	14,20	1,79	2,41	3,70

¹ Resultados para digestão na chapa de aquecimento

² Resultados para digestão no forno micro-ondas

Fonte: ELABORADA PELA PRÓPRIO AUTOR

A partir das respostas analíticas associadas aos diferentes experimentos realizados foram determinados os coeficientes com seus respectivos erros de acordo com as Equações 5 e 6 descritas no item 4.3.1. bem como os valores de t_2 para avaliação da significância dos fatores utilizados. Nas Tabela 18 e 19 estão dispostos estes valores.

Tabela 18 – Coeficientes e valores de t_2 para os modelos obtidos em relação a digestão da amostra de pó compacto na chapa de aquecimento.

	Cu		Pb		Zn	
	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2
X0	1,31±0,26	5,07	0,34±0,04	8,50	13,80±0,83	16,57
X1	0,71±0,16	4,43	0,15±0,02	7,50	-0,34±0,51	-0,67
X2	0,70±0,16	4,42	0,14±0,02	7,00	0,76±0,51	1,50
X3	0,78±0,16	4,91	0,11±0,02	5,50	0,27±0,51	0,52
X1X1	2,13±0,23	9,19	0,28±0,04	7,00	-2,61±0,75	-3,47
X2X2	-1,38±0,23	-5,96	0,05±0,04	1,37	-1,89±0,75	-2,52
X3X3	1,79±0,23	7,71	0,03±0,04	0,96	-4,11±0,75	-5,48
X1X2	0,80±0,22	3,57	0,15±0,03	5,00	1,32±0,72	1,84
X1X3	3,30±0,22	14,81	0,24±0,03	8,00	-1,90±0,72	-2,63
X2X3	0,07±0,22	0,31	-0,11±0,03	-3,14	-1,14±0,72	-1,58

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 19 – Coeficientes e valores de t_2 para os modelos obtidos em relação a digestão da amostra de pó compacto no forno micro-ondas.

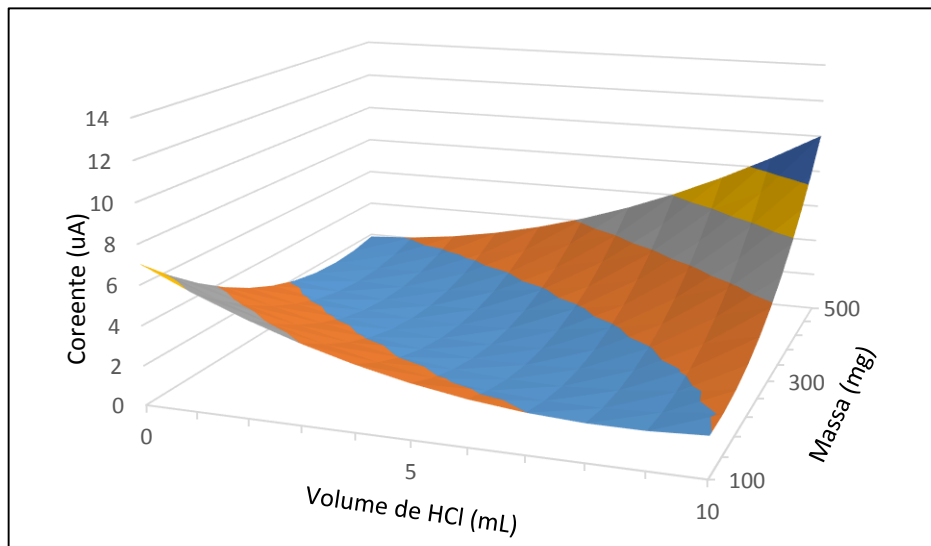
	Cu		Pb		Zn	
	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2	Coeficientes	t_2
X0	1,53±0,25	6,12	2,15±0,16	13,43	9,27±0,34	26,78
X1	0,88±0,15	5,76	1,01±0,10	10,10	-1,45±0,21	-6,87
X2	1,14±0,15	7,50	-0,25±0,10	-2,50	0,69±0,21	3,26
X3	-0,39±0,15	-2,57	0,43±0,10	4,30	0,61±0,21	2,88
X1X1	1,87±0,22	8,32	1,44±0,14	10,20	0,44±0,31	1,41
X2X2	1,44±0,22	6,38	1,14±0,14	8,06	-1,22±0,31	-3,92
X3X3	-1,48±0,22	-6,59	-1,56±0,14	-11,09	-1,69±0,31	-5,44
X1X2	2,10±0,22	9,69	0,11±0,14	0,83	-0,69±0,30	-2,32
X1X3	-0,53±0,22	-2,44	0,11±0,14	0,85	1,97±0,30	6,57
X2X3	-0,26±0,22	-1,21	-0,56±0,14	-4,00	-4,96±0,30	-16,55

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Com o conhecimento dos fatores significativos para cada um dos analitos e verificado que não houve evidências de falta de ajuste de todos os modelos a 95% de confiança (vide

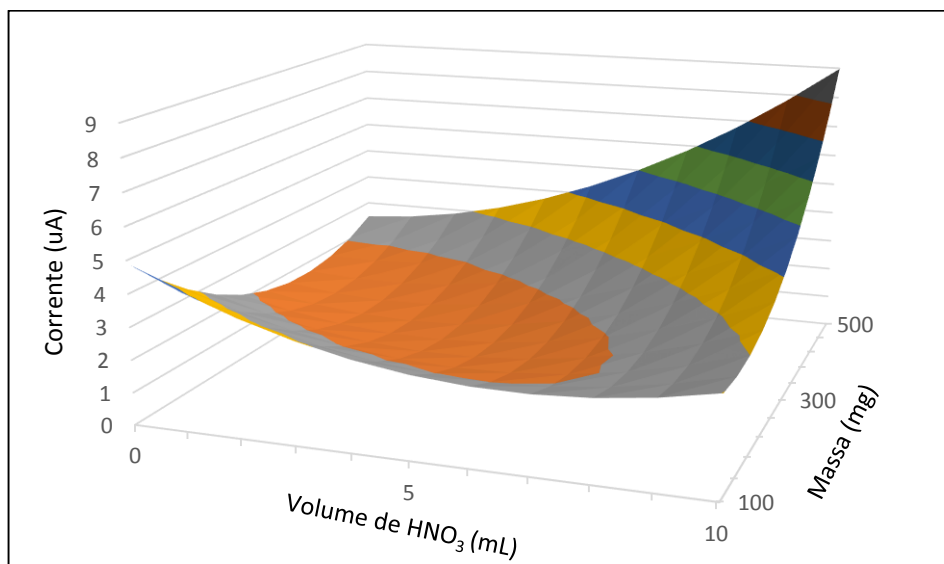
apêndice Tabela 28), construiu-se superfícies de respostas para todos os modelos obtidos. Nas Figuras 15 e 16, estão representadas as superfícies para o Cu com digestão na chapa de aquecimento e forno micro-ondas, respectivamente.

Figura 15 – Superfície de resposta para o Cu na amostra de pó compacto utilizando a chapa de aquecimento para digestão, fixando o volume de HNO_3 em 5 mL.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Figura 16 – Superfície de resposta para o Cu na amostra de pó compacto utilizando o forno micro-ondas para digestão, fixando o volume de HCl em 5 mL.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

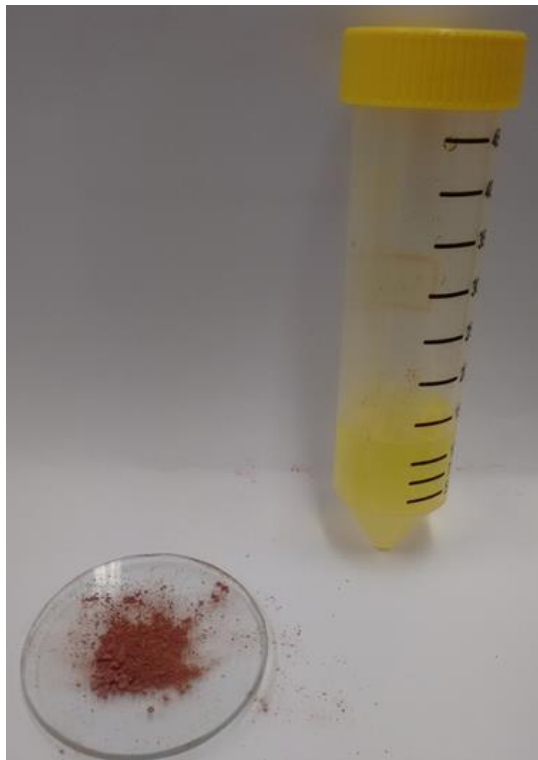
Através da Figura 15 foi observado que aumentando a massa de amostra e mantendo o volume de HCl em 10 mL obteve-se o maior sinal analítico para o Cu. Tendo que a melhor

condição para o Pb foi a mesma do Cu e que para o Zn foi necessário 300 mg de amostra e 5 mL de cada ácido, fixou-se como condição ótima para todos os analitos 500 mg de amostras, 10 mL de HCl e 5 mL de HNO₃ para digestão na chapa de aquecimento.

