

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

Letícia Alves Lopes

**OTIMIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO
DE NÍQUEL EM BATONS EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)**

Belo Horizonte (MG)

2020

Letícia Alves Lopes

**OTIMIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO
DE NÍQUEL EM BATONS EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado como
requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel
em Química Tecnológica.**

Orientadora: Prof^a. Dra. Patrícia Sueli de Rezende.

**CEFET-MG
Belo Horizonte (MG)
2020**

Letícia Alves Lopes

**OTIMIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO
DE NÍQUEL EM BATONS EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE (GF AAS)**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 13 de novembro de 2020

**Prof.^a Dra. Patrícia Sueli de Rezende
(Orientadora – CEFET-MG)**

**Prof.^a Dra. Júnia de Oliveira Alves Binatti
(Avaliadora - CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Leonel da Silva Teixeira
(Avaliador – CEFET-MG)**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por me guiar, ser minha força e estar comigo sempre, servindo de refúgio nos momentos de aflição.

Aos meus pais Eufrônio Alves de Paula (*in memorian*) e Santa Lopes da Silva (*in memorian*) que sempre me incentivaram na busca pelo conhecimento e por continuarem comigo por meio dos conselhos, valores e ensinamentos que a mim passaram.

A Professora Doutora Patrícia Sueli de Rezende por toda paciência, carinho, atenção e pelo conhecimento compartilhado. Pela orientação e disponibilidade durante a realização do presente trabalho.

Aos demais professores do CEFET-MG por promoverem o meu aprendizado e crescimento acadêmico

A Laíza Alves por me auxiliar na utilização do equipamento e realização da análise.

Aos meus amigos pelas mensagens de incentivo e encorajamento.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os produtos cosméticos possuem ampla procura no mercado. O Brasil se destaca mundialmente no consumo de cosméticos, apresentando aumento de vendas mesmo em épocas de crise econômica. Batons são cosméticos utilizados para conferir hidratação, cor, brilho e realce aos lábios. Os batons são aplicados em contato direto com a pele, o que pode resultar na sua ingestão. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método para determinação do metal níquel em amostras de batons empregando Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. Para isso foi realizada a otimização das condições operacionais do método modificador químico, temperatura de pirólise e temperatura de atomização. A abertura das amostras foi realizada por meio de digestão ácida em bloco digestor utilizando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio. A triagem de modificadores possibilitou a pré-seleção de três modificadores químicos a serem avaliados no planejamento fatorial juntamente com as temperaturas de pirólise e atomização. As condições ótimas de trabalho foram obtidas por meio de uma otimização envolvendo planejamento fatorial, metodologia de superfície de resposta e avaliação univariada, sendo identificadas como condições ótimas de determinação a utilização de zircônio como modificador químico, 800°C para temperatura de pirólise e 2400°C para temperatura de atomização. Foram avaliados os parâmetros linearidade, sensibilidade, limite de detecção e quantificação para validação do método. Foi verificada linearidade por meio da padronização externa alcançando r igual a 0,9965, resultado indicado pelo Inmetro como de modelo matemático adequado. A sensibilidade do método encontrada foi de 0,0014, o limite de detecção igual a 1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação igual a 6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para este método a faixa linear de trabalho encontrada foi de 6 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 90 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Palavras-chave: Absorção Atômica em forno de grafite, Batom, Níquel e Otimização

