



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

LAURA SPOHR BATISTA

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM BATONS E TINTURAS CAPILARES
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

CERRO LARGO

2017

LAURA SPOHR BATISTA

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM BATONS E TINTURAS CAPILARES
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a Marlei Veiga dos Santos.

CERRO LARGO

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Batista, Laura Spohr

Determinação de Chumbo em Batons e Tinturas Capilares
por Espectrometria de Absorção Atômica/ Laura Spohr
Batista. -- 2017.

43 f.:il.

Orientadora: Marlei Veiga dos Santos.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Química
Licenciatura , Cerro Largo, RS, 2017.

1. Chumbo. 2. Espectrometria de Absorção Atômica. 3.
Batom. 4. Tintura Capilar. I. Santos, Marlei Veiga dos,
orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III.
Título.

LAURA SPOHR BATISTA

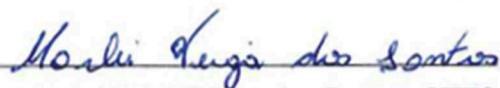
**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM BATONS E TINTURAS CAPILARES
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Licenciatura em Química da Universidade Federal da Fronteira Sul.

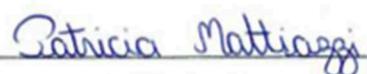
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marlei Veiga dos Santos

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 12/12/2017

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Marlei Veiga dos Santos – UFFS


Prof.^a Dr.^a Liziara da Costa Cabrera – UFFS


Me.^a Patricia Mattiazzi – UFSM

AGRADECIMENTOS

A minha família por todo apoio recebido, em especial, minha mãe Iolanda que comemorou comigo cada conquista alcançada e sempre me incentivou a seguir em frente. Ao meu anjo, Marlise (*In memoriam*), que me protege sempre.

Ao Emerson, meu namorado, por todo o companheirismo e incentivo recebido durante minha caminhada.

A minha tia Carla por todo o apoio recebido, em especial, durante os estágios.

A minha querida orientadora, Professora Dr.^a Marlei Veiga dos Santos, que com sua alegria contagiante, abriu as portas da Química Analítica e fez com que eu me encantasse por esta área espetacular e fascinante. Por todo apoio, incentivo, dedicação e comprometimento com este trabalho, sem você nada seria possível. Pela confiança depositada em mim. Sempre levarei comigo sua determinação como exemplo de profissional e pessoa.

Aos Professores, em especial, ao nosso Patrono Prof. Dr. Benhur de Godoi, a nossa Paraninfa Prof.^a Dr.^a Judite Scherer Wenzel, a nossa Prof.^a Homenageada Dr.^a Marlei Veiga dos Santos, aos meus orientadores de outros projetos Prof. Dr. Ildemar Mayer e Prof.^a Dr.^a Rosangela Uhmman.

Aos meus colegas, Camila, Fabiane e Jean pela amizade.

Aos Técnicos de Química do laboratório pelo apoio e paciência.

Ao Prof. Me. Fabrício da Costa Oliveira por levar as minhas amostras à UFSM e a Me.^a Patrícia Mattiazzi por realizar algumas análises.

Aos que doaram batom para realizar os testes de abertura de amostra.

A Universidade Federal da Fronteira Sul por ter me acolhido tão bem e ser essa instituição maravilhosa.

RESUMO

O uso de cosméticos está em crescimento, assim, é importante garantir a qualidade e o uso com a segurança destes produtos. Para isso, a análise química de contaminantes, como o chumbo (Pb), é de suma importância. O Pb tem característica de bioacumulação e altos níveis deste metal no corpo humano podem ter efeitos prejudiciais à saúde. Com isso, no presente estudo foi desenvolvida uma metodologia analítica, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), para determinação de Pb em batons e tinturas capilares. As amostras foram submetidas a decomposição por via úmida em bloco digestor, tendo como agente oxidante o HNO_3 . Após o preparo das amostras determinou-se o Pb utilizando a metodologia proposta e verificou-se, que devido a baixa sensibilidade da técnica, não foi possível quantificar o elemento na maioria das amostras. Sendo assim fez-se necessário utilizar a técnica de espectrometria de absorção com forno de grafite (GFAAS) para a análise das amostras. Esta apresenta uma melhor sensibilidade, quando comparada à FAAS, pois a amostra é atomizada em um período curto e o tempo médio de permanência dos átomos no caminho óptico é maior, cerca de um segundo ou mais permitindo análises numa faixa de trabalho na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ apresentando-se como uma melhor alternativa para determinação de Pb em batons e em tinturas capilares. O teor de Pb encontrado nas amostras foi baixo, não apresentando risco à saúde de adultos e crianças.

Palavras-chave: Chumbo. Espectrometria de Absorção Atômica. Batom. Tintura Capilar.

ABSTRACT

The use of cosmetics is growing, like this, it is important to ensure the quality and use with the safety of these products. For this, chemical analysis of contaminants, such as lead (Pb), is of paramount importance. Pb has a characteristic of bioaccumulation and high levels of this metal in the human body can have detrimental health effects. With this, in the present study, an analytical methodology was developed, using the flame atomic absorption spectrometry (FAAS) technique, for determination of Pb in lipsticks and hair dyes. The samples were submitted to wet decomposition in a digester block, with HNO₃ as the oxidant agent. After preparation of the samples the Pb was determined using the proposed methodology and it was verified that due to the low sensitivity of the technique, it was not possible to quantify the element in the majority of the samples. Therefore, it was necessary to use the graphite furnace absorption spectrometry technique (GFAAS) for the analysis of the samples. It has a better sensitivity when compared to FAAS, since the sample is atomized in a short period and the average residence time of the atoms in the optical path is higher, about one second or more allowing analysis in a working range in the order of $\mu\text{g.L}^{-1}$ presenting as a better alternative for determination of Pb in lipsticks and hair dyes. The Pb content found in the samples was low, presenting no health risk for adults and children.

Keywords: Lead. Atomic Absorption Spectrometry. Lipstick. Hair dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Queimador de fluxo laminar.	18
Figura 2 – Regiões de uma chama.	18
Figura 3 – Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite.	20
Figura 4 – Vista em corte-transversal de um atomizador de forno de grafite com plataforma integrada de L'vov.	21
Figura 5 – Amostras de batom após abertura por via seca.	26
Figura 6 – Amostras sendo digeridas em bloco digestor.	27
Figura 7 – Espectrômetro de absorção atômica com chama.	29
Figura 8 – Amostra dissolvida em HNO ₃ 65%.	31
Figura 9 – Curva de calibração para Pb utilizando a técnica de FAAS.	33
Figura 10 – Curva de calibração intra-ensaio para Pb, faixa de trabalho de 0,250 – 4,00 mg.L ⁻¹	35
Figura 11 – Curva de calibração inter-ensaio para Pb, faixa de trabalho de 0,250 – 4,00 mg.L ⁻¹	35
Figura 12 – Curva de calibração para Pb utilizando a técnica de HR-CS GFAAS.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limite de detecção (ppb) para alguns elementos em espectrometria atômica.	19
Tabela 2 – Condições submetidas aos ensaios de abertura de batom por via seca.....	26
Tabela 3 – Condições submetidas aos ensaios de abertura de batom por via úmida.	26
Tabela 4 – Valores utilizados no preparo das soluções padrão de chumbo em balões volumétricos de 100 mL.	28
Tabela 5 – Parâmetros do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite. ...	30
Tabela 6 – Valores das concentrações medidas para um branco.....	34
Tabela 7 – Precisão intradia obtida pelo método proposto em três níveis de concentração para Pb na faixa de trabalho de 0,250 – 4,00 mg.L ⁻¹	36
Tabela 8 – Precisão interdía obtida pelo método proposto em três níveis de concentração para Pb na faixa de trabalho de 0,250 – 4,00 mg.L ⁻¹	36
Tabela 9 – Valores das concentrações experimentais, para as amostras de tintura de cabelo.....	37
Tabela 10 – Valores das concentrações experimentais, obtidas com as medidas, para amostras de batom.	39

LISTA DE SIGLAS

As	Arsênio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
CSC	Campanha Cosméticos Seguro (do inglês <i>Campaign for Safe Cosmetics</i>)
CV	Coefficiente de Variação
DPR	Desvio Padrão Relativo
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados (do inglês <i>U.S. Food and Drug Administration</i>)
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HF	Ácido Fluorídrico
Hg	Mercúrio
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
HNO ₃	Ácido Nítrico
HR-CS GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua e Forno de Grafite (do inglês <i>High-resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LD	Limite de Detecção
LIBS	Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser (do inglês <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>)
LQ	Limite de Quantificação
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Pg	Picogramas
ppb	Partes por bilhão

ppm	Partes por milhão
R ²	Coeficiente de determinação
SWV	Voltametria de onda quadrada (do inglês <i>Square Wave Voltammetry</i>)
Tl	Tálio
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVO GERAL	13
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 BATOM.....	14
3.2 TINTURA DE CABELO	14
3.3 CHUMBO.....	15
3.4 DETERMINAÇÃO DO CHUMBO	16
3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	17
3.5.1 Atomizador de chama	17
3.5.2 Atomizador eletrotérmico	19
3.6 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DA METODOLOGIA ANALÍTICA	21
3.7 PREPARO DE AMOSTRA	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS	24
4.2 AMOSTRAS	25
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS	25
4.4 PREPARO DOS PADRÕES	27
4.5 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO	28
4.5.1 Espectrômetro de absorção atômica com chama	28
4.5.2 Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite	29
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	30
4.7 PARÂMETROS DE DETERMINAÇÃO DE CHUMBO	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 PREPARO DE AMOSTRAS	31
5.2 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR FAAS	33
5.2.1 Resultados para as tinturas capilares	36
5.3 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR HR-CS GFAAS.....	37
5.3.1 Resultados para os batons	38
5.3.2 Resultado para tinta de cabelo	39
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

Cosméticos são produtos para uso externo, com finalidade à proteção e embelezamento das diversas partes do corpo de acordo com a Lei nº 6.360 de 1976 (BRASIL, 1976). Batons, lápis labiais, tônicos capilares e tintura de cabelo são classificados como cosméticos de acordo com a mesma.