Finalmente analisando a Figura 16 verifica-se que um aumento da massa de amostra com 10 mL de HNO₃ possibilitou um ganho considerável do sinal analítico para o Cu. Como esta também foi a melhor condição em relação ao Pb e que para o Zn 100 mg de amostra e 10 mL de HNO₃ foram necessários, utilizou-se 500 mg de amostra, 10 mL de HNO₃ e 5 mL de HCl para digestão do pó compacto no forno micro-ondas.

Na Figura 17 está a imagem do mix das amostras de pó compacto antes e após o processo de digestão utilizando o forno micro-ondas.

Figura 17 – Mix das amostras de pó compacto antes e após o processo de digestão no forno micro-ondas. Condições: 500 mg de amostra, 10 mL de HNO₃ e 5 mL de HCl.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

4.4-Fortificação das amostras e comparação dos métodos de digestão

Determinadas as condições ótimas de digestão das amostras em cada método, as mesmas foram fortificadas com soluções padrões de cada um dos analitos, sendo que Cu e Pb foram fortificados com $200 \mu\text{g L}^{-1}$ e Zn com $800 \mu\text{g L}^{-1}$, para que na célula eletroquímica as concentrações destes estivessem em torno de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Resumidamente na Tabela 20 está descrito as condições otimizadas de digestão das amostras para cada um dos métodos.

Tabela 20 – Condições otimizadas para todas amostras utilizando a digestão na chapa de aquecimento e no forno micro-ondas.

Amostras/Método	Chapa de aquecimento	Micro-ondas
Batom	200 mg amostra, 10 mL HNO ₃	200 mg amostra, 10 mL HNO ₃
Sombra	500 mg amostra, 5 mL HCl, 5 mL de HNO ₃	500 mg amostra, 10 mL HCl
Pó compacto	500 mg amostra, 10 mL HCl, 5 mL HNO ₃	500 mg amostra, 5 mL HCl, 10 mL HNO ₃

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Foi observado que ambos métodos necessitaram de massa no nível alto dos experimentos (200 e 500 mg) e que os gastos de volume dos ácidos foram semelhantes, apesar de algumas proporções diferentes destes, como é o caso da amostra de pó compacto e sombra.

Na Tabela 21 estão as recuperações obtidas para Cu, Pb e Zn em todas as amostras, utilizando tanto a digestão na chapa de aquecimento como em forno micro-ondas e os valores de F e t para comparação dos métodos.

Tabela 21 – Percentuais de recuperação obtidos para análise de Cu, Pb e Zn nas amostras de batom, pó compacto e sombra utilizando como métodos de digestão, a chapa de aquecimento e forno micro-ondas.

Amostra/analitos		Chapa	Micro-ondas	F	T
Sombra	Cu	95,3±8,6	109,0±4,6	3,47	2,36
	Pb	36,4±8,6	74,2±8,7	0,75	5,65
	Zn	71,2±15,3	86±4,6	11,08	1,62
Pó	Cu	92,4±12,3	104±12,1	0,70	1,05
	Pb	75,6±6,5	72±3,5	3,52	1,33
	Zn	82,3±8,5	103,6±8,9	0,90	2,99
Batom	Cu	83±16	87±12	1,76	0,35
	Pb	61,2±9,4	68,8±6,4	1,94	0,76
	Zn	70,3±15,3	75,0±3,5	19,69	0,51

Primeiramente foi aplicado o teste F para verificar se as variâncias de ambos métodos diferiam. Como o intervalo de F a 95% de confiança vai de 0,026 a 38, não houve evidência de diferença das variâncias de ambos métodos para todas as amostras. Sendo assim, aplicou-se o teste t não pareado com variância agrupada para comparação das recuperações obtidas. Como valor de t_{tabelado} a 95% de confiança é igual a 2,77, foi observado que apenas para a amostra de sombra em relação ao Pb e para amostra de pó em relação ao Zn houve evidência de diferença significativa entre os métodos pois o $t_{\text{calculado}}$ foi superior ao t_{tabelado} .

Devido a baixa recuperação do Pb na amostra de sombra na chapa de aquecimento, foi feito a fortificação de um branco utilizando as mesmas condições da amostra onde foi recuperado 85±9 %. Portanto, a baixa recuperação não está associada a perda por volatilidade dado que o branco fortificado teve uma boa recuperação, isto pode estar associado a uma possível interação do padrão de Pb adicionado com a matriz, o que não foi observado no forno micro-ondas devido a este utilizar condições mais drásticas na etapa de digestão como temperaturas e pressões elevadas.

As demais recuperações tanto na chapa como no forno micro-ondas foram estatisticamente iguais e satisfatórias para Cu, Pb e Zn, dado que de acordo com a curva de Horwitz os intervalos aceitáveis são de 79 a 121% para Cu e Pb, e 84 a 116% para Zn. Além disto, o trabalho desenvolvido por Brito e colaboradores menciona que quando fortifica-se

amostra na ordem de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, o intervalo de recuperação aceitável está entre 60 e 115% (BRITO *et al*, 2003). Portanto, as digestões das amostras de pó compacto e batom podem ser feitas tanto na chapa como no forno micro-ondas, até porque os gastos de reagentes foram próximos. A digestão da amostra de sombra obrigatoriamente deve ser realizada no forno micro-ondas devido à baixa recuperação para o Pb na chapa de aquecimento. Sendo assim optou-se por realizar as digestões de todas as amostras no forno micro-ondas devido a maior frequência analítica e ao menor risco para o analista.

4.5 – Análise de Cu, Pb e Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto por voltametria de onda quadrada.

Otimizados os parâmetros instrumentais de análise e o método de digestão, todas as nove amostras adquiridas foram analisadas para determinação de Cu, Pb e Zn. Trabalhou-se com curvas de adição de padrão para evitar possíveis efeitos de matriz. A partir dos voltamogramas obtidos foram construídas as curvas para cálculo das concentrações dos analitos em cada uma das amostras.

As curvas de adição de padrão foram ainda utilizadas para a realização dos cálculos dos limites de detecção e quantificação do método, aplicando as Equações 3 e 4 (vide página 43). Escolheu-se as amostras que continham a menor concentração de cada um dos analitos e levou em consideração as massas e volumes finais utilizados durante a etapa de digestão. Na Tabela 22 estão descritos os L.D. e L.Q. do método.

Tabela 22 – Limites de detecção e quantificação do método ($\mu\text{g g}^{-1}$) para cada Cu, Pb e Zn, utilizando a voltametria de onda quadrada.

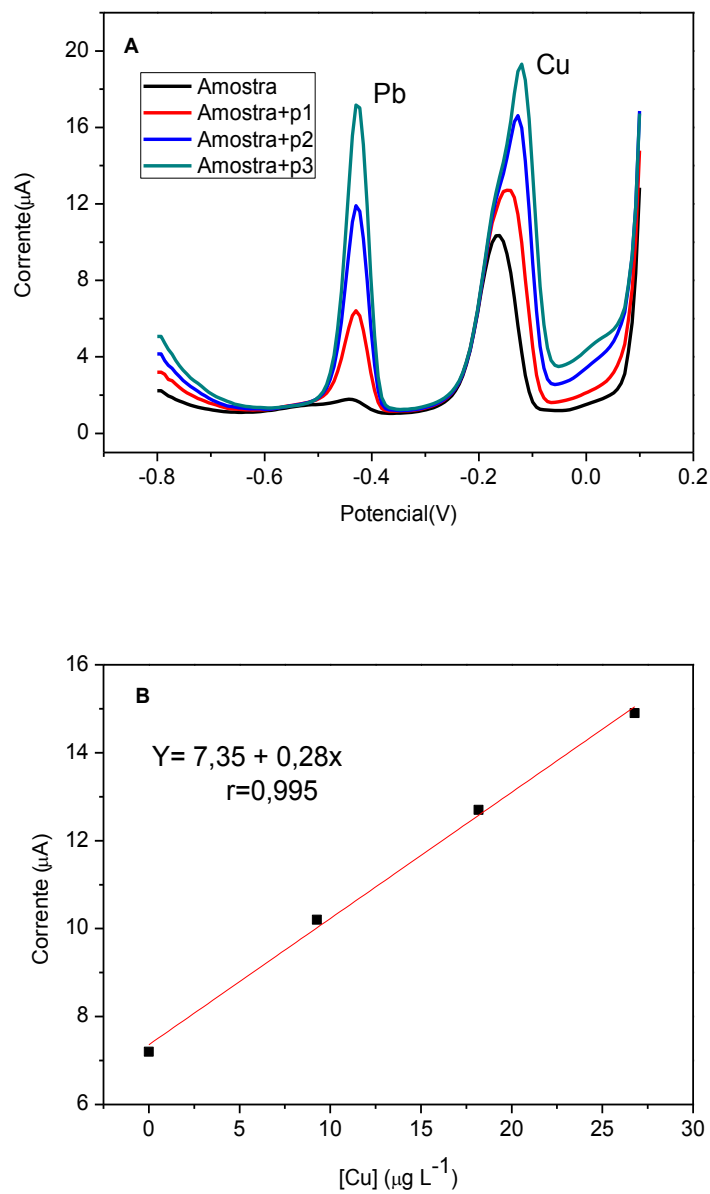
Amostras	L.D.			L.Q.		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Batom	0,22	0,26	0,35	0,74	0,85	1,16
Sombra	0,10	0,13	0,25	0,33	0,44	0,82
Pó compacto	0,16	0,05	0,22	0,53	0,16	0,73