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Componentes de vários tipos de instrumentos para a espectrometria óptica: arranjo para as medidas de absorbância.....	17
Figura 2. (a) Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite. (b) A plataforma de L'vov e sua posição no forno de grafite.	18
Figura 3. Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).	19
Figura 4. Gráfico da triagem de modificadores: leitura da amostra.....	31
Figura 5. Gráfico da triagem de modificadores: leitura da amostra fortificada	33
Figura 6. Gráfico de Pareto para amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Ru	34
Figura 7. Superfície de resposta (a) gráfico de contorno (b) para amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Ru	35
Figura 8. Gráfico de Pareto para amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Rh	36
Figura 9. Superfície de resposta (a) gráfico de contorno (b) para amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Rh	36
Figura 10. Gráfico de Pareto do planejamento CCD.....	38
Figura 11. Superfície de resposta (a) gráfico de contorno (b) do planejamento CCD.....	38
Figura 12. Gráfico do resultado da otimização univariada.....	41
Figura 13. Gráfico da linearidade: leituras das concentrações de 0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$	43
Figura 14. Gráfico da linearidade: leituras das concentrações de 0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 90 $\mu\text{g L}^{-1}$	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em produtos cosméticos.	13
Tabela 2. Ensaio da etapa do planejamento fatorial.....	27
Tabela 3. Resultado da triagem de modificadores.....	31
Tabela 4. Resultado da triagem de modificadores com amostra fortificada.....	32
Tabela 5. Matriz de planejamento dos modificadores Zr e Ru.....	34
Tabela 6. Matriz de planejamento dos modificadores Zr e Rh.....	35
Tabela 7. Níveis para elaboração de planejamento CCD	37
Tabela 8. Matriz de planejamento CCD	37
Tabela 9. Valores de absorvância das leituras do planejamento univariado	39
Tabela 10. Valores de absorvância e sinal de fundo normalizados do planejamento univariado	40
Tabela 11. Valor final da avaliação da temperatura de atomização otimizada	41

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Legislações vigentes que regulamentam a indústria de cosméticos brasileira. Órgãos Regulamentadores: Ministério da Saúde – MS e Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA	5
Quadro 2. Componentes da massa base para batom	8
Quadro 3. Características do níquel	10
Quadro 4. Condições operacionais para determinação de Níquel no GF AAS	24
Quadro 5. Programa de forno recomendado pelo fabricante para determinação de Ni em GF AAS	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*)
- ABIHPEC** – Associação Brasileira da Indústria Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
- Abs** – Absorbância
- ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- BG** – sinal de fundo (do inglês *background*)
- BPF** – Boas Práticas de Fabricação
- CCD** – Planejamento Composto Central (do inglês *Central Composite Design*)
- FAAS** – Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- FDA** – Administração de Alimentos e Drogas (do inglês *Food and Drug Administration*)
- FT** – Faixa de Trabalho
- GF AAS** – Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite (do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- HPPC** – Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
- IARC** – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (do inglês *International Agency for Research on Cancer*)
- INCI** – Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos (do inglês *International Nomenclature of Cosmetic Ingredient*)
- INMETRO** – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- LD** – Limites de Detecção
- LQ** – Limites de Quantificação
- MQ** – Modificador Químico
- MS** – Ministério da Saúde
- OMS** – Organização Mundial da Saúde
- PIB** – Produto Interno Bruto
- RDC** – Resolução de Diretoria Colegiada
- SD** – desvio padrão (do inglês *standard deviation*)
- TA** – Temperatura de Atomização
- TP** – Temperatura de Pirólise