O uso de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos está em crescimento, o mercado brasileiro corresponde a 7,1% do consumo mundial, ocupando a 2ª posição mundial nas seguintes categorias de produtos: depilatórios, desodorantes, perfumes, produtos masculinos e de proteção solar, o 3º lugar em higiene oral, produtos infantis e para cabelos, o 4º em produtos para banho, sendo o 5º maior mercado em maquiagem e 8º em produtos para pele (ABIHPEC, 2016).

Além disso, o decreto nº 79.094 aborda a questão da contaminação destes produtos e define que batons e lápis labiais, produtos destinados a proteger e colorir os lábios, não podem conter mais que 20 ppm de metais pesados em chumbo (Pb), nem mais do que 2 ppm de arsênio (em As_2O_5) (BRASIL, 1977). Por outro lado, de acordo com a resolução nº 15, de 26 de março de 2013, para as tinturas de cabelo é permitido o uso de acetato de chumbo, no entanto, não pode conter mais que 0,6 % calculados como chumbo (BRASIL, 2013).

O Pb é tido como o contaminante mais comum encontrado em batons. Outros metais pesados como cádmio (Cd) e cromo (Cr) também são frequentes. Estes metais podem apresentar um grave risco à saúde por terem a característica de bioacumulação, ou seja, os organismos não são capazes de eliminá-los (KONIECKI *et al.*, 2011). O chumbo é absorvido muito lentamente pelo corpo e sua taxa de excreção é ainda mais lenta. Assim, altos níveis deste metal no corpo humano podem ter efeitos prejudiciais, especialmente em crianças, mulheres grávidas e mulheres em idade fértil (GONDAL *et al.*, 2010).

Sendo assim é importante garantir a qualidade e o uso com segurança destes produtos. Para isso, a análise química de contaminantes inorgânicos é de suma importância, devido as possíveis contaminações e adulterações que podem ocorrer durante as etapas de processamento, acondicionamento e armazenagem dos produtos. Com isso, tendo em vista que o chumbo é prejudicial à saúde, este trabalho buscou determiná-lo em batons e tinturas de cabelo, de marcas variadas, usando a técnica de espectrometria de absorção atômica.

2 OBJETIVO GERAL

Determinar o teor de chumbo em batons e em tinturas capilares utilizando a técnicas de espectrometria de absorção atômica.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as técnicas de espectrometria de absorção atômica com queimador de chama e de forno de grafite;
- Testar técnicas de preparo de amostras.
- Validar a metodologia analítica;
- Determinar chumbo pela metodologia proposta;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BATOM

Muitas pessoas utilizam maquiagem para se sentir mais bonitas, passarem uma imagem que consideram mais adequada para as demais e até mesmo se sentirem mais confiantes. Em alguns casos, usa-se maquiagem para esconder as imperfeições no rosto. Ainda, simultaneamente passar a mensagem de pessoa bem cuidada, e conseqüentemente, valorizar assim sua imagem, tanto para vida profissional quanto para a pessoal (HENNING; EMILIANO, 2017).

O batom é usado com a finalidade de colorir os lábios, podendo possuir ou não brilho (SÁ, 2014). É também utilizado como um produto de tratamento por conter componentes hidratantes e fator de proteção solar, que protegem os lábios contra o ressecamento e formam uma barreira contra os raios ultravioletas (RAMOS, 2014).

A composição de um batom pode variar entre as marcas que o produzem, as quais podem utilizar como base uma variedade de ceras, óleos, lubrificantes, antioxidantes, emolientes, pigmentos e materiais de preenchimento, como sílica, mica e dióxido de titânio para dar diferentes colorações, aparências e propriedades (GUNDUZ; AKMAN, 2013). No entanto, corantes e pigmentos inorgânicos utilizados nem sempre possuem alto grau de pureza e podem vir a conter elementos tóxicos, como níquel (Ni), cromo (Cr), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), As e Pb como impurezas (ATZ, 2008).

3.2 TINTURA DE CABELO

O cabelo é uma fibra morta que tem a função de proteger o couro cabeludo. Atualmente, faz parte da estética e funciona como um adorno do nosso rosto (HOREV, 2004). O diâmetro de um fio de cabelo humano varia de 15 a 120 μm . O cabelo é composto por três camadas: cutícula (camada externa composta por várias subcamadas); córtex (principal componente do cabelo) e medula (camada mais interna). Em intoxicações graves por metais pesados, tais como tálio (Tl) e Pb, a cutícula pode ser danificada (POZEBON *et al.*, 1999)

Na cultura romana, as mulheres utilizavam chumbo para clarear os cabelos e, para torná-los loiros, utilizavam lixívia (soda cáustica) seguido de exposição ao sol. Já os

homens utilizavam pentes de chumbo, mergulhados em vinho azedo, o qual produzia acetato de chumbo, para dar cor cinza metálico aos seus cabelos (CARDONA, 2008).

Os elementos inorgânicos são facilmente ligados ao cabelo e mudanças de coloração são ocasionalmente vistas após a exposição a várias substâncias exógenas: cor verde: cromo, cobre, cobalto e níquel; cor castanho: ferro; cor cinza escuro: metais pesados (HOREV, 2004).

O uso de tinturas de cabelos é comum, tanto para mulheres como para homens (AHN; LEE, 2002). Existem várias técnicas de coloração e produtos para as tinturas de cabelo, dentre elas: coloração temporária; coloração natural; coloração semipermanente; coloração permanente (KIRKLAND *et al.*, 2005). Ainda, tem a coloração gradual, a qual, geralmente envolve o uso de uma solução aquosa de acetato de chumbo e glicerina com uma pequena quantidade de enxofre suspenso (LARSEN *et al.*, 1992).

3.3 CHUMBO

O chumbo é um metal branco azulado, pertencente ao quinto período da tabela periódica e ao grupo do carbono (Grupo 14), com número atômico 82, massa molar 207,2 g.mol⁻¹, de densidade igual a 11,34 g.cm⁻³, com ponto de fusão e ebulição igual a 328 e 1760 °C, respectivamente (ATKINS, 2012). Na sua forma metálica, pode ser empregado em indústrias químicas e de construção. É utilizado como ingrediente de soldas, lâminas de proteção contra raios X, e pode ser utilizado na indústria automotiva como material de revestimento, além de estar presente em várias ligas metálicas (MESQUITA, 2014).

Em cosméticos, o chumbo pode se originar dos ingredientes que contenham o metal naturalmente ou derivar da contaminação de recipientes plásticos e metálicos usados durante o processo de fabricação (GUNDUZ; AKMAN, 2013).

Recentemente, a Campanha para Cosméticos Seguros (CSC) dos Estados Unidos alertou sobre a presença de chumbo em batons (CAMPAIGN FOR SAFE COSMETICS, 2007). A aplicação de produtos cosméticos contendo Pb diariamente e várias vezes ao dia, pode resultar em exposições cumulativas significativas para o usuário (MONNOT *et al.*, 2015). Estudos estão sendo realizados e até o momento não existem níveis seguros de exposição ao chumbo (BELLINGER, 2008).

Ainda, o batom pode vir a ser ingerido acidentalmente, criando uma rota de exposição ao chumbo. Em mulheres grávidas, pode ocorrer a transferência materna ao feto (MONNOT *et al.*, 2015), pois este metal pode atravessar a placenta e também está

associado a morte fetal intra-uterina, nascimento prematuro, baixo peso ao nascer (PAPANIKOLAOU *et al.*, 2005). Também, estudos associaram que os níveis de chumbo no sangue materno próximos de 10 g.dL^{-1} estão relacionados com os riscos de hipertensão na gravidez, aborto espontâneo, redução do desenvolvimento neurocomportamental e menor crescimento fetal (BELLINGER, 2005).

3.4 DETERMINAÇÃO DO CHUMBO

Várias técnicas analíticas têm sido empregadas para a determinação de chumbo. As mais utilizadas para a análise em batom são: a espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GF AAS) (ATZ, 2008; BATISTA *et al.*, 2016; GUNDUZ; AKMAN, 2013), espectroscopia induzida por laser (LIBS) (GONDAL *et al.*, 2010) e por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (ATZ, 2008; LIU *et al.*, 2013). Já para a análise de tinta de cabelo emprega-se a técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e voltametria de onda quadrada (SWV) (FERNANDES, 2016).

Na técnica de ICP-OES, proposta por Atz (2008), para a determinação de Pb o comprimento de onda utilizado foi de 220,353 nm. Enquanto, Batista e colaboradores (2016) determinaram chumbo em batom por GF AAS, pois não conseguiram selecionar uma linha de emissão para o Pb na técnica de ICP-OES, os autores justificaram devido à ocorrência de interferência espectral. No método proposto para a análise com GF AAS o comprimento de onda utilizado foi de 283,30 nm e faixa linear de trabalho 5,00-100,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$. O coeficiente de regressão linear foi de 0,99 e os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram de 0,01 mg.kg^{-1} e 0,04 mg.kg^{-1} , respectivamente. Ainda para verificar a precisão do método amostras foram fortificadas de 48 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de padrão e as recuperações obtidas foram entre 80-111%.

Gunduz e Akman (2013) utilizaram um espectrômetro com fonte contínua (HR-CS GF AAS) equipado com amostrador automático para sólidos (SSA 600 L). Para tanto, realizaram a análise direta de amostra sólida e digerida por forno micro-ondas. Para a análise obtiveram boa sensibilidade com temperatura de pirólise de 800 °C e de atomização de 2100 °C.