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Nas Figuras 18, 19 e 20, estão representados alguns dos voltamogramas obtidos a partir das análises efetuadas para sombra pó e batom, com suas respectivas curvas de adição de padrão. Na Figura 18 consta somente a curva de adição de padrão para o Cu, pois o Pb ficou

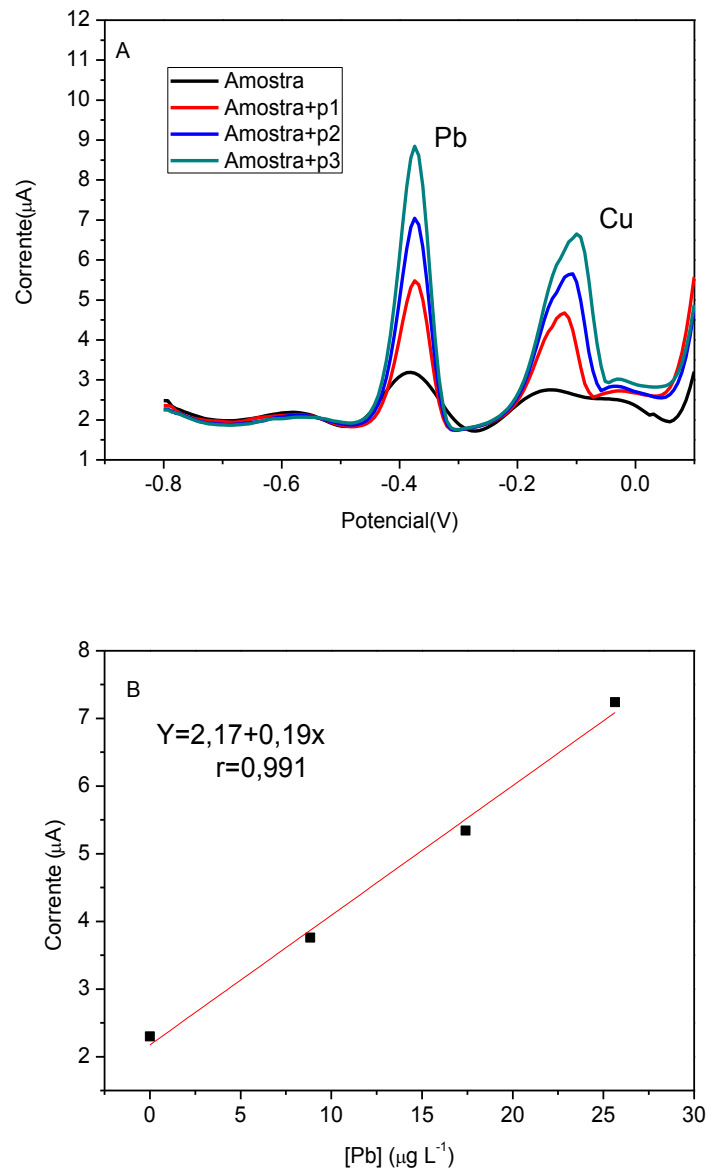
abaixo do L.D. e na Figura 19 consta somente a curva de adição de padrão para o Pb, dado que o Cu ficou abaixo do L.D.

Figura 18 – A- Voltamograma referente a uma das réplicas da análise de Cu e Pb na amostra de sombra (S1), B- curva de adição de padrão para o Cu . Condições instrumentais: amplitude 45 mV, frequência 60 Hz, incremento de potencial 7 mV, demais parâmetros na tabela 1; Faixa das concentrações dos padrões de Cu e Pb: 9,26-26,78 $\mu\text{g L}^{-1}$.



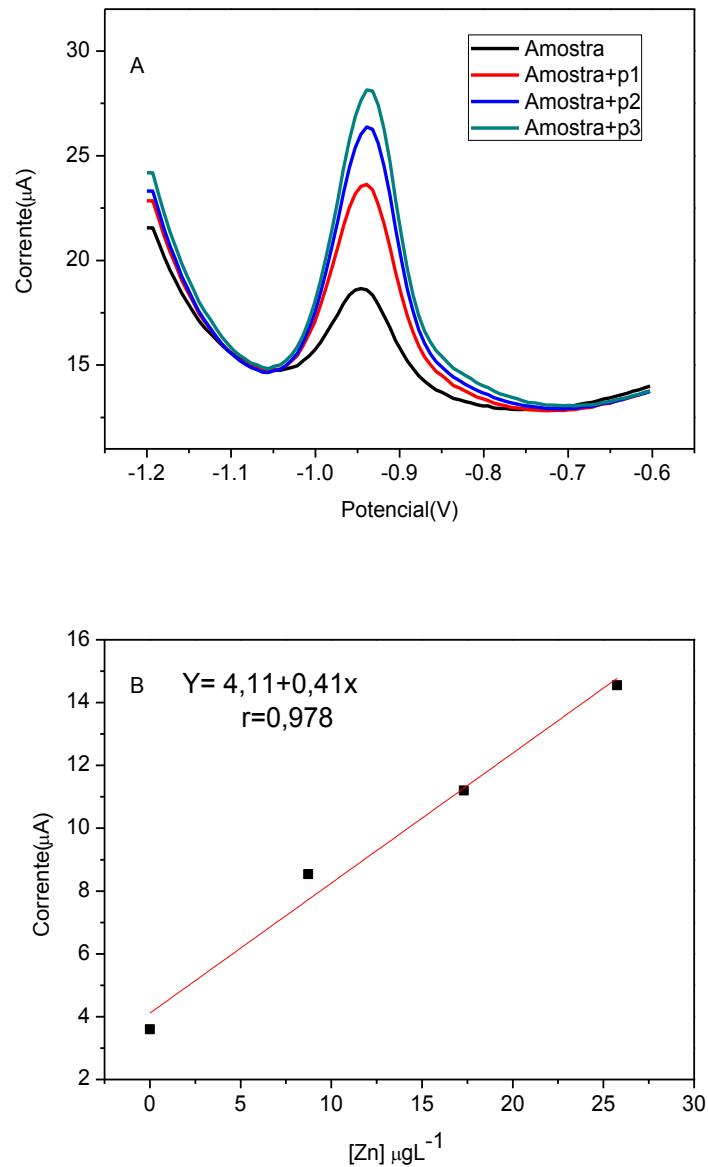
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 19– A- Voltamograma referente a uma das réplicas da análise de Cu e Pb na amostra de pó (PC2), B- curva de adição de padrão para o Pb. Condições instrumentais: amplitude 45 mV, frequência 60 Hz, incremento de potencial 7 mV, demais parâmetros na tabela 1. Faixa das concentrações dos padrões de Cu e Pb: 8,85- 25,64 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 20 – A- Voltamograma referente a uma das réplicas da análise de Zn na amostra de batom vermelho (B1), B- curva de adição de padrão para o Zn. Condições instrumentais: amplitude 45 mV, frequência 50 Hz, incremento de potencial 7 mV, demais parâmetros na tabela 1. Faixa das concentrações dos padrões de Zn: 8,73-25,75 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Na tabela 23 constam os valores das concentrações de Cu, Pb e Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto.

Tabela 23 – Concentrações de Cu, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ nas amostras de batom, sombra e pó compacto por voltametria de onda quadrada.

Amostras		Cu	Pb	Zn
Batom	B1	<L.D.	<L.D.	14,0±1,0
	B2	<L.D.	<L.D.	7,1±1,0
	B3	<L.D.	<L.D.	78,7±3,8
Sombra	S1	26,7±3,1	<L.D.	164,1±13,1
	S2	<L.D.	7,5±0,9	20,9±2,5
	S3	<L.D.	9,7±0,9	40,3±4,8
Pó compacto	PC1	14,1±1,7	1,3±0,2	42064±4948
	PC2	<L.D.	5,8±0,7	31,2±2,3
	PC3	<L.D.	<L.D.	40,5±4,9

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

De acordo com as análises das amostras de batom (B1, B2 e B3), observa-se que o Cu e Pb ficaram abaixo dos limites de detecção do método. Porém verificou-se que na etapa de otimização do preparo da amostra utilizando o planejamento fatorial 3^2 , a amostra de batom de coloração rosa adquirida possuía sinal analítico de Cu e Pb, entretanto a mesma foi totalmente consumida na etapa de otimização do preparo de amostra. Sendo assim foi adquirida outra amostra de batom no comércio de Juiz de Fora da mesma marca e coloração. Todavia a partir da análise desta, aplicando a condição otimizada de digestão, não foi verificado sinal de Cu e Pb. Portanto possivelmente a amostra utilizada no planejamento fatorial pertencia a um outro lote, o qual provavelmente continha Cu e Pb. Contudo, utilizando as condições sugeridas pelas superfícies de respostas para as digestões, foi possível obter recuperações satisfatórias para Cu e Pb.

Como os L.D. e L.Q. do método são inferiores ao limite estabelecido para o Pb ($10 \mu\text{g g}^{-1}$) pela sociedade europeia, as amostras de batom analisadas não oferecem risco a saúde humana no que tange a Cu e Pb. As concentrações de Zn variaram de 7,1 a $78,7 \mu\text{g g}^{-1}$, portanto, caso o Zn determinado estiver na forma de ZnO, as amostras analisadas podem oferecer proteção dos lábios a radiação ultra violeta.