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

% – Porcentagem

% v v⁻¹ – Porcentagem volume por volume

% m v⁻¹ – Porcentagem massa por volume

° C – Graus Celsius

μL – Microlitro

μg L⁻¹ – Micrograma por litro

μg g⁻¹ – Micrograma por grama

g – Grama

kg – Quilograma

L – Litro

L min⁻¹ – Litro por minuto

MΩ cm⁻¹ – Megaohms por centímetro

mA – Miliampere

mg – Miligrama

mg kg⁻¹ – Miligrama por quilo

mg L⁻¹ – Miligrama por litro

mg mL⁻¹ – Miligrama por mililitro

mL – Mililitro

μg L⁻¹ – Micrograma por litro

ng L⁻¹ – Nanograma por litro

nm – Nanômetro

ppb – Partes por bilhão

ppm – Partes por milhão

s – segundos

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	Cosméticos: Definição, Histórico e Contextualização Nacional	4
2.2.	Batom	7
2.3.	Riscos do níquel a saúde humana	9
2.4.	Espectrometria de Absorção Atômica	15
2.5.	Otimização das condições operacionais	19
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1.	Instrumentação	24
3.2.	Reagentes, materiais e amostras	24
3.3.	Otimização das condições analíticas para determinação de níquel em batom empregando técnica GF AAS	25
3.3.1.	Triagem de modificadores	25
3.3.2.	Planejamento fatorial	26
3.3.3.	Metodologia de superfície de resposta com arranjo composto central	27
3.3.4.	Otimização univariada da temperatura de atomização	27
3.4.	Validação do método	28
3.4.1.	Linearidade	28
3.4.2.	Sensibilidade	28
3.4.3.	Limite de detecção e de quantificação	28
3.4.4.	Faixa de Trabalho	29
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1.	Otimização das condições analíticas para determinação de níquel em batom empregando técnica GF AAS	30
4.1.1.	Triagem de Modificadores	30
4.1.2.	Planejamento Fatorial	33
4.1.3.	Metodologia de Resposta com arranjo composto central	37
4.1.4.	Avaliação univariada da temperatura de otimização	39
4.2.	Validação do método	42
4.2.1.	Linearidade	42
4.2.2.	Sensibilidade	44
4.2.3.	Limite de detecção e de quantificação	44
4.2.4.	Faixa Linear de Trabalho e Faixa de Trabalho	44
5.	CONCLUSÃO	46
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS	47
7.	REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

A Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a RDC Nº 211, de 14 de julho de 2005, define:

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.

Os cosméticos possuem ampla procura no mercado, especialmente no Brasil, sendo que o setor de cosméticos geralmente apresenta crescimento acima do PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro (GARCIA, 2016).

Períodos de crise econômica levam à redução no consumo na maioria dos setores da economia, sendo o setor de cosméticos um dos poucos setores resilientes a essa queda. O impulso nas vendas desse setor em épocas de crise econômica, ao contrário do previsto, é conhecido como Efeito Batom (*Lipstick Effect*) (GARCIA, 2016). Uma das justificativas para tal efeito é a preferência do mercado por produtos ligados à autoestima, além de que esses produtos apresentam uma grande variedade no mercado atendendo a vários níveis de poder aquisitivo. Outra justificativa é que os cosméticos, antes associados apenas à beleza e à autoestima, são vistos também como produtos necessários à saúde, higiene e rejuvenescimento.

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), nas últimas duas décadas o desenvolvimento da indústria brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) foi significativo. O caderno de tendências 2019-2020 da ABIHPEC mostrou que em 2017 o Brasil ocupava a quarta posição no ranking mundial do setor, respondendo por cerca de 6,9% do mercado mundial, atrás apenas de Estados Unidos, China e Japão, estimando que os gastos médios das famílias com esse setor correspondem a 1,5% do seu orçamento. A ABIHPEC subdivide o setor de cosméticos em três segmentos: higiene pessoal, perfumaria e cosméticos que são compostos por maquiagens, cremes, loções para pele e produtos direcionados ao tratamento, coloração e modelagem capilar.

Existem registros do uso de maquiagens há cerca de 3.300 anos a.C., período em que se produziam tintas com a mistura de pigmentos ocre e negro extraídos de minerais moídos e dissolvidos em água. A França foi um dos principais países a se destacar na produção mundial

de cosméticos, lançando em 1921 o primeiro batom embalado em um tubo e comercializado em cartucho. Em 1930 houve a difusão e recorde de vendas de batons, produto considerado atualmente um representante na maior parte do faturamento dos produtos de maquiagem (ALMEIDA; LIMA; SOARES, 2013).

Batons são maquiagens que possuem sua aplicação direta em contato com a pele. Os batons são compostos geralmente por uma mistura de ceras, óleos e pigmentos. Os pigmentos utilizados podem estar presentes como substâncias orgânicas e inorgânicas, sendo as substâncias inorgânicas mais comuns óxidos de metais que podem conter traços de metais nocivos à saúde. (ALMEIDA; LIMA; SOARES, 2013; AMIRALIAN; FERNANDES, 2018).