Fernandes (2016) determinou chumbo através da técnica de FAAS. Para tanto, a taxa de aspiração de amostra utilizada foi de 7,7 mL.min^{-1} , com um comprimento de onda de 217,00 nm, corrente de 10,0 mA e para a chama, uma mistura de ar e acetileno com

vazão de 13,50 L min⁻¹ e 2,00 L min⁻¹, respectivamente foram utilizadas. Os limites de detecção de quantificação foram de 81,51 e 244,5 µg.L⁻¹, respectivamente.

3.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Os métodos de espectrometria de absorção atômica podem ser usados para a determinação de mais de 70 elementos. Esses métodos são rápidos, convenientes e de alta seletividade. Além disso, podem detectar quantidades em partes por milhão (ppm) a partes por bilhão (ppb) e, em alguns casos, concentrações ainda menores (SKOOG *et al.*, 2013).

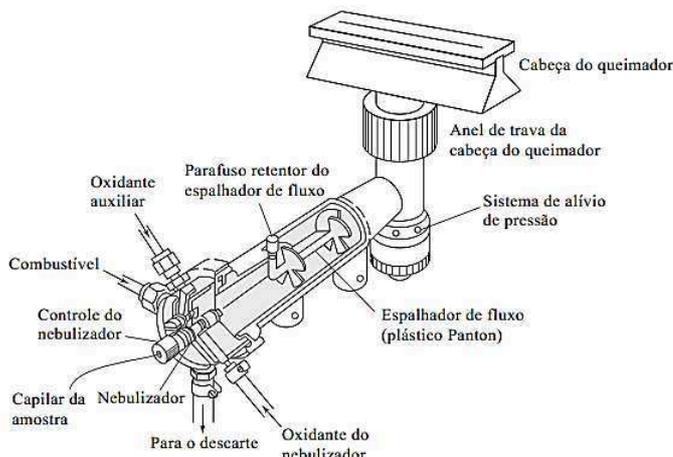
A espectroscopia de absorção atômica é baseada no princípio de que átomos livres no estado fundamental podem absorver luz de um determinado comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento, e nenhum outro absorve neste comprimento de onda (ROSA, 2013). A determinação de espécies atômicas é realizada em meio gasoso no qual os átomos individuais, se encontram bem separados uns dos outros. Para tanto, as amostras são vaporizadas na faixa de 1200-3150 °C, decompondo-se em átomos (SKOOG *et al.*, 2013).

Muitos métodos são usados para a atomização, como as chamas e atomizadores eletrotérmicos, também conhecidos como fornos de grafite. Nos atomizadores contínuos, como a chama, as amostras são inseridas de forma contínua, por aspiração. Já nos atomizadores discretos, como o forno de grafite, as amostras são inseridas com um dispositivo como uma seringa ou com um amostrador automático (SKOOG *et al.*, 2013).

3.5.1 Atomizador de chama

Um atomizador de chama contém um nebulizador, o qual converte a solução da amostra em uma névoa ou aerossol, que é introduzido em um queimador. Os queimadores mais utilizados em espectroscopia de chama são do tipo de fluxo laminar, como o mostrado na Figura 1. Os queimadores de fluxo laminar possuem propriedades que tendem a aumentar a sensibilidade e a reprodutibilidade para a absorção atômica, como um longo caminho óptico e fornecem uma chama relativamente mais estável (SKOOG *et al.*, 2013).

Figura 1 – Queimador de fluxo laminar.



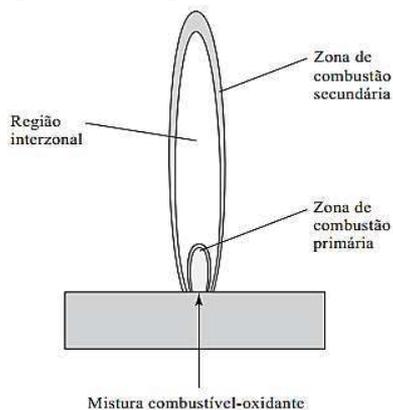
Fonte: SKOOG *et al.*, 2005.

Nota: Cortesia da Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.

Como pode ser observado pela Figura 1, a amostra é sugada para dentro do nebulizador pelo fluxo dos gases oxidante e combustível. A névoa formada é direcionada rapidamente sobre uma pérola de vidro, onde as partículas se dispersam ainda menores. A névoa, o gás oxidante e o gás combustível fluem e encontram uma série de anteparos que removem as gotas maiores deixando apenas as menores passarem. O excesso de líquido é drenado para o descarte. O aerossol que atinge a chama contém somente cerca de 5% da amostra inicial (HARRIS, 2013).

A amostra nebulizada é carregada para a chama, suportada na cabeça do queimador. O aspecto e o tamanho relativo das regiões da chama variam de acordo com a razão e tipos de gases combustível e oxidante utilizados. A Figura 2 ilustra as regiões importantes de uma chama: zona de combustão primária, região interzonal e zona de combustão secundária (HOLLER *et al.*, 2009).

Figura 2 – Regiões de uma chama.



Fonte: SKOOG *et al.*, 2005.

Na zona de combustão primária ocorre a dessolvatação. As partículas sólidas finamente divididas são carregadas para a região central da chama. Assim, na região interzonal, a mais quente da chama, as partículas são convertidas em átomos gasosos. Após, os átomos são carregados para a parte externa da chama, onde oxidam e se dispersam na atmosfera (SKOOG *et al.*, 2013).

De todos os métodos de introdução de amostra líquida, a atomização por chama, é o mais reprodutível. Por outro lado, a eficiência de amostragem e, conseqüentemente a sensibilidade é inferior as demais devido a uma grande parte da amostra ser descartada e o tempo de permanência dos átomos no caminho óptico ser breve ($\sim 10^{-4}$ s) (HOLLER *et al.*, 2009).

3.5.2 Atomizador eletrotérmico

Os atomizadores eletrotérmicos são mais sensíveis que as chamas porque a permanência média dos átomos no caminho óptico é de 1 segundo ou mais. Ainda, a amostra é atomizada em um curto intervalo de tempo, onde são introduzidos volumes que variam entre 0,5 e 10 μ L (SKOOG *et al.*, 2013). Em consequência, sob essas condições, os limites de detecção geralmente estão na faixa de picogramas (pg), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Limite de detecção (ppb) para alguns elementos em espectrometria atômica.

Elemento	FAAS	GF AAS*	Elemento	FAAS	GF AAS*
Ag	3	0,02	Mg	0,2	0,004
Al	30	0,2	Mn	2	0,02
Ba	20	0,5	Mo	5	1
Ca	1	0,5	Na	0,2	0,04
Cd	1	0,02	Ni	3	1
Cr	4	0,06	Pb	5	0,2
Cu	2	0,1	Sn	15	10
Fe	6	0,5	V	25	2
K	2	0,1	Zn	1	0,01

Fonte: Adaptado de SKOOG *et al.*, 2013,

Nota: Valores obtidos de V. A. Fassel e R. N. Knisely, Anal. Chem., 1974, v. 46, p. 111 A. Com permissão.

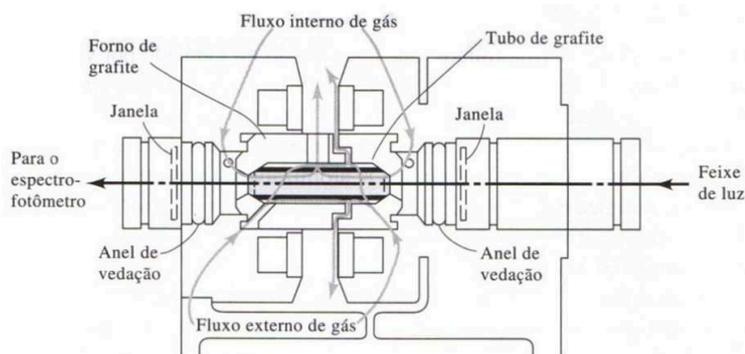
* Com base em uma amostra de 10 μ L.

Com o uso desta técnica, a amostra é introduzida por um orifício central e depositada no fundo do forno de grafite. Posteriormente, é aplicada uma sequência programada de etapas de aquecimento denominadas: secagem, pirólise, atomização e limpeza. Durante a etapa de secagem o solvente presente na amostra evapora, depois a

temperatura aumenta e ocorre a pirólise, onde a matéria orgânica é calcinada ou convertida em água e gás carbônico. Após a temperatura aumenta rapidamente, vaporizando e atomizando a amostra, a qual ocorre em poucos milissegundos a segundos. A etapa seguinte ocorre com aumento de temperatura (superior) a da atomização, e visa a limpeza da superfície do forno de grafite para a próxima análise. A absorção de comprimentos de onda específicos pelos elementos atomizados é medida na região imediatamente acima da superfície aquecida (SKOOG *et al.*, 2013).

Os atomizadores eletrotérmicos são fornos tubulares pequenos, que contém um orifício central para a introdução da amostra, possuem cerca de 5 cm de comprimento e um diâmetro pouco menor que 1 cm, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite.



Fonte: SKOOG, *et al.*, 2005.

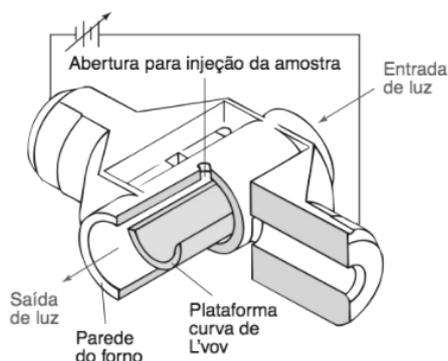
Nota: Cortesia da Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT.