Observando agora as concentrações obtidas para as amostras de sombra, verifica-se que apenas a S1 continha Cu e, S2 e S3 continham Pb. As concentrações de Pb encontradas nestas amostras também estão abaixo do limites estabelecido pela sociedade europeia, o que a priori

não causa problemas a saúde, no que tange ao Pb. Apesar de não existir uma legislação estabelecendo os limites para o Cu é possível notar que o mesmo na concentração encontrada $26,7 \mu\text{g g}^{-1}$, dificilmente ocasionará um risco ao ser humano. Em todas amostras de sombra foi possível quantificar o Zn, sendo que a amostra brasileira obteve maior concentração que as chinesas.

Nas amostras de pó compacto, o Cu foi quantificado apenas em PC1 com a concentração de $14,1 \mu\text{g g}^{-1}$. O Pb foi encontrado em PC2 com $5,8 \mu\text{g g}^{-1}$ e em PC1 com $1,31 \mu\text{g g}^{-1}$. Na amostra PC3 não foi detectado Cu e Pb. Em todas as amostras foi quantificado Zn, destaque para a amostra brasileira, onde encontrou-se $42064 \mu\text{g g}^{-1}$, o que equivale a 4,2% m/m. Portanto há evidências que o Zn é um dos componentes majoritários da amostra PC1 e caso o mesmo esteja presente na forma de ZnO, esta pode oferecer uma grande proteção frente aos raios ultravioletas. As concentrações para o Pb novamente ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela sociedade europeia.

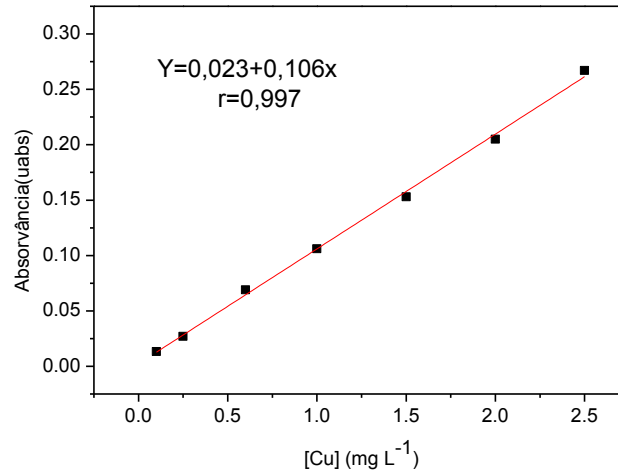
Pode-se inferir que o método de análise empregando a voltametria de onda quadrada para determinação de Cu, Pb, Zn foi preciso dado que os desvios padrões relativos variaram de 5 a 14% (BRITO *et al*, 2003).

4.6 – Análise das amostras por F AAS e GF AAS e validação dos resultados

Para validar os resultados obtidos por voltametria de onda quadrada, todas as amostras foram analisadas por F AAS e GF AAS. Para determinação de Cu e Zn utilizou-se a F AAS, e para determinação de Pb empregou-se GF AAS. Foram preparadas curvas analíticas nas faixas lineares de cada um dos analitos.

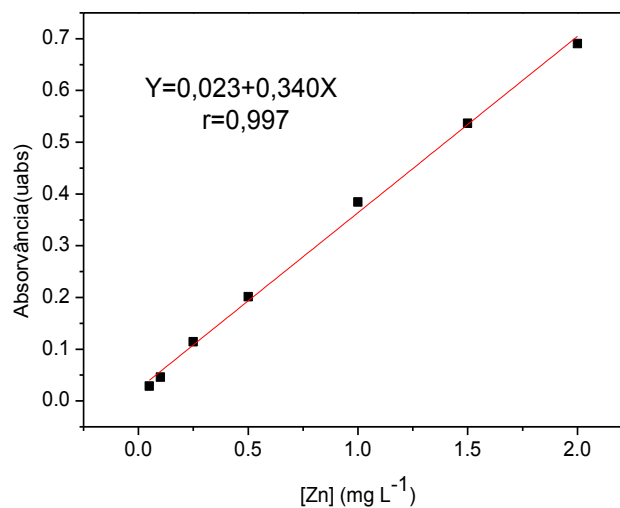
Nas Figuras 21, 22 e 23, estão representadas cada um das curvas analíticas obtidas.

Figura 21 – Curva analítica obtida para análise de Cu nas amostras de batom, sombra e pó compacto por F AAS. Concentrações de Cu na faixa de 0,1-2,5 mg L⁻¹.



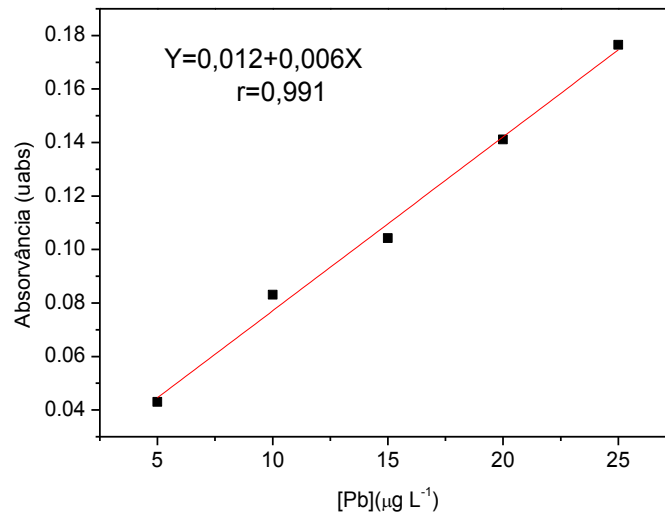
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 22 – Curva analítica obtida para análise de Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto por F AAS. Concentrações de Zn na faixa de 0,05-2,5 mg L⁻¹.



Fonte: ELABORARA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 23 – Curva analítica obtida para análise de Pb nas amostras de batom, sombra e pó compacto por F AAS. Concentrações de Cu na faixa de 5-25 $\mu\text{g L}^{-1}$.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Obtidas as curvas analíticas, primeiramente foram determinados os L.D. e L.Q. do método, utilizando o desvio padrão do branco, os coeficientes angulares das curvas, conforme Equações 3 e 4 (vide página 43), as massas das amostras e volume final na etapa de digestão. Na tabela 24 estão descritos os valores de L.D. e L.Q. para cada um dos analitos.

Tabela 24 – Limites de detecção e quantificação do método para Cu, Pb e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) utilizando a F AAS e GF AAS.

Amostras	L.D.			L.Q.		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Batom	3,04	0,16	1,90	9,79	0,50	6,21
Sombra	1,20	0,04	0,78	3,92	0,12	2,75
Pó compacto	1,20	0,04	0,78	3,92	0,12	2,75

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Na Tabela 25 estão descritas as concentrações obtidas para cada um dos analitos empregando a F AAS e GF AAS, bem como, as concentrações obtidas eletroquimicamente.

Tabela 25 – Concentrações obtidas de Cu, Pb e Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto por F AAS e GF AAS.

Técnicas		Voltametria de onda quadrada			F AAS e GF AAS		
Amostras		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Batom	B1	<L.D.	<L.D.	14,0±1,0	<L.D.	<L.D.	12,5±0,1
	B2	<L.D.	<L.D.	7,1±1,0	<L.D.	<L.D.	8,4±0,2
	B3	<L.D.	<L.D.	78,7±3,8	<L.D.	<L.D.	75,9±0,3
Sombra	S1	26,7±3,1	<L.D.	164,1±13,1	29,3±0,7	<L.D.	179,0±0,2
	S2	<L.D.	7,5±0,9	20,9±2,5	<L.D.	5,1±0,2	26,1±0,2
	S3	<L.D.	9,7±0,9	40,3±4,8	<L.D.	10,5±0,7	43,2±0,3
Pó compacto	PC1	14,1±1,7	1,3±0,2	42064±4948	13,3±0,2	0,6±0,1	37867±235
	PC2	<L.D.	5,8±0,7	31,2±2,3	<L.D.	6,4±0,3	30,1±0,2
	PC3	<L.D.	<L.D.	40,5±4,9	<L.D.	<L.D.	38,7±0,4

*Pb foi determinado por GF AAS e Cu e Zn por F AAS.

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

A partir das concentrações obtidas em ambos métodos aplicou-se o teste t pareado para cada um dos analitos, para realizar a comparação dos resultados. Na Tabela 26 estão os valores de $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} para Cu, Pb e Zn, onde trabalhou-se com 95% de confiança.

Tabela 26 – Valores de $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} para Cu, Pb e Zn.

Valores de t	Cu	Pb	Zn
t_{tabelado}	12,70	3,18	2,30
$t_{\text{calculado}}$	0,12	0,63	0,99

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Verifica-se na Tabela 27, que todos os valores de $t_{\text{calculado}}$ foram menores do que o t_{tabelado} , portanto, não houve evidências de diferenças significativas entre os métodos a 95% de confiança. Sendo assim, os resultados obtidos por voltametria de onda quadrada foram validados por F AAS e GF AAS, mostrando que o método desenvolvido é confiável para determinação de Cu, Pb e Zn em amostras de cosméticos faciais.

5-CONCLUSÕES

Primeiramente pode-se concluir que a otimização dos parâmetros instrumentais como amplitude, frequência e incremento de potencial possibilitou um ganho de sinal analítico considerável para Cu, Pb e Zn.