A pele dos lábios é muito sensível a fatores externos, como variações de temperatura, que levam ao ressecamento e rachaduras uma vez que tem uma menor espessura que a pele das demais regiões do corpo, fazendo com que os vasos sanguíneos fiquem mais próximos da camada externa (AMIRALIAN; FERNANDES, 2018). Sendo assim, a utilização de batons pode resultar na absorção e ingestão de metais, como alumínio, cádmio, chumbo e níquel, presentes na composição do produto. Esses metais são considerados tóxicos aos seres humanos devido ao seu efeito cumulativo que podem levar a alterações degenerativas crônicas no sistema nervoso, rins e fígado, podendo apresentar também efeitos teratogênicos e carcinogênicos (ALISSA; FERNS, 2019).

Embora o mercado de cosméticos seja responsável por uma alta movimentação em consumo no Brasil, assim como no exterior, não existe regulamentação específica para presença de metais tóxicos em cosméticos no produto acabado (ATZ, 2008). Para os autores Al-Saleh e Al-Enazi (2011) quando não há dados específicos sobre a toxicologia química específica é recomendada a aplicação de uma ferramenta chamada “Limiar de Preocupação Toxicológica” que irá avaliar a segurança dos componentes e impurezas dos produtos cosméticos.

Uma forma de quantificar os metais presentes em batons utiliza a técnica Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS), na qual ocorre a atomização do metal presente na amostra e a sua quantificação por meio de um detector e conversor de sinal. A determinação pode ser realizada empregando atomizador de forno de grafite. Nesse equipamento os processos de secagem (evaporação do solvente), pirólise (eliminação da matriz) e atomização ocorrem dentro de um tubo cilíndrico de grafite que atua como atomizador eletrotérmico. A técnica se destaca por sua alta sensibilidade, uma vez que o forno de grafite elimina associações e ionizações indesejadas do analito, com limites de detecção na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (WELZ e SPERLING, 1998; SKOOG *et al.*, 2006;

DAMIN *et al.*, 2009; SOARES e NASCENTES, 2013) sendo, portanto, adequada para analisar metais nesta matriz.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método para determinação do metal níquel em amostras de batons.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cosméticos: Definição, Histórico e Contextualização Nacional

A palavra “cosmético” vem das palavras gregas *Kosmos*, que foi utilizada inicialmente por Pitágoras para se referir ao mundo como um todo organizado e harmonioso, e *Kosmein* que significa organizar, arrumar, enfeitar ou adornar. Segundo essa origem é estabelecida uma relação entre os cosméticos e sua utilização como preparações para adornar e enfeitar, podendo seu significado ir além, ao serem utilizadas como uma forma de homenagem e glorificação (CORREA *et al*, 2012).

A utilização dos primeiros cosméticos de maquiagem foi registrada em cerca de 3.300 a.C., o que leva diversas literaturas a considerarem os egípcios como a civilização responsável por desfrutar e criar a maior parte dos recursos utilizados para ressaltar a beleza. Nesse período, as maquiagens eram utilizadas em formato de tinturas formuladas por uma mistura de pigmentos extraídos de minerais e dissolvidos em água, sendo os principais pigmentos utilizados ocre e negro. Elas eram utilizadas como tinta de guerra objetivando o fortalecimento da figura do guerreiro sob o seu inimigo. Posteriormente, as maquiagens foram empregadas pelos romanos em peças teatrais com o objetivo de tornar a pele mais clara, levando ao surgimento do primeiro pó de arroz. O uso frequente e contínuo das maquiagens foi disseminado durante a Idade Média e retomado no século XV (período Renascentista), uma vez que, entre esses dois períodos houve a condenação do seu uso pela figura religiosa da época, o clero (ALMEIDA; LIMA; SOARES, 2013).