Os fornos de grafite são descartáveis e adaptados perfeitamente a um par de contatos elétricos feitos de grafite localizados nas duas extremidades do tubo. Os contatos são mantidos em um compartimento metálico, o qual é refrigerado por água. Ainda, dois fluxos de gás inerte são providos. O fluxo externo incinera o forno prevenindo a entrada de ar externo. Já a corrente interna de gás flui pelas extremidades do forno e sai pelo orifício central, a qual carrega para fora os vapores gerados pela matriz da amostra durante os estágios iniciais de aquecimento, como também, elimina o ar presente (SKOOG *et al.*, 2013).

Ainda, alguns fornos de grafite possuem plataforma de L'vov, a qual faz com que a atomização ocorra em um ambiente de maior isothermicidade. Isso porque a amostra é calcinada e evaporada sobre esta plataforma, e quando a temperatura do forno se eleva rapidamente, a plataforma atrasa a atomização, uma vez que a amostra não se encontra em contato direto com a parede do forno. Em consequência do uso da plataforma, os

sinais obtidos são mais reprodutíveis (SKOOG *et al.*, 2013). A Figura 4 a seguir ilustra um forno com a plataforma de L'vov.

Figura 4 – Vista em corte-transversal de um atomizador de forno de grafite com plataforma integrada de L'vov.



Fonte: HARRIS, 2013.

Nota: Cortesia de Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT.

3.6 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

A validação de método é um processo que demonstra que o método proposto é aceitável para a finalidade a que se destina. Para tanto, alguns parâmetros de validação de métodos analíticos envolvem a linearidade, exatidão, precisão, faixa de trabalho, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) (HARRIS, 2013).

A linearidade mede o quanto uma curva de calibração segue uma linha reta, mostrando que a resposta é proporcional à quantidade de analito, quanto mais próximo de 1 for o coeficiente de determinação (R^2) representa um verdadeiro ajuste linear (HARRIS, 2013).

A exatidão define a proximidade entre o valor experimental e o valor verdadeiro, e algumas maneiras para verificá-la é analisar um material de referência certificado; comparar resultados provenientes de dois ou mais métodos analíticos, os quais devem concordar; analisar um branco que foi contaminado por uma quantidade conhecida do analito, o qual deve ter a mesma matriz da amostra desconhecida (HARRIS, 2013).

A precisão deve ser expressa por meio da repetitividade, da precisão intermediária e da reprodutibilidade. Para tanto, são avaliados a precisão intra-ensaio (repetitividade) a qual é avaliada fazendo-se os ensaios pelo mesmo analista, em um mesmo dia, análise de um material várias vezes com um mesmo equipamento, resultando no quão reprodutível é o método analítico pode ser. Já precisão inter-ensaio (intermediária) normalmente é

avaliada sobre as possíveis fontes de variabilidade do método como, por exemplo, em diferentes dias, com diferentes analistas e equipamentos. Enquanto a reprodutibilidade expressa à proximidade dos resultados obtidos em laboratórios diferentes, quando a mesma amostra é medida por pessoas diferentes, em laboratórios diferentes (HARRIS, 2013).

A faixa de trabalho é o intervalo de concentrações no qual a linearidade, a exatidão e a precisão são aceitáveis (HARRIS, 2013).

O limite de detecção é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas. Já o limite de quantificação refere-se à menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas (BRITO *et al.*, 2003).

3.7 PREPARO DE AMOSTRA

A preparação da amostra envolve uma série de procedimentos para converter uma amostra bruta representativa, em uma forma adequada para os passos seguintes da análise química (HARRIS, 2013).

Os trabalhos disponíveis na literatura para o preparo de amostra de batom, referente à determinação de metais pesados envolvem métodos convencionais, como fusão ou digestão ácida.

Gunduz e Akman (2013) prepararam a amostra de batom para a determinação de chumbo através da digestão de 250 mg de amostra em 5 mL de HNO₃ (65%) e 2 mL HF (40%), usando forno micro-ondas com tempo variando entre 1-30 minutos e temperatura entre 50-170 °C.

Al-saleh e colaboradores (2009) pesaram 200 mg de amostra e digeriram em forno micro-ondas com 4 mL de HNO₃ concentrado durante 4 horas a 85 °C. Após a digestão, adicionaram 1 mL de H₂O₂ (30 %). As soluções foram aquecidas por mais 1 hora a 85°C. O sobrenadante foi transferido para tubos de polipropileno e diluídos para 10 mL com água deionizada.

Batista e colaboradores (2016) realizaram a digestão de 250 mg de batom com 5 mL de HNO₃ (7 mol.L⁻¹), 2 mL de H₂O₂ (30 % m.m⁻¹) e 1 mL de Triton X-100 (25 % m.v⁻¹) que foram adicionados como estabilizador e como aditivo para reduzir a tensão superficial da água, em um bloco digestor a 100 °C por 3 horas.

Para a determinação de metais em pó facial e batom Sani e colaboradores (2016) pesaram 300 mg de amostra em um cadinho de porcelana, estes foram secos em uma mufla por aumento gradual da temperatura até 550 °C durante 2 horas. As amostras de cinzas foram digeridas com 5 mL de HNO₃ e depois evaporadas perto da secura em uma chapa de aquecimento. Após esfriar, as amostras foram filtradas com papel de filtro e foram diluídas até a marca (100 mL) em um balão calibrado.

Liu e colaboradores (2013) digeriram 500 mg de amostra em bloco digestor com 2 mL de HNO₃ concentrado a 130 °C durante 15 horas, com os tubos tampados com funis de vidro para permitir o refluxo do ácido nítrico durante a digestão. As amostras foram diluídas a 12,5 mL com água destilada e foram filtradas para remover material que não se dissolveu completamente, incluindo material oleoso que estava flutuando no topo, como um sobrenadante, e os precipitados brancos ou amarelos que provavelmente eram silicatos.

Atz (2008) utilizou cerca de 200 mg de amostra e 5 mL de HNO₃ e 1 mL de HF. Após um repouso de duas horas a mistura foi aquecida em forno de micro-ondas por 15 minutos. Com a matriz parcialmente oxidada e em temperatura ambiente foram adicionados 2 mL de H₂O₂. A mistura foi deixada em repouso por 1 hora e aquecida por mais 15 minutos em forno de micro-ondas em seguida. No término do procedimento as amostras foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno graduados e aferidos em 50 mL com água destilada.

Tratando-se do preparo e digestão de amostras de tinta de cabelo, Fernandes (2016), pesou cerca de 0,100 g de amostra, em triplicata, os quais foram adicionados a tubos cônicos tipo Falcon de 15 mL, nestes foram adicionados 10 mL de HNO₃ (70%) e em seguida, colocados em banho-maria com temperatura entre 60 e 70 °C. Após cada 2 horas de aquecimento, foi adicionado 1 mL de H₂O₂ (10%) totalizando 8 horas. As amostras foram diluídas 1:250 para as determinações. E ensaios em branco também foram realizados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS

- Espectrômetro de absorção atômica com chama, SavantAA (GBC);
- Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução de fonte contínua, ContrAA 700 (Analytik Jena) equipado com atomizador de grafite e amostrador automático modelo MPE 60;
- Lâmpada de cátodo oco de chumbo, Atomax, 1.5” (PerkinElmer)
- Bloco digestor, TE-007MP (Tecnal)
- Mufla, FHMP (GP Científica);
- Centrifuga, 3-16KL (Sigma);
- Balança analítica, AUY220 (Shimadzu);
- Água ultrapura produzida no sistema Millipore, condutividade $5,5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$;
- Solução padrão estoque de $1,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para Pb (Sigma-Aldrich);
- Ácido nítrico (HNO_3), 65%, $d=1,39 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, Vetec, bidestilado em destilador de ácidos;
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) (NEON);
- Triton X-100 25 % (m.v⁻¹);
- Balões volumétricos de vidro 50,00 e 100,00 mL;
- Béqueres de vidro de 25,00 e 50,00 mL;
- Tubos para digestão de amostras (25 x 250 mm);
- Funis (50 mm);
- Vidro relógio;
- Tubos cônicos tipo falcon de 15,00 mL e 50,00 mL;
- Termômetro;
- Micropipeta de volume regulável 10 – 100 μL (Discovery Confort);
- Micropipeta de volume regulável 100 – 1000 μL (Discovery Confort);
- Macropipeta de volume regulável 1- 5mL (Brand);
- Pipetas graduadas de 10,00 mL;
- Pipeta de pasteur;
- Cadinho de porcelana com tampa;
- Pera;
- Dessecador;
- Vidrarias em geral;

Todas as vidrarias, materiais de porcelana e materiais plásticos utilizados foram descontaminados em solução de HNO_3 10% (v.v⁻¹) em água e etanol por 24 horas e antes da utilização enxaguados três a cinco vezes com água destilada.

4.2 AMOSTRAS

As amostras selecionadas para a análise foram batons e tinturas capilares. Os batons foram adquiridos mediante doação e em comércio local. As amostras doadas foram utilizadas somente nos testes de preparo de amostras, uma vez que já haviam sido usadas.

Um total de dezesseis amostras de batons foram compradas, sendo cinco destinadas ao público infantil e onze para adultos. Dentre as marcas analisadas estão Avon, Boticário, D'hellen, Frutilita, Halet, Infinity, Luisance, Mary Kay, Natura, P&W, Revitart e T&G. As cores dos batons foram: rosa, vermelho, marrom, vinho e roxo.

Foram adquiridas um total de oito amostras de tintura capilar, sendo quatro em creme e quatro em loção. A tintura capilar em loção é destinada para todas as cores de cabelo, enquanto que, as cores da tintura em creme são castanho claro, castanho escuro e louro médio. As marcas analisadas foram Butterfly, Grecin 2000, Haskel, Koleston, L'oreal Paris, Palmindaya, Pindorama e Royal Igora.