A aplicação de planejamento de experimentos facilitou o processo de otimização do tratamento de amostra, onde foi possível obter vários modelos, os quais foram utilizados para construção de superfícies de respostas, sendo estas responsáveis por auxiliar na obtenção das condições ótimas.

Trabalhou-se com dois métodos de digestão para as amostras (chapa de aquecimento e micro-ondas). A partir da comparação destes concluiu-se que houve diferença significativa entre os mesmos apenas para o Pb na amostra de sombra e Zn na amostra de pó compacto, ou seja, considerando as demais amostras não houve diferença estatística entre os métodos de digestão. Ambos métodos apresentaram boa exatidão, entretanto, devido a rapidez e menor risco para o analista, o forno micro-ondas foi escolhido para as digestões de todas as amostras.

Todas concentrações obtidas para o Pb ficaram abaixo do limite estabelecido pela sociedade europeia ($10 \mu\text{g g}^{-1}$). O Cu foi quantificado em apenas duas amostras com concentrações de 14,1 e $26,7 \mu\text{g g}^{-1}$ e o Zn foi quantificado em todas amostras com concentrações que variaram de $7,1$ - $42064 \mu\text{g g}^{-1}$. Portanto as amostras analisadas a priori não oferecem risco a saúde humano, no tange aos metais analisados.

Os resultados obtidos por voltametria de onda quadrada foram comparáveis aos resultados encontrados por F AAS e GF AAS, podendo concluir que não houve evidências de diferenças significativas entre os métodos a 95% de confiança. Portanto o método eletroquímico desenvolvido é confiável para determinação de Cu, Pb e Zn em amostras de batom, sombra e pó compacto. Além disto o mesmo apresentou boa precisão e baixos limites de detecção e quantificação.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras pretende-se realizar a caracterização dos resíduos das digestões por Ressonância Magnética Nuclear de sólidos e a redação e publicação do artigo referente ao trabalho realizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIHPEC. Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. Disponível em: www.abihpec.org.br. Acesso: 10/06/15.
- ALMEIDA, E. S; RICHTER, E. M; MUNOZ, R. A. A. On-site fuel electroanalysis: Determination of lead, copper and mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v.837, p.38-43, 2014.
- AL-SALEH, I; AL-ENAZI, S; SHINWARI, N. Assessment of lead in cosmetics products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**. n.54, p.105-113, 2009.
- ANASTASIADOU, Z. D; JANNAKOUDAKIS, P. D; GIROUSI, S. T. Square wave anodic stripping voltammetry determination of eco-toxic metals in samples of biological and environmental importance. **Central European Journal of Chemistry**, v.8, p.999-1008, 2010.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Lei nº6360/1976, resolução nº 79/2000. Disponível em: www.anvisa.gov.br/cosmeticos. Acesso: 25/05/15
- ARISTOV, N; HABEKOST, A. Cyclic Voltammetry-A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes. **World Journal of Chemical Education**. n.5, p. 115-119, 2015.
- ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E. Mecanização no Preparo de Amostras por Microondas: O Estado da Arte”. **Química Nova**, n.6, p. 638-643, 1997.
- ATZ, V. L. **Desenvolvimento de métodos para determinação de elementos traços em sombra para área dos olhos e batom**. 2008. 60 p. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- AUGUSTO, A. S. **Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em cosméticos infantis empregando técnicas espectroanalíticas**. 2014. 113p. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- BARROS, A. I; MIRANDA, K; FERREIRA, E. D; NETO, J. A. G. Analytical Procedures for Cadmium Determination in Facial Make-up Samples by Graphite Furnace AAS. **Atomic Spectroscopy**, n.2, p. 102-107, 2015.

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

BELLO, A. A. A; OGUNTIBEJU, O. O; ADEBISI, R.A; OKPALA, N; COKER, H. A. B. Evaluation of the concentration of toxic metals in cosmetic products in Nigéria. **African Journal of Biotechnology**, n.11, p. 16360-16364, 2015.

BEZERRA, M. A; SANTELLI, R. E; OLIVEIRA. E. P; VILLAR. L. S; ESCALEIRA. L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, n.5, v. 76, p. 965-977, 2008.

BOCCA, B; FORTE, G; PINO, A; ALIMONT, A. Heavy metals in powder-based cosmetics quantified by ICP-MS: na approach for estimating measurement uncertainlyt. **Analytical Methods**, n.5, p. 402-408, 2013.

BRITO, N. M. *et al.* Validação de Métodos Analíticos Estratégia e Discussão. **Pesticidas:Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.13, p.18, 2003.

CHAUDHRI, S; JAIN, N. History of cosmetics. **Asian Journal of Pharmaceutics**, n.3, p.164-167, 2009.

CHAUHAN, A. S; BHADAURIA, R; SINGH, A. K; LODHI, S. S; CHATURVED, D. K; TOMAR, V. S. Determination of lead and cadmium in cosmetics products. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, n.6, p. 92-97, 2010.

COSTA, L. M; KORN, M. G. A; NOGUEIRA, A. R. A. Factorial design employed for microwave-assisted digestion of bean samples. **Quimica Nova**, n.1, v.29, p. 149-152, 2006.

CYPRIANO, J. C; MATOS, M. A. C; MATOS, R. C. Ultrasound-assisted treatment of palm oil samples for determination of copper and lead by stripping chronopotentiometry. **Microchemical Journal**, v.90, p.26-30, 2008.

CZOP, E; ECONOMOU, A; BOBROWSKI, A. A study of in situ plated tin-film electrode for the determination of trace metals by means of square-wave anodic stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, v.56, p.2206-2212, 2011.

FEI, Y; YING, Z; WANG, A. J; CHEN, Y. H; CHEN, J. R; FENG, J. J. Simultaneous determination of trace levels of lead (II) and copper (II) by square wave stripping voltammetry

using a glassy carbon electrode modified with hierarchical gold dendrites. **Microchim Acta**, v.181, p.389-394, 2014.

FERREIRA, S. L. C; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; SILVA, E. G. P.; PORTUGAL, L. A.; REIS, P. S., SOUZA, A. S.; SANTOS, W. N. L. Box Behnken designer Na alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, v.597, p.179-186, 2007.

GAO, X; WEI, W; YANG, L; YIN, T; WANG, Y. Simultaneous determination of lead, copper and Mercury free from macromolecule contaminants by square wave stripping voltammetry. **Analytical Letters**, v.38, p.2327-2343, 2005.

GOMES, S. V. F. **Aplicação do planejamento Box-Behnken na otimização de método de extração de flavonoids usando a extração acelerada com solvents (ASE) e quantificação de marcadores químicos por CLAE-DAD-UV em espécies do gênero *Passiflora***. 2013. 159p. Tese de doutorado em Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador.

GONDAL, M. A; SEDDIGI, Z. S; NARS, M. M. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal Of Hazardous Materials**, n. 175, p.726-732, 2010.

Health Canada. Guidance on heavy metal impurities in cosmetics, http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubis/indust/heavy_metals_métaux_lourds/index-eng.php, Acesso: 13/05/2016.

HONÓRIO, G. G; AZEVEDO, G. C; MATOS, M. A. C; OLIVEIRA, M. A. L; MATOS, R. C. Use of boron-doped diamond electrode pre-treated cathodically for the determination of trace metals in honey by differential pulse voltammetry. **Food Control**, v.32, p.42-28, 2013.

HORWITZ, W. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. **Analytical Chemistry**, v. 54, n.1, p.67-76, 1982.

ILLUMINATI, S; ANNIBALDI, A; TRUZZI, C; FINALE, C; SCARPONI, G. Square-wave anodic-stripping voltametric determination of Cd, Pb and Cu in wine: Set-up and optimization of sample pre-treatment and instrumental parameters. **Electrochimica Acta**, v.104, p.148-161, 2013.

KLAASSEN, C. D; WATKINS III, J.B. **Fundamentos em toxicologia** de Casarett e Doull. 2 ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 460p.

LI, Y; LIU, X; ZENG, X. LIU, Y; LIU, X; WEI, W, LUO, S. Simultaneous determination of ultra-trace and cadmium at a hydroxyapatite-modified carbon ionic liquid electrode by square-wave stripping voltammetry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.139, p.604-610, 2009.

LEE, S .O; JEONG, H. J; CHANG, I. S. Simultaneous determination of heavy metals in cosmetic products. **Journal of cosmetic Science**, n. 59, p. 441-448, 2008.

MACHADO, S. A. S; LUIS, A. A; SOUZA, D. Voltametria de onda quadrada primeira parte.Aspectos teóricos. **Química Nova**, São Carlos, n.1, p. 81-89, 2003.

MUTAZ, A. A. Q; HIAM, M. A; SUHAIR, A. O. Determination of different heavy metals concentrations in cosmetics purchased from the Palestinian markets by ICP-MS. **Advances in Environmental Sciences-International Journal of the Bioflux Society**, n. 3, p. 287-293, 2013.

NETO, B. B ;SCARMINO, S. J; BRUNS, E. R. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2º Edição. Editora UNICAMP. 2001.

NNOROM, I. C; IGWE, J. C; OJI-NNOROM, C. G. Trace metal contents of facial (make up) cosmetics commonly used in Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, n.10, p. 1133-1138, 2005.

RIBANI, M; BOTTOLI, C. B. G; COLLINS, C. H; JARDIM, I. C. S. F; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, p. 771-780, 2004.