Atualmente, o conceito dos produtos cosméticos se expandiu, envolvendo não só a relação do seu uso para o embelezamento, mas também como uma busca pela higiene pessoal conduzindo à saúde e bem-estar, além de ser uma forma de alcançar rejuvenescimento e melhorar a autoestima (KLEPACKI, 2006). O progresso das civilizações fez com que os indivíduos fossem afetados de forma a dar mais relevância aos elementos estéticos e sua relação com a beleza. Estudos mostram como a vaidade está diretamente relacionada e impulsiona o consumo de produtos cosméticos e procedimentos estéticos, estabelecendo o envolvimento do indivíduo com a beleza e autoestima corporal (STREHLAU; CLARO; LABAN NETO, 2015).

A Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC) apontou em seu caderno de tendências 2019-2020 uma movimentação da indústria brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) no mercado nacional de US\$ 32,1 bilhões em consumo, segundo a Euromonitor, figurando como o quarto lugar no ranking mundial, sendo que em 2017 houve um aumento de 2,8% da receita desse setor, o que

representa, em termos percentuais, quase o triplo do crescimento do Produto Interno Bruto (PIB) correspondente a aproximadamente 1% no mesmo período.

A Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a RDC Nº 211, de 14 de julho de 2005 traz a definição dos produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos como sendo preparações de uso externo aplicadas a diversas partes do corpo humano com a finalidade de embelezar, proteger, perfumar, entre outras. Outras legislações vigentes que regulamentam a indústria de cosméticos brasileira são apresentadas no Quadro 1. Devido a esse contato direto com a pele humana o uso de cosméticos pode causar reações alérgicas, irritação e sensibilização, que ocasionam riscos à saúde de seus consumidores. A ANVISA é a agência vinculada ao Ministério da Saúde responsável por controlar a produção e importação de produtos cosméticos no Brasil, garantindo assim a saúde e a segurança necessária aos consumidores desse setor. A ANVISA foi criada pelo decreto nº3.029, de 16 de abril de 1999, nos moldes da agência responsável pela proteção e manutenção da saúde pública nos Estados Unidos, a *Food and Drugs Administration* – FDA (Administração de Alimentos e Drogas) (CORREA *et al*, 2012).

Com base na sua função final de uso, áreas do corpo abrangidas, modo de usar e cuidados a serem observados os produtos cosméticos são classificados em duas categorias, sendo os cosméticos classificados como Grau 1 aqueles que oferecem o mínimo de risco à saúde do consumidor – loções de beleza, cremes de beleza, produtos para os olhos e perfumes – necessitando apenas de notificação junto ao órgão regulador para sua comercialização, e de Grau 2 aqueles que oferecem risco potencial à saúde com características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados, modo e restrições de uso, como produtos para o uso infantil, xampus anticaspa, esfoliantes químicos para pele, cremes dentais anticárie e antiplaca (CORREA *et al*, 2012).

Quadro 1. Legislações vigentes que regulamentam a indústria de cosméticos brasileira.
Órgãos Regulamentadores: Ministério da Saúde – MS e Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA
(Continua...)

LEGISLAÇÃO	EMENTA
Portaria 295/1998	Estabelece Critérios para Inclusão, Exclusão e Alteração de Concentração de Substâncias utilizadas em Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes.
Portaria 296/1998	Estabelece que, para efeito de Registro ou de Alteração de Registro de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, no âmbito do Mercosul, deve ser adotada, em caráter complementar à nomenclatura original das substâncias da formulação, outras nomenclaturas.
RDC 481/1999	Estabelece parâmetros para controle microbiológico de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes.