As amostras de batom receberam códigos de B-01 a B-16 e as amostras de tintura de cabelo os códigos T-01 a T-08. Estes códigos foram utilizados no decorrer deste trabalho para a confidencialidade dos dados das amostras analisadas.

4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

O preparo das amostras foi realizado por via seca e por via úmida.

Para a abertura por via seca foram pesadas as amostras de batom em cadinhos de porcelana que em seguida foram aquecidas a 400 °C na mufla por tempos variados. Após o aquecimento foram acrescentados solventes para a solubilização da amostra calcinada. A Tabela 2 traz a relação das amostras com as condições de abertura.

Tabela 2 – Condições submetidas aos ensaios de abertura de batom por via seca.

Amostra	Massa (g)	Tempo de aquecimento (h)	Solvente	Volume do Solvente (mL)
01	1,3389	6	HNO ₃ 65%	3
02	1,9194	20	HNO ₃ 65%	3
03	1,1590	20	HNO ₃ 65%	3
04	0,6794	20	Água Régia	1
05	0,5630	8	HNO ₃ 65%	3

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 – Amostras de batom após abertura por via seca.



Fonte: Elaborado pelo autor

Para a digestão por via úmida foram realizados ensaios em diferentes condições variando a temperatura, tempo de aquecimento, solvente e volume de solvente de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Condições submetidas aos ensaios de abertura de batom por via úmida.

Amostra	Massa (g)	Tempo de aquecimento (h)	Temp. (°C)	HNO₃ 65% (mL)	Triton 25 % (m.v⁻¹) (mL)	H₂O₂ (mL)
01	2,6088	23	130	15	-	-
02	1,2163	23	130	15	-	-
03	0,7686	23	130	15	-	-
04	0,7259	11	130	5	-	-
05	0,2500	4	100	5	1	2
06	0,5025	4	100	5	1	2
07	0,8309	4	100	5	1	2
08	1,0154	5	100	5	1	2
09	0,6883	5	100	5	1	2
10	0,5125	5	100	5	1	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para tanto, as condições estabelecidas para o preparo de amostra de batom por via úmida prosseguiram pela pesagem por adição de 0,500g das amostras em um vidro relógio e, em seguida, transferidas para um tubo digestor. Foi adicionado 1 mL de triton

X-100 25% (m.v⁻¹) na amostra e aquecidos em bloco digestor até atingir a temperatura de 100 °C, após foram adicionados 5 mL de HNO₃ 65%. Esta mistura foi aquecida por cerca de 5 horas em bloco digestor com o auxílio de um funil de vidro para fazer o refluxo. Após o resfriamento foram transferidas para tubo falcon e aferidas com água ultrapura até 10,5 mL, posteriormente as amostras digeridas foram centrifugadas por cerca de 15 minutos e a fase sobrenadante transferida para outro tubo falcon. Para o ensaio em branco foram aquecidos 1 mL de triton X-100 25% (m.v⁻¹) e 5 mL de HNO₃ 65% nas mesmas condições que as amostras.

Para os testes de recuperação, foram feitas fortificações de 2 mg.L⁻¹ de chumbo, as quais foram digeridas sob as mesmas condições das amostras.

Figura 6 – Amostras sendo digeridas em bloco digestor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a abertura das amostras de tintura, em creme, foram pesados aproximadamente 1,000 g por adição. Já para as em loção, foram pipetados com micropipeta 1000 µL. Assim, foram adicionados 5 mL de HNO₃ 65% as amostras, as quais foram levadas ao bloco digestor a uma temperatura de 100 °C por aproximadamente de 5 horas. O ensaio em branco consistiu no aquecimento de 5 mL de HNO₃ 65%, nas mesmas condições das amostras. Após o resfriamento, as amostras foram transferidas para tubo falcon e aferidos com água ultrapura até 50,0 mL.

4.4 PREPARO DOS PADRÕES

O padrão estoque (Sigma-Aldrich) de Pb com concentração de 1000 mg.L⁻¹ foi utilizado para o preparo dos padrões da curva de calibração. Para as determinações por

FAAS foram preparados cinco padrões em balões volumétricos de 100 mL com concentrações na faixa de 0,25 e 4,00 mg.L⁻¹. A estes foram adicionados 1 mL de ácido nítrico 65% para tornar a matriz do padrão mais semelhante à da amostra digerida, que é ácida. Os volumes de solução estoque foram calculados de acordo a expressão matemática a seguir e, foram pipetados com o auxílio de micropipetas

Equação 1
$$C_1.V_1 = C_2.V_2$$

Onde, C_1 , V_1 é referente a e volume inicial da solução, respectivamente, e C_2 , V_2 a concentração e volume final da solução, respectivamente.

Após a adição de padrão, as soluções foram aferidas com água ultrapura e homogeneizadas por inversão quinze vezes.

Para o branco da curva foram adicionados 1 mL de ácido nítrico 65% em um balão volumétrico de 100 mL e aferidos com água ultrapura.

A Tabela 4, a seguir apresenta os volumes utilizados para os respectivos padrões.

Tabela 4 – Valores utilizados no preparo das soluções padrão de chumbo em balões volumétricos de 100 mL.

Padrões	Concentração (mg.L⁻¹)	Volume Solução Estoque (µL)
1	0,250	25,0
2	0,500	50,0
3	1,00	100
4	2,00	200
5	4,00	400

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as determinações por HR-CS GF AAS foi utilizado padrão de Pb (SpecSol) concentração de 1000 mg.L⁻¹ e preparada uma solução intermediária de concentração 10 mg.L⁻¹, que por diluições realizadas pelo próprio aparelho resultaram nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 µg.L⁻¹

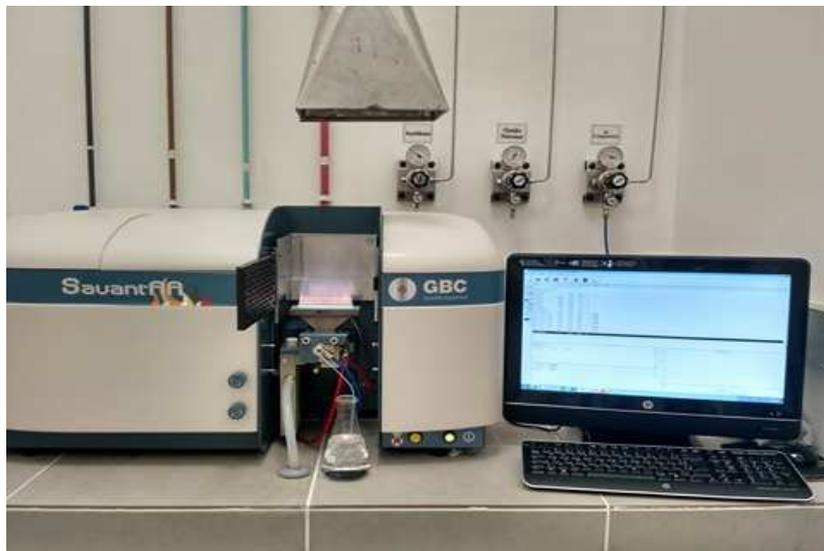
4.5 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO

4.5.1 Espectrômetro de absorção atômica com chama

As amostras foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (SavantAA-GBC), o mesmo pode ser observado na Figura 7. Para a determinação

do Pb selecionou-se o comprimento de onda 217 nm, largura da fenda de 2,00 nm, utilizou-se a lâmpada de deutério para correção de fundo, e tempo de integração de 3 s. Chama formada pela mistura de ar/acetileno nas vazões 10,0 L.min⁻¹ e 2,00 L.min⁻¹, respectivamente em queimador de fluxo laminar de 10 cm na altura de 8,00 nm

Figura 7 – Espectrômetro de absorção atômica com chama.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Contudo, algumas amostras continham analito em concentrações baixas e espectrômetro de absorção atômica com chama não foi sensível o suficiente para fazer a quantificação. Assim, as amostras foram enviadas para a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e foram medidas com espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.

4.5.2 Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite

As determinações de Pb, nas amostras que apresentaram baixa concentração (inferior ao LQ do FAAS), foram medidas no espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com forno de grafite contrAA 700 (Analytik Jena), no comprimento de onda de 217 nm, com o gás inerte argônio de elevada pureza, tempo de integração de 7 s e o forno de grafite utilizado foi com plataforma L'vov.

A Tabela 5, descreve os parâmetros utilizados para as medidas.

Tabela 5 – Parâmetros do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C.s⁻¹)	Aquecimento (s)	Tempo (s)	Fluxo de gás (min⁻¹)
Secagem	80	6	20	27.2	Max
Secagem	90	3	20	23.3	Max
Secagem	110	5	10	14.0	Max
Pirólise	350	50	20	24.8	Max
Pirólise	800	300	20	24.8	Max
Auto zero	800	0	5	5.0	Max
Atomização	1500	1500	6	6.5	Zero
Limpeza	2450	500	4	5.9	Max

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa Microsoft Excel 2013. Foram calculados os seguintes parâmetros: limite de detecção, limite de quantificação, médias e desvios padrões. Ainda, foram construídas as curvas de calibração, mediante gráfico de dispersão com inserção de linha de tendência de equação linear com seu respectivo coeficiente de determinação (R^2).

4.7 PARÂMETROS DE DETERMINAÇÃO DE CHUMBO

Para o estabelecimento das condições instrumentais, do método de FAAS proposto, foram realizados ensaios de recuperação para verificar a exatidão da medida. A linearidade foi avaliada através de curvas de calibração obtidas pela análise dos padrões de Pb. A precisão intra-ensaio (repetibilidade) e a precisão inter-ensaio (precisão intermediária) também foram verificadas. Ainda foram calculados os LD e LQ.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARO DE AMOSTRAS

Realizou-se testes de preparo de amostras utilizando o batom com a finalidade de verificar a melhor forma de preparo para este tipo de amostra. Sendo assim, buscou-se na literatura procedimentos utilizados e constatou-se que grande parte dos pesquisadores utiliza micro-ondas, bloco digestor e mufla.