SAINIO, E. L; JOLANK, R; HAKALA, E; KANERVA, L. Metals and arsenic in eye shadows. **Contact Dermatitis**, n.42, p. 5-10, 2000.

SIQUEIRA, S. **Avaliação fotoquimiopreventiva do extrato de maçã e da rutina em modelos de pele *in vitro* e *in vivo***. 2014. 47 p. Tese de doutorado em farmácia. Universidade de São Paulo. São Paulo.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; CROUCH, S.R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6º ed. 2006.

SOUZA, D; CODOGNOTO, L; MALAGUTTI, A. R; TOLEDO, R. A; PEDROSA, V. B; OLIVEIRA, R. T. S; MAZO, L. H; AVACA, L. A; MACHADO, A. S. Voltametria de onda quadrada.Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, São Carlos, n.5, p. 83-95, 2004.

SOUZA, V. A; VIANA, R. E. S. Chumbo e cádmio em batom e seus potenciais riscos a saúde. **FG Ciência**, v.1, p. 20-25, 2016.

SKURIKIN, I. M. Methods of analysis for elements in food products 1. Mineralization methods to determine heavy metals and arsenic according to the URSS standart. **Journal Association off Analytical Chemistry**, n.72, p. 286-290, 1989.

SOARES, A. R. **Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Chumbo e Níquel em Produtos Cosméticos e Cabelo por GF AAS**. 2012. 149 p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

TRUZZI, C; ANNIBALDI, A; ILLUMINATI, S; BASSOTI, E; SCARPONI, G. Square-wave anodic-stripping voltammetric determination of Cd, Pb and Cu in a hidrofluoric acid solution of siliceous spicules of marine sponges (from the Ligurian Sea, Italy and the Ross Sea, Antarctica. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v.392, p.247-262.

VOLPE, M. G; NAZZARO, M; COPPOLA, R; RAPUANO, F; AQUINO, R. P. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy and USA. **Microchemical Journal**, n. 101, p. 65-69, 2012.

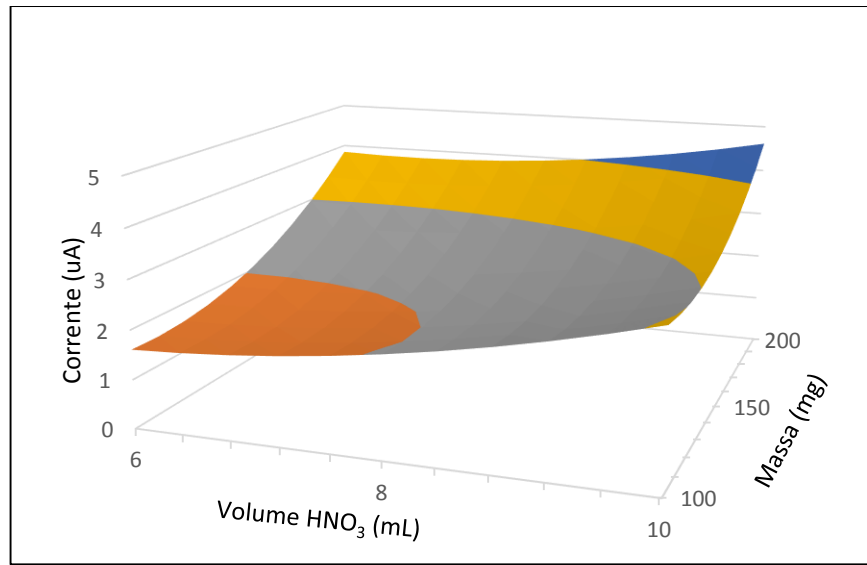
WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3° ed. 2006.

ZACHARIADIS, G. A; SAHANIDOU, E. Multi-element method for determination of trace elements in sunscreens by ICP-AES. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, n. 50, p. 342-348, 2009.

APÊNDICE

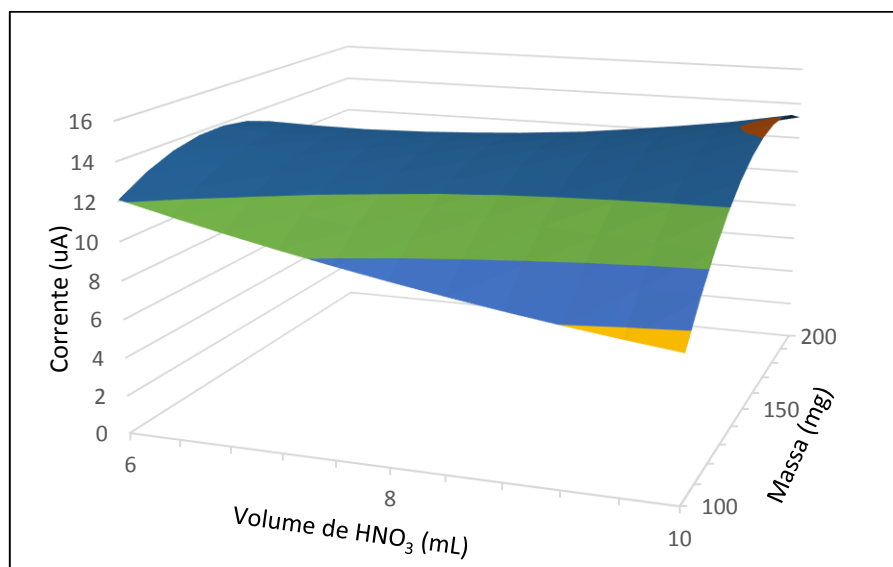
Estão representadas nesta seção as demais superfícies de respostas obtidas durante a otimização dos processos de digestão.

Figura 24 – Superfície de resposta para Cu na amostra de batom com digestão na chapa de aquecimento.



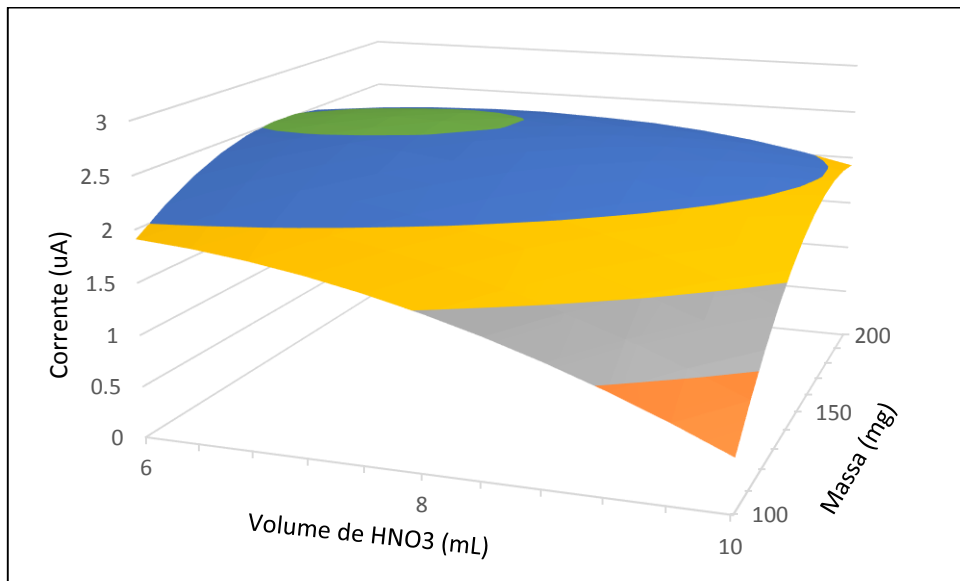
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 25 – Superfície de resposta para Zn na amostra de batom com digestão na chapa de aquecimento.



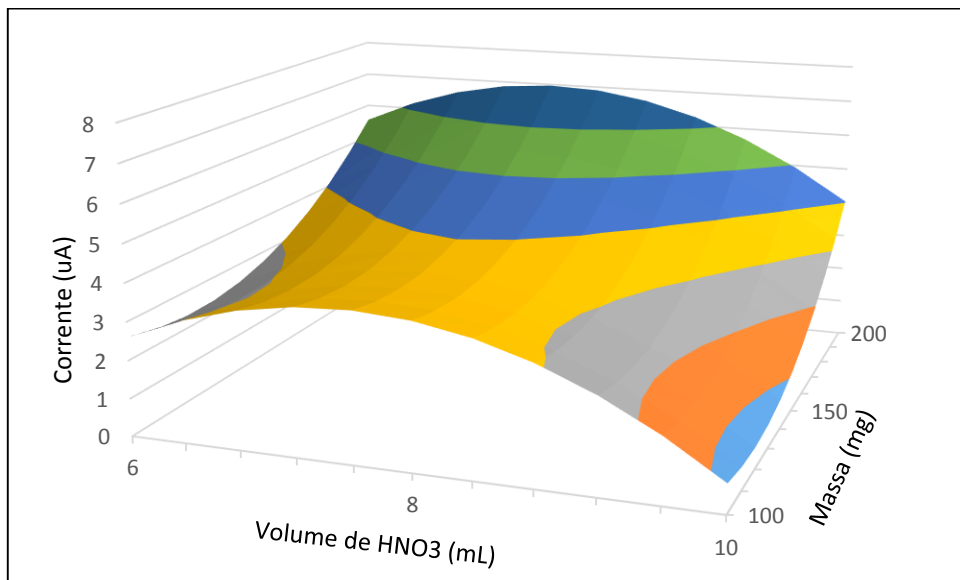
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 26 – Superfície de resposta para Cu na amostra de batom com digestão no forno micro-ondas.