Continuação **Quadro 1.** Legislações vigentes que regulamentam a indústria de cosméticos brasileira. Órgãos Regulamentadores: Ministério da Saúde – MS e Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA

RDC 74/2000	Aprovar o “Programa de Capacitação de Inspectores em Boas Práticas de Fabricação e Controle para a Indústria de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes”.
RDC 79/2000	Estabelecer a definição e Classificação de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, e com abrangência neste contexto.
RDC 13/2003	Estabelece os dizeres de rotulagem que devem constar em produtos com indicação para hipersensibilidade dentinária.
RDC 108/2005	Aprova o Regulamento Técnico para empresas que exerçam atividade de fracionamento de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes com venda direta ao consumidor, conforme Regulamento Técnico do Anexo I.
RDC 332/2005	As empresas fabricantes e/ou importadoras de Produtos de Higiene Pessoal Cosméticos e Perfumes, instaladas no território nacional deverão implementar um Sistema de Cosmetovigilância, a partir de 31 de dezembro de 2005.
RDC 176/2006	Aprova o Regulamento Técnico “Contratação de Terceirização para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes”.
RDC 92/2008	Estabelece regras gerais para os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes de grau 1 e de grau 2, quando fabricados no Brasil e destinados exclusivamente à exportação.
RDC 36/2009	Dispõe sobre a proibição da exposição, da venda e da entrega ao consumo de formol ou de formaldeído (solução a 37%) em drogaria, farmácia, supermercado, armazém e empório, loja de conveniência e drugstore.
RDC 03/2012	Aprova o regulamento técnico “Listas de substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter exceto nas condições e com as restrições estabelecidas” e dá outras providências.
RDC 29/2012	Aprova o regulamento técnico Mercosul sobre “Lista de substâncias de ação conservante permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes” e dá outras providências.
RDC 30/2012	Aprova o regulamento técnico Mercosul sobre protetores solares em cosméticos e dá outras providências.
RDC 44/2012	Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre “Lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes” e dá outras providências.
RDC 15/2013	Aprova o Regulamento Técnico “Lista de substâncias de uso cosmético: acetato de chumbo, pirogalol, formaldeído e paraformaldeído” e dá outras providências.
RDC 19/2013	Dispõe sobre os requisitos técnicos para concessão de registro de produtos cosméticos repelentes de insetos e dá outras providências.
RDC 48/2013	Aprova o Regulamento Técnico de Boas Práticas de Fabricação para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, e dá outras providências.
RDC 07/2015	Dispõe sobre os requisitos técnicos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e dá outras providências.
RDC 15/2015	Dispõe sobre os requisitos técnicos para a concessão de registro de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes infantis e dá outras providências.
RDC 69/2016	Dispõe sobre o “regulamento técnico Mercosul sobre lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes”.
RDC 83/2016	Dispõe sobre o “Regulamento Técnico Mercosul sobre lista de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes”.
RDC 126/2016	Dispõe sobre a definição e requisitos técnicos de cosméticos relacionados ao bronzeamento da pele e estabelece advertência de rotulagem para os Ativadores/Aceleradores de Bronzeado.
RDC 131/2016	Dispõe sobre inclusão de frase de advertência na rotulagem de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes destinados aos programas governamentais vinculados ao Sistema Único de Saúde.
RDC 142/2017	Dispõe sobre a regularização de produtos de higiene pessoal descartáveis destinados ao asseio corporal, que compreendem escovas e hastes para higiene bucal, fios e fitas dentais, absorventes higiênicos descartáveis, coletores menstruais e hastes flexíveis.

Fonte: elaborado pela autora

2.2. Batom

O consumo de maquiagens é o que possui maior ênfase dentre as classes de produtos cosméticos. A palavra maquiagem, do francês *maquillage*, significa pintar o rosto. Desde a antiga Mesopotâmia o uso de maquiagens já era evidenciado em rituais e como forma de exaltação do que é belo, destacando-se o uso do *khol*, pós e tintas à base de minerais e extratos de plantas e insetos como forma de tingir o rosto, os lábios e realçar o formato do rosto (AMIRALIAN; FERNANDES, 2018; SOUZA; MACHADO, 2019; ALMEIDA; LIMA; SOARES, 2013).

O uso das maquiagens está diretamente associado ao estímulo positivo dos sentidos, impulsionando a autoestima e confiança. Estudos mostram como o uso da maquiagem como forma de compensação em época de recessão econômica – *Lipstick Effect* – induz ao prazer sensorial e psicológico, além da relação direta com o processo cognitivo relacionando o desempenho acadêmico com o nível de autoestima (PALUMBO *et al.*, 2017).