Desta forma, iniciou-se o preparo das amostras por via seca com aquecimento em mufla, foram pesados aproximadamente 2,0; 1,5; 1,0; 0,75 e 0,50 g de amostras de batom distintas a fim de verificar qual a melhor quantidade de amostra para o preparo. No entanto, as amostras permaneceram na mufla de 6 a 20 horas, sendo retiradas somente quando apresentaram aspecto de sólido branco levemente acinzentado. As amostras foram colocadas em dessecador para esfriar e após foram dissolvidas com diferentes solventes (HNO_3 65% e água régia). Contudo, os ensaios não se mostraram eficientes, uma vez que não houve completa dissolução, como descrito por Sani e colaboradores (2016).

Sani e colaboradores (2016) realizaram ensaio similar ao descrito, porém utilizaram temperatura de 550 °C, enquanto neste estudo aqueceu-se a 400 °C pois segundo Krug (2006) a esta temperatura não se tem perda de Pb por volatilização, enquanto que a 550 °C pode se ter uma perda de 2 a 5 % de Pb.

Figura 8 – Amostra dissolvida em HNO_3 65%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os ensaios de preparo por via úmida, foram pesadas diferentes massas de amostra de batom. Para tanto, as massas utilizadas foram de 2,6; 1,2 e 0,77 g

acrescentadas de 15 mL de HNO_3 (65% v.v⁻¹) e conduzidas ao bloco digestor na temperatura de 130 °C por 23 horas. Ao término da digestão observou-se que as amostras apresentavam sobrenadante gorduroso e precipitado, também verificou-se que a melhor massa para ser utilizada no preparo foi a de 0,75 g. Liu e colaboradores (2013) também realizaram digestão de amostras de batom, em seu preparo utilizaram 0,5 g da amostra e 2 mL de HNO_3 (65% v.v⁻¹) por 15 horas em bloco digestor aquecido a 130 °C. Tais autores relataram a presença de sobrenadantes e precipitados de cores brancas e amarelas, os quais sugeriram serem silicatos.

Na tentativa de eliminar sobrenadantes e precipitados novo ensaio foi realizado, pesou-se 0,75 g de amostra adicionou-se 5 mL HNO_3 (65% v.v⁻¹) e aqueceu-se a 130 °C por 11 horas. Com este ensaio observou-se que a abertura com menor volume de ácido não resultou em diferença no aspecto visual ao se comparar a digestão realizada com 15 mL de ácido. Assim, os próximos ensaios foram realizados com 5 mL de HNO_3 (65% v.v⁻¹).

Em trabalho realizado por Batista e colaboradores (2016) verificou-se o uso do tensoativo Triton X-100 (25% m.v⁻¹) no preparo de amostras de batom, por se tratar de amostras gordurosas, de difícil digestão que grudam no tubo digestor. Portanto, buscou-se reproduzir esta forma de preparo de amostras. Sendo assim, pesou-se 0,5135g de amostra adicionou-se 1 mL de Triton X-100 (25% m.v⁻¹), 2 mL de H_2O_2 (30% v.v⁻¹) e 5 mL de HNO_3 (7 mol.L⁻¹), conduziu-se a aquecimento em bloco digestor a 100 °C por 3 horas.

No entanto, no ensaio reproduzido observou-se que mesmo aquecendo-se a 2 horas a mais do tempo proposto, a digestão continuou a apresentar precipitados e gorduras sobrenadantes. Contudo, o uso do Triton X-100 (25% m.v⁻¹) durante o processo fez com que a amostra não se aderisse ao tubo digestor.

Assim, realizou-se o ensaio com as mesmas condições mencionadas anteriormente, com 1 mL Triton X-100 (25% m.v⁻¹), 2 mL de H_2O_2 (30% v.v⁻¹), adicionados a 1,0154 e 0,6883 g de amostra, porém utilizando 5 mL HNO_3 (65% v.v⁻¹) ao invés do ácido diluído e não se obteve mudanças no aspecto das amostras digeridas.

No entanto, como o H_2O_2 (30% v.v⁻¹) disponível no laboratório podia conter Pb, de acordo com a descrição de seu rótulo, realizou-se o ensaio sem o uso do mesmo. Então, realizou-se digestão de 0,5125 g de amostra, 5 mL HNO_3 (65% v.v⁻¹), 1 mL Triton X-100 (25% m.v⁻¹) por 5 horas a temperatura de 100 °C. Após este ensaio, decidiu-se manter

estes parâmetros para as digestões, pois a ausência de peróxido não alterou o aspecto das amostras pós digestão.

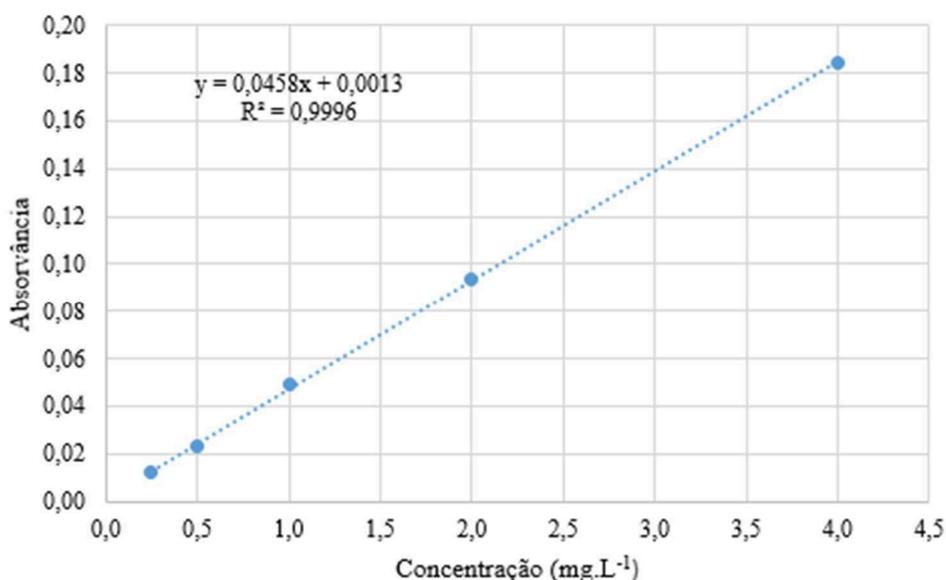
Para as amostras de tintura capilares foram realizados ensaio de preparo de amostra similar ao descrito anteriormente, porém testou-se o uso do Triton X-100 (25% m.v⁻¹). Observou-se que não teve mudanças significativas com o uso do tensoativo quando comparadas as digestões sem o uso do mesmo, então optou-se por não usar o Triton X-100.

5.2 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR FAAS

Os parâmetros avaliados para a validação da metodologia foram a linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação.

Quanto a linearidade, padrões externos foram preparados nas concentrações de 0,250; 0,500; 1,00; 2,00 e 4,00 mg.L⁻¹. Obteve-se coeficiente de determinação, R², de 0,9996, como mostrado na Figura 9, o que é considerado bom, segundo Harris (2013), pois quanto mais próximo de 1 for, mais verdadeiro é o ajuste linear.

Figura 9 – Curva de calibração para Pb utilizando a técnica de FAAS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desta forma deu-se prosseguimento as análises, realizando a determinação de Pb no branco, onde este foi medido onze vezes visando os cálculos de LD e LQ. Assim, o LD e o LQ calculados para o Pb, a partir de onze medidas do branco, onde as respectivas

concentrações estão apresentadas na Tabela 6. O LD e LQ foram calculados pelas equações 2 e 3, respectivamente.

$$\text{Equação 2} \quad \text{LD} = (3 \sigma) / S$$

Onde, σ é o desvio padrão das medidas do branco e S é o coeficiente angular da curva analítica, também conhecido como sensibilidade (gradiente de resposta da curva).

$$\text{Equação 3} \quad \text{LQ} = (10 \sigma) / S$$

Onde, σ é o desvio padrão das medidas do branco e S é o coeficiente angular da curva analítica.

Os resultados obtidos foram de 0,2621 (mg.L⁻¹) para LD e 0,8736 (mg.L⁻¹) para LQ.

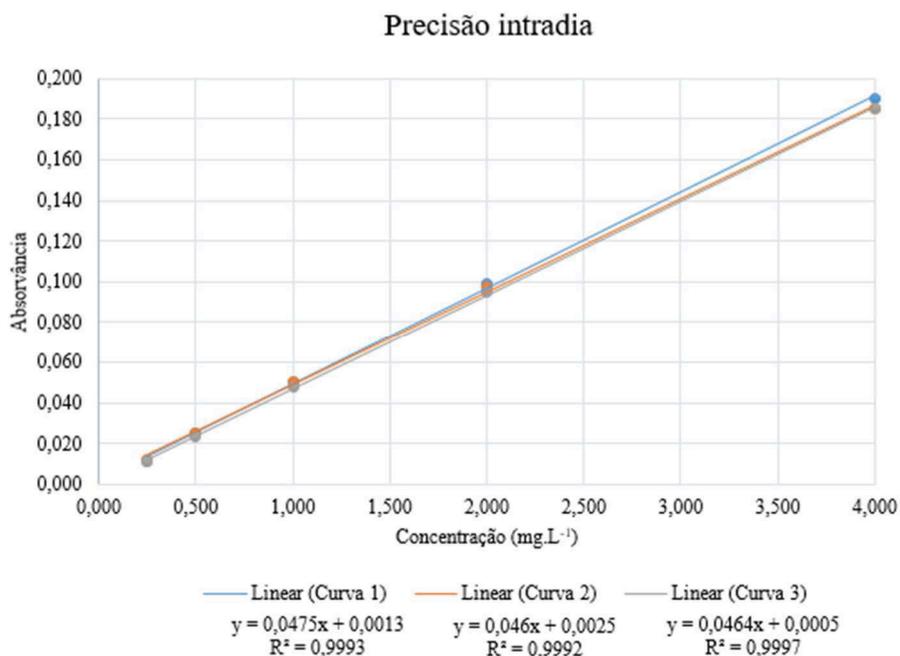
Tabela 6 –Valores das concentrações medidas para um branco.