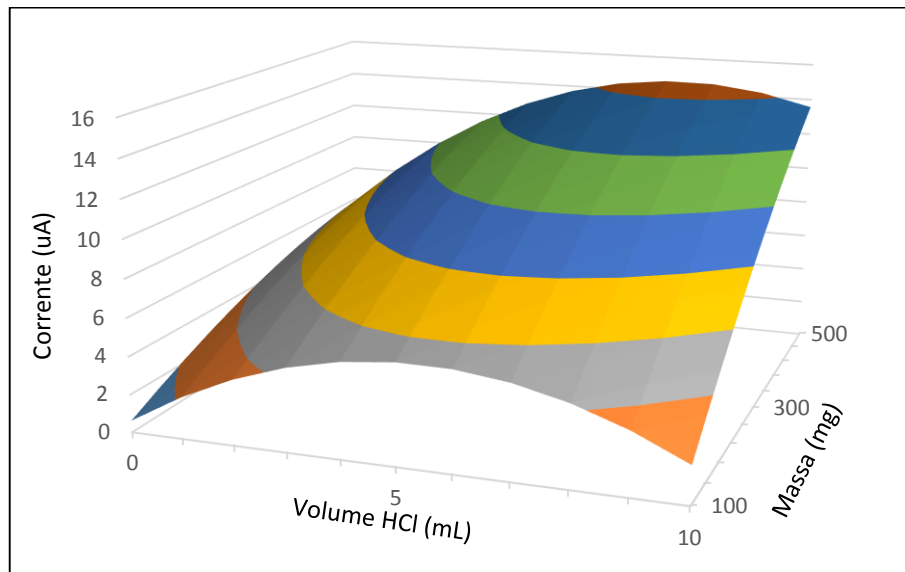
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 27 – Superfície de resposta para Zn na amostra de batom com digestão no forno micro-ondas.



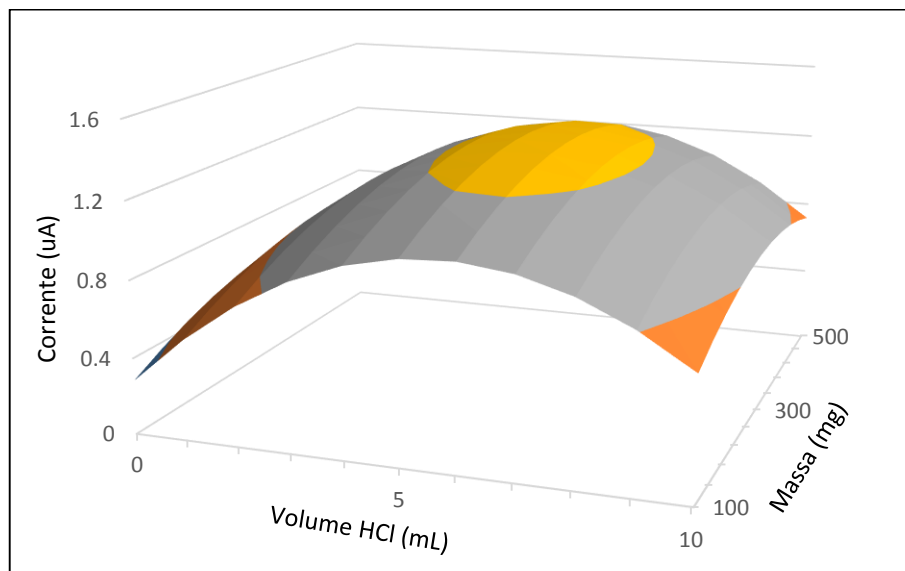
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 28 – Superfície de resposta para Cu na amostra de sombra com digestão na chapa de aquecimento, fixando 5 mL de HNO₃.



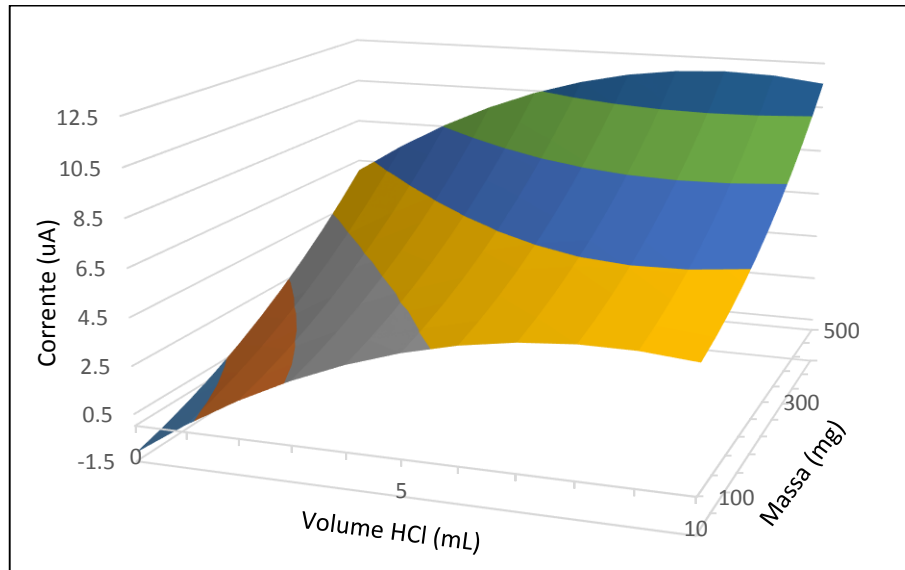
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 29 – Superfície de resposta para Pb na amostra de sombra com digestão na chapa de aquecimento, fixando 5 mL de HNO₃.



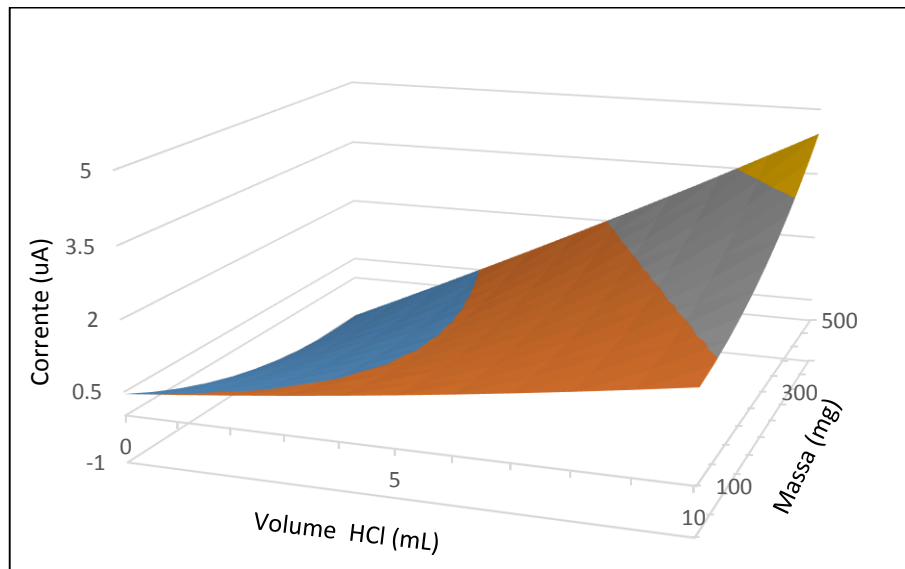
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 30 – Superfície de resposta para Cu na amostra de sombra com digestão no forno micro-ondas, fixando 0 mL de HNO₃.



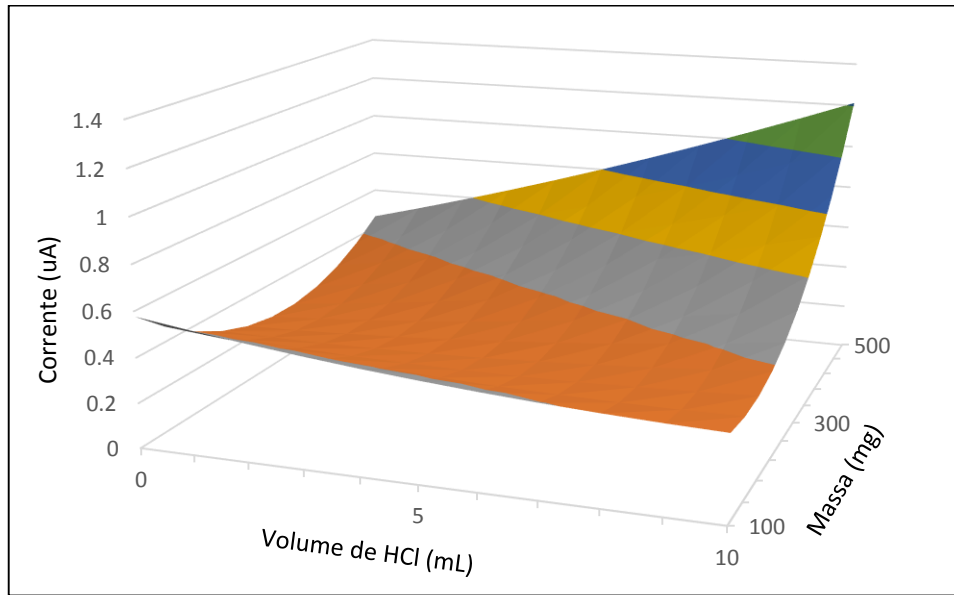
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 31 – Superfície de resposta para Pb na amostra de sombra com digestão no forno micro-ondas, fixando 0 mL de HNO₃.