O batom é a maquiagem utilizada para conferir hidratação, cor, brilho e realce aos lábios, reconhecidamente o cosmético mais popular no mundo e que representa a maior parte do faturamento desse setor. Além da função de embelezamento, atualmente este produto é utilizado como forma de tratamento, uma vez que em sua formulação foram agregadas matérias-primas com propriedades hidratantes, nutritivas, fotoprotetoras. O seu uso se tornou popular a partir do século XVI, durante o reinado da Rainha Elizabeth I, na Inglaterra. Em 1921 foi lançado o primeiro batom embalado em tubo em Paris e em 1930 já ocorria a sua disseminação e recorde de vendas. Os batons são aplicados em contato direto com a pele, o que pode resultar na ingestão indireta dos seus componentes (AMIRALIAN; FERNANDES, 2018; ALMEIDA; LIMA; SOARES, 2013).

A formulação básica de um batom é composta por ceras, óleos vegetais, ésteres, manteigas vegetais, pigmentos, conservantes, antioxidantes e fragrância (AMIRALIAN; FERNANDES, 2018). No Quadro 2 a formulação básica de um batom é apresentada com as matérias-primas utilizadas e suas respectivas funções, porcentagem e nomenclatura INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredient*) adotada pela ANVISA para comercialização dos produtos cosméticos no Brasil. As ceras são ésteres de alta massa molecular obtidas por reações de esterificação entre ácidos graxos e álcoois lineares geralmente de cadeia longa. A ceresina é uma cera resultante da purificação da ozoquerita (hidrocarbonetos extraídos do carvão mineral) com ácido sulfúrico, seguida de lavagem e neutralização. O álcool cetosteárfílico é constituído pela mistura dos álcoois graxos alifáticos que varia de 50 a 70%

de álcool estearílico ($C_{18}H_{38}O$) e 20 a 35% de álcool cetílico ($C_{16}H_{34}O$), comumente utilizado no preparo de emulsões conferindo propriedade de espessamento e funções co-tensioativas. A lanolina é um material graxo natural, quimicamente constituída por uma mistura complexa de ésteres, extraído da lã de ovelhas. A sua utilização na produção de produtos cosméticos se deve à sua similaridade química com os lipídeos da pele humana e excelentes propriedades emolientes e hidratantes. O oleato de decila é um éter que possui propriedade emoliente e atua como coadjuvante de substâncias lipossolúveis devido ao seu poder de penetração na epiderme. Os óleos vegetais são ricos em ácidos graxos e possuem aspectos nutricionais e metabólicos. O óleo de rícino, extraído da planta *Ricinus communis*, além de suas propriedades nutritivas apresenta excelente capacidade de dispersão de pigmentos. Os conservantes antimicrobianos são utilizados a fim de evitar contaminações dos produtos por bactérias, bolores e fungos. Os conservantes antioxidantes são utilizados para inibir ou bloquear os processos oxidativos que são comuns às matérias-primas compostas por materiais orgânicos utilizados (CORREA *et al.*, 2012).

Quadro 2. Componentes da massa base para batom

Matéria-prima	INCI Name	Função	%
Cera de carnaúba	Carnaúba (Copemicia Cerífera) Wax	Agente de dureza	6,60
Cera de abelha	Cera Alba (Beeswax)	Agente de dureza	6,60
Cera de candelila	Candelila Wax	Agente de dureza	4,00
Ceresina	Ceresin	Agente de dureza	6,60
Álcool cetoestearílico	Cethearyl Alcohol	Agente de dureza	4,00
Lanolina anidra	Lanolin	Emoliente	9,30
Lanolina líquida	Mineral oil (and) Lanolin Alcohol	Emoliente	4,00
Álcool de lanolina acetilado	Acetylated Lanolin Alcohol	Emoliente	4,00
Oleato de decila	Isodecyl Oleate	Emoliente	9,30
Óleo de rícino	Castor Oil	