Nº de medidas para o Branco	Concentração (mg.L⁻¹)
1	0,011
2	0,017
3	0,021
4	0,023
5	0,021
6	0,017
7	0,016
8	0,014
9	0,012
10	0,012
11	0,020

Fonte: Elaborado pelo autor.

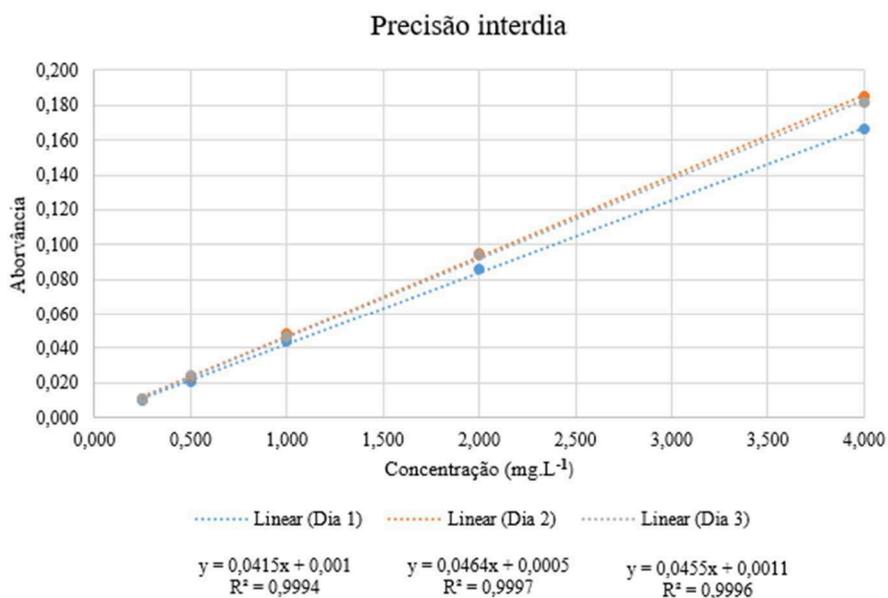
A precisão do método foi testada pela precisão intra-ensaio (repetitividade) e precisão inter-ensaio (precisão intermediária). Para tanto, foram realizadas seis curvas de calibração. Três curvas foram preparadas no mesmo dia de teste para analisar a precisão intra-ensaio e para verificar a precisão inter-ensaio, três novas curvas de calibração foram construídas em diferentes dias. Através da avaliação visual da Figura 10, e do coeficiente de determinação (R^2) foi possível verificar as três curvas realizadas em um mesmo dia e na Figura 11 em três dias diferentes.

Figura 10 – Curva de calibração intra-ensaio para Pb, faixa de trabalho de 0,250 – 4,00 mg.L⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11– Curva de calibração inter-ensaio para Pb, faixa de trabalho de 0,250 – 4,00 mg.L⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Calculadas as médias e os desvios padrões relativos (DPR) de cada triplicata dos padrões, determinados no mesmo dia, Tabela 7 e das replicatas das medidas, considerando os diferentes dias Tabela 8. Verifica-se que os DPR foram inferiores a 5%, assim pode-se afirmar que o método proposto para determinação de Pb em cabelo e em tinturas

capilares, é preciso, apresentando repetitividade e precisão intermediária adequadas (RELACRE, 1996).

Tabela 7 – Precisão intradia obtida pelo método proposto em três níveis de concentração para Pb na faixa de trabalho de 0,250 – 4,00 mg.L⁻¹.

Padrões	Concentração (mg.L⁻¹)	Absorbância Média (n=3)	DPR (%) (n=3)
1	0,250	0,0110	0,0577
2	0,500	0,0250	0,116
3	1,00	0,0500	0,116
4	2,00	0,00200	0,200
5	4,00	0,185	0,289

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Precisão interdia obtida pelo método proposto em três níveis de concentração para Pb na faixa de trabalho de 0,250 – 4,00 mg.L⁻¹.

Padrões	Concentração (mg.L⁻¹)	Absorbância Média (n=3)	DPR (%) (n=3)
1	0,250	0,0110	0,0577
2	0,500	0,0230	0,153
3	1,00	0,0470	0,208
4	2,00	0,0940	0,493
5	4,00	0,182	1,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a verificar a exatidão do método foram realizados ensaios de recuperação onde, as amostras de tintura capilar e batom foram fortificadas com padrão de chumbo com concentração de 2 mg.L⁻¹, obtendo recuperação 90,8% e 90,7%, respectivamente. As recuperações são boas, tendo em vista que se encontram dentro da faixa de 80 a 120%, e estão de acordo com a Resolução N° 899 de 29 de maio de 2003 (BRASIL, 2003).

No entanto, o método não teve sensibilidade para quantificar o Pb em batom, então foram realizadas somente as análises das tinturas capilares pela metodologia proposta.

5.2.1 Resultados para as tinturas capilares

As amostras de tinta de cabelo foram preparadas e analisadas em triplicatas e cada triplicata foi lida pelo instrumento três vezes. A medida em triplicata permite avaliar a precisão entre preparações distintas para a mesma amostra, e a leitura em triplicata das amostras avalia a precisão da leitura do equipamento para uma mesma preparação.

O método foi aplicado para as amostras de tinta de cabelo, sendo quatro em creme e quatro em loção, após a digestão por via úmida e diluição 1:50. No entanto, ao realizar a medida das tintas em loção, não foi possível quantificar pois a concentração de Pb extrapolava a curva de calibração ($>4,00 \text{ mg.L}^{-1}$). Para tanto, as amostras foram diluídas mais 50 vezes, totalizando uma diluição de 2500 vezes, assim, permanecendo na faixa de trabalho de $0,250 - 4,00 \text{ mg.L}^{-1}$.

Para as tinturas em creme o método apresentou um sinal de detecção abaixo do limite da curva de calibração ($<0,250 \text{ mg.L}^{-1}$), não sendo o método sensível para quantificá-las, deste modo as amostras foram encaminhadas para a UFSM.

Os resultados da análise das amostras de tintura de cabelo por FAAS são apresentadas a seguir, na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores das concentrações experimentais, para as amostras de tintura de cabelo.

Amostra	Concentração média \pm Desvio Padrão (g.L^{-1})	Concentração ($\% \text{ m.v}^{-1}$)	Classificação
T- 01	$5,28 \pm 0,48$	0,53	Loção
T- 02	$4,32 \pm 0,17$	0,43	Loção
T- 03	$3,29 \pm 0,15$	0,34	Loção
T- 04	$2,64 \pm 0,02$	0,26	Loção
T- 05	ND	-	Creme
T- 06	ND	-	Creme
T- 07	ND	-	Creme
T- 08	ND	-	Creme

Fonte: Elaborado pelo autor.

ND = Não determinado.

Verifica-se que os resultados obtidos experimentalmente encontram-se dentro do estabelecido pela Resolução nº15, de 26 de março de 2013, que é 0,60 % de Pb na composição para tinturas capilares (BRASIL, 2013).

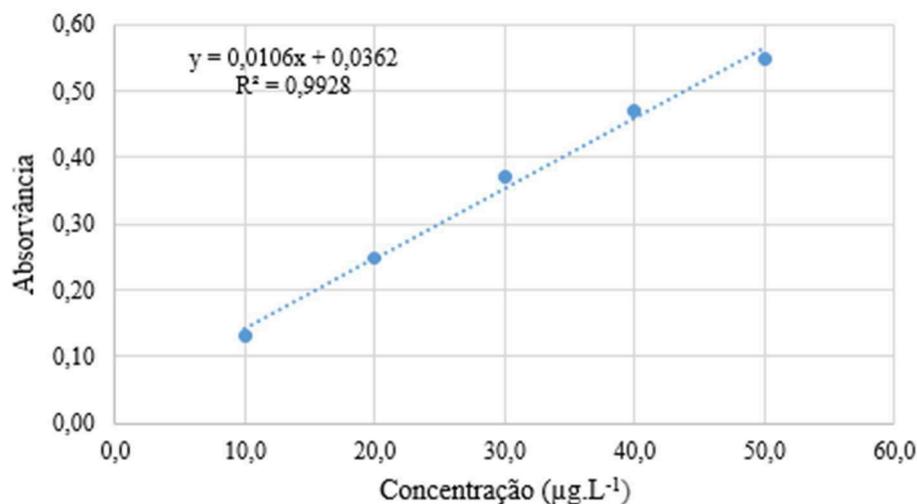
Ressalta-se que em pesquisa realizada por Fernandes (2016), obteve-se resultado similar ao encontrado no presente estudo, onde o autor determinou $0,494 \pm 0,003 \%$ de Pb para uma tintura que apresentou 0,43% pela metodologia proposta neste trabalho.

5.3 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR HR-CS GFAAS

As amostras de batom e de tintura de cabelo em creme foram enviadas pra UFSM. Nestas a determinação de Pb foi realizada em espectrômetro de absorção atômica de alta

resolução com fonte contínua com forno de grafite (ContrAA 700, Analytik Jena). A curva de calibração para a análise por HR-CS GFAAS está representada na Figura 12.