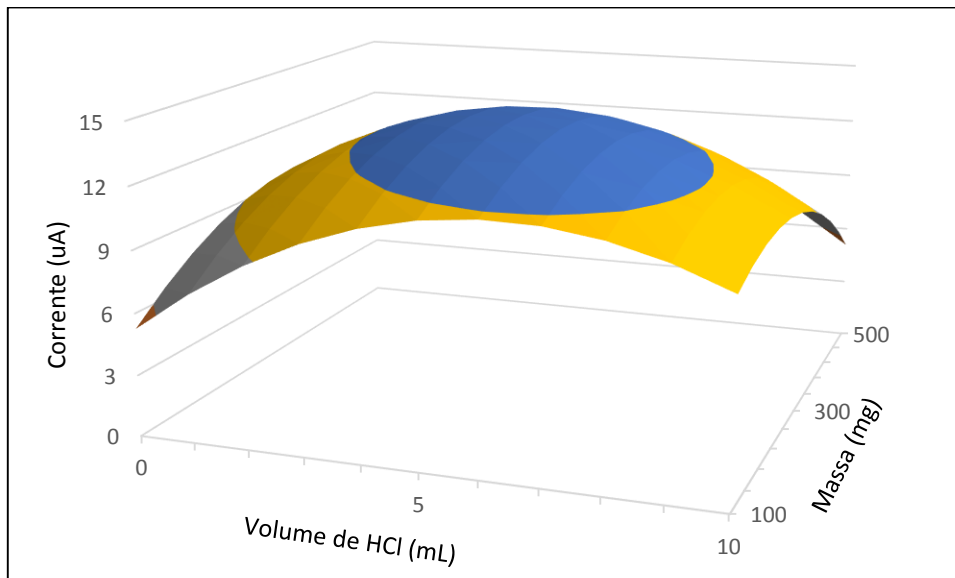
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 32– Superfície de resposta para Pb na amostra de pó compacto com digestão na chapa de aquecimento, fixando 5 mL de HNO_3 .



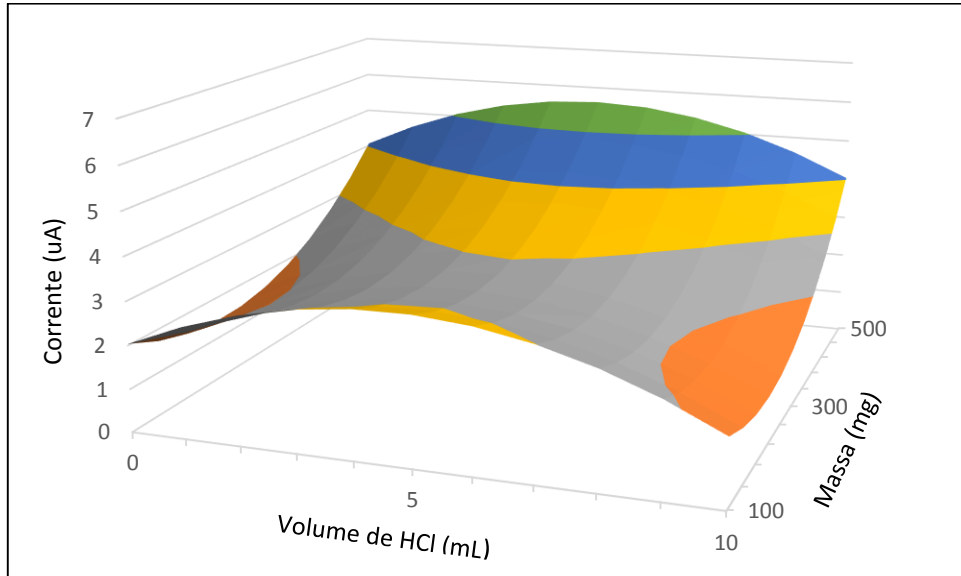
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 33 – Superfície de resposta para Zn na amostra de pó compacto com digestão na chapa de aquecimento, fixando 5 mL de HNO_3 .



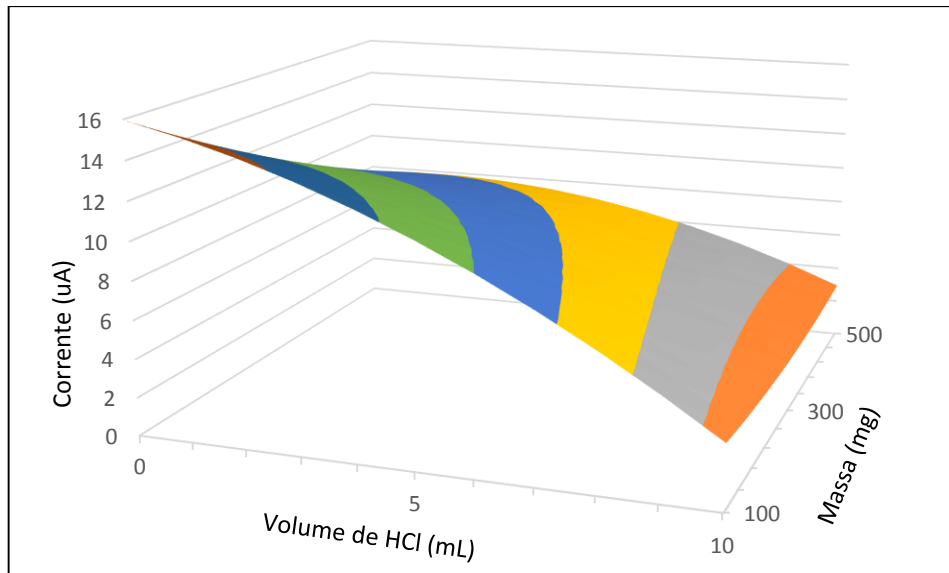
Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 34 – Superfície de resposta para Pb na amostra de pó compacto com digestão no forno micro-ondas, fixando 10 mL de HNO₃.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Figura 35 – Superfície de resposta para Zn na amostra de pó compacto com digestão no forno micro-ondas, fixando 10 mL de HNO₃.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Nas Tabelas 27 e 28 estão descritas as condições ótimas de digestão para Cu, Pb e Zn nas amostras de batom, sombra e pó compacto.

Tabela 27 – Condições ótimas de digestão da amostra de batom em cada método para Cu, Pb e Zn.

Analitos	Chapa de aquecimento	Micro-ondas
Cu	200 mg amostra, 6 mL HNO ₃	150 mg amostra, 8 mL HNO ₃
Pb	200 mg amostra, 6 mL HNO ₃	200 mg amostra, 10 mL HNO ₃
Zn	200 mg amostra, 10 mL HNO ₃ ¹	200 mg amostra, 10 mL HNO ₃ ¹

¹ Condição de digestão escolhida em ambos métodos para amostra de batom.

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR

Tabela 28 – Condições ótimas de digestão das amostras sombra e pó compacto em cada método para Cu, Pb e Zn.

Amostra	Analitos	Chapa de aquecimento	Micro-ondas
Sombra	Cu	500 mg amostra, 5 mL HCl e 5 mL HNO ₃ ¹	500 mg amostra e 10 mL de HCl ²
	Pb	500 mg amostra, 5 mL HCl e 5 mL HNO ₃	500 mg amostra e 10 mL de HCl
	Zn	100 mg amostra, 5 mL HCl e 10 mL HNO ₃	500 mg amostra e 10 mL HCl
Pó compacto	Cu	500 mg amostra, 10 mL HCl e 5 mL HNO ₃ ³	500 mg amostra, 5 mL HCl e 10 mL HNO ₃ ⁴
	Pb	500 mg amostra, 10 mL HCl e 5 mL HNO ₃	500 mg amostra, 5 mL HCl e 10 mL HNO ₃
	Zn	300 mg amostra, 5 mL HCl e 5 mL HNO ₃	100 mg amostra e 10 mL HNO ₃

¹ Condição escolhida para digestões da amostra de sombra na chapa de aquecimento.

² Condição escolhida para digestões da amostra de sombra no forno micro-ondas.

³ Condição escolhida para digestões da amostra de pó compacto na chapa de aquecimento.

⁴ Condição escolhida para digestões da amostra de pó compacto na chapa de aquecimento.

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

Tabela 29 – Valores de F calculados para todos os modelos em ambos métodos de digestão para estudo da falta de ajuste.

Amostra	Analitos	F _{1calculado}	F _{2calculado}
Batom	Cu	10,98	0,47
	Pb	6,54	18,67
	Zn	9,52	12,48
Sombra	Cu	6,14	17,69
	Pb	3,98	8,60
	Zn	8,27	17,11
Pó compacto	Cu	18,42	17,79
	Pb	18,80	5,43
	Zn	10,25	17,81

F_{1calculado}: Valores de F calculados para os modelos obtidos a partir das digestões na chapa de aquecimento.

F_{2calculado}: Valores de F calculados para os modelos obtidos a partir das digestões no forno micro-ondas.

F_{tabelado}: 19,16

Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.