Figura 12 – Curva de calibração para Pb utilizando a técnica de HR-CS GFAAS.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a verificar a exatidão do método foram realizados ensaios de recuperação onde, as amostras de batom foram fortificadas com padrão de chumbo com concentração de $40 \mu\text{g.L}^{-1}$, obtendo-se 80,9 e 100,0 % de recuperação, as quais são boas, tendo em vista que se encontram dentro da faixa de 80 a 120%, estabelecidas pela Resolução N° 899 de 29 de maio de 2003 (BRASIL, 2003). Batista e colaboradores (2016) obtiveram recuperações de 80 a 111% em trabalho similar.

5.3.1 Resultados para os batons

Para a determinação de chumbo em batom, as amostras foram lidas em triplicata para verificar a precisão do equipamento para uma mesma preparação. No entanto, as amostras não foram abertas em triplicata, tendo em vista que seriam enviadas para outro laboratório, o que acarreta custos.

Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores das concentrações experimentais, obtidas com as medidas, para amostras de batom.

Amostra	Concentração média ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cor	Classificação	País de Origem
B-01	7,26	Marrom	Adulto	Desconhecido
B-02	0,56	Marrom	Adulto	Brasil
B-03	1,10	Vermelho	Adulto	Brasil
B-04	0,85	Vermelho	Adulto	Brasil
B-05	0,32	Vermelho	Adulto	China
B-06	0,22	Vermelho	Adulto	Brasil
B-07	0,02	Vermelho	Adulto	Brasil
B-08	0,75	Rosa	Adulto	Brasil
B-09	0,61	Rosa	Adulto	China
B-10	0,48	Rosa	Adulto	Brasil
B-11	0,39	Roxo	Adulto	Brasil
B-12	1,87	Vinho	Infantil	Desconhecido
B-13	0,35	Vermelho	Infantil	Desconhecido
B-14	3,66	Rosa	Infantil	Desconhecido
B-15	0,16	Rosa	Infantil	Desconhecido
B-16	0,14	Rosa	Infantil	Brasil

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos mostram que os batons analisados contêm Pb dentro dos 20 ppm aceitos pela legislação vigente, Decreto nº 79.094 (BRASIL, 1977). No entanto os valores encontrados neste trabalho preocupam, pois de acordo com CSC (Campanha de Cosméticos Seguros) a qual divulgou os resultados do teste para 33 amostras de batom, e ressaltou que 61% das amostras apresentou Pb em concentração na faixa de 0,03 a 0,64 ppm, o que considerou preocupante (CAMPAIGN FOR SAFE COSMETICS, 2007).

Entretanto, os resultados obtidos para os batons infantis são preocupantes, pois de acordo com FDA (Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos) todas as amostras ultrapassaram o limite de 0,1 ppm para chumbo em doces. O batom, como os doces, é ingerido diretamente. No entanto, a FDA não estabeleceu um limite para o chumbo no batom (CAMPAIGN FOR SAFE COSMETICS, 2007).

5.3.2 Resultado para tinta de cabelo

As amostras de tintura capilar em creme apresentaram concentrações menores de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, não sendo portanto quantificadas pela técnica de HR-CS GFAAS, porém percebeu-se um pequeno sinal indicativo de detecção.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O preparo de amostras de batom foi bastante trabalhoso, visto que é matriz complexa. Não foi possível eliminar o sobrenadante gorduroso e os precipitados, porém, não interferiram nos resultados, visto que foram realizados ensaios de recuperação. O preparo mais eficiente foi por via úmida. Dentre os testes realizados, o mais adequado foi utilizando 5 mL HNO₃ 65% e 1 mL Triton X-100 25%, aquecidos em bloco digestor a 100 °C por 5 horas.

A determinação de chumbo em amostras de batom por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite mostrou-se adequada, uma vez que o teor determinado estava na ordem de ppb. Em se tratando das amostras de tintura capilar a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama mostrou-se eficiente para as amostras em loção visto que o teor determinado foi em ppm.

Os níveis de chumbo encontrados estão em conformidade com a legislação vigente. No entanto, os resultados encontrados para os batons infantis são preocupantes, visto que todos apresentaram teor de Pb maior que 0,1 ppm,

REFERÊNCIAS

- ABIHPEC. Panorama do Setor de HPPC. **Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**, p. 1–22, 2016.
- AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S.; SHINWARI, N. Assessment of lead in cosmetic products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 54, p. 105-113, 2009.
- ATKINS, P., **Princípios de química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente - 5ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2012.
- AHN, H. J.; LEE, W. S. An ultrastructural study of hair fiber damage and restoration following treatment with permanent hair dye. **International Journal of Dermatology**, v. 41, n. 2, p. 88–92, 2002.
- ATZ, V. L. Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Elementos Traço em Sombra para Área dos Olhos e Batom. p. 60. UFRGS, Porto Alegre, 2008.
- BATISTA, É. F.; AUGUSTO, A. D. S.; PEREIRA-FILHO, E. R. Chemometric evaluation of Cd, Co, Cr, Cu, Ni (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) and Pb (graphite furnace atomic absorption spectrometry) concentrations in lipstick samples intended to be used by adults and children. **Talanta**, v. 150, p. 206–212, 2016.
- BELLINGER, D. C. Teratogen update: Lead and pregnancy. **Birth Defects Research Part A - Clinical and Molecular Teratology**, v. 73, n. 6, p. 409–420, 2005.
- BELLINGER, D. C. Very low lead exposures and children's neurodevelopment. **Current Opinion in Pediatrics**, v. 20, n. 2, p. 172–177, 2008.
- BRASIL. Lei nº 6.360 de 23 de setembro de 1976. Dispõe sobre a vigilância sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 set. 1976.
- BRASIL. Decreto nº 79.094, de 5 de janeiro de 1977. Regulamenta a Lei no 6.360, de 23 de setembro de 1976, que submete a sistema de vigilância sanitária os medicamentos, insumos farmacêuticos, drogas, correlatos, cosméticos, produtos de higiene, saneantes e outros. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 05 jan. 1977.
- BRASIL. Ministério da saúde. ANVISA. Resolução RDC nº 15, de 26 de março de 2013. Aprova o regulamento técnico sobre lista de substâncias de uso cosmético: acetato de chumbo, pirogalol, formaldeído e paraformaldeído. **Diário oficial da união**, Brasília, DF, 26 mar. 2013.
- BRASIL. Ministério da saúde. ANVISA. Resolução RDC nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. **Diário oficial da união**, Brasília, DF, 02 jun. 2003.
- BRITO, N. M. et al. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.

CAMPAIGN FOR SAFE COSMETICS. A poison kiss: The problem of the lead in lipstick. **Campaign for Safe Cosmetics**, n. October, 2007.

CARDONA, Y. T. **Atividade toxicogenética de corantes usados na formulação da tintura capilar preta, individuais e em associação, por meio de diferentes ensaios biológicos**. p. 122. UNESP, Rio Claro, 2008.

FERNANDES, J. O. **Determinação voltamétrica de chumbo em amostras de creme capilar tonalizante por meio de eletrodos compósitos**. p. 50. UFL, Niterói, 2016.

GONDAL, M. A. et al. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 726–732, 2010.

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

HARRIS, D. C., **Análise Química Quantitativa**, 8ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HENNING, M. V.; EMILIANO, S. **Fatores Que Levam As Mulheres Adultas a Usar a Maquiagem Diariamente: Uma Pesquisa Aplicada**. p. 1–14, UTP, 2017.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R., **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª Edição – Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOREV, L. Exogenous factors in hair disorders. **Exogenous Dermatology**, v. 3, n. 5, p. 237–245, 2004.

KIRKLAND, D. J. *et al.* Testing strategies in mutagenicity and genetic toxicology : An appraisal of the guidelines of the European Scientific Committee for Cosmetics and Non-Food Products for the evaluation of hair dyes. **Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**. v. 588, p. 88–105, 2005.

KONIECKI, D. et al. **Phthalates in cosmetic and personal care products: Concentrations and possible dermal exposure**. *Environmental Research*, n.111, p.329-336, 2011.

KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre prepare de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**, 6ª edição, - Santa Maria: UFSM, 2006.

LARSEN, W. G. et al. A primer on cosmetics. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 27, n. 3, p. 469–484, 1992.

LIU, S.; HAMMOND, K. S.; ROJAS-CHEATHAM, A. Concentrations and potential health risks of metals in lip products. **Environmental Health Perspectives**, v. 121, n. 6, p. 705–710, 2013.

MESQUITA, G. M. **Metodologias de preparo de amostras e quantificação de metais pesados em sedimentos do Ribeirão Samambaia, Catalão-GO, empregando**

Espectrometria de Absorção Atômica. p. 120. UFG, Catalão, 2014.

MONNOT, A. D. et al. An exposure and health risk assessment of lead (Pb) in lipstick. **Food and Chemical Toxicology**, v. 80, p. 253–260, 2015.

PAPANIKOLAOU, N. C. *et al.* Lead toxicity update. A brief, **Medical Science Monitoring**, v. 11, n. 10, p. 329–336, 2005.

POZEBON, D. ; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 15–18, 1999.

RAMOS, M. S.; LUBI, N. **A Influência Da Tecnologia Na Maquiagem.** v. 55, n. 13, p. 1–17, UTP, 2014.

RELACRE. **Guia Relacre 3 Validação de resultados em laboratórios químicos.** n.3, p. 1-47, 1996.

ROSA, G.; GAUTO, M.; GONÇALVES, F. **Química Analítica: Práticas de laboratório** – Porto Alegre: Bookman, 2013.

SÁ, E. R. P. **Programa de monitoramento do teor de chumbo em batons comercializados no município do Rio de Janeiro: uma questão de saúde pública.** p. 44. IFRJ, Realengo, 2014.

SANI, A.; GAYA, M. B.; ABUBAKAR, F. A. Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in kano metropolis, Nigeria. **Toxicology Reports**, v. 3, p. 866-869, 2016.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª Edição – São Paulo: Cenage Learning, 2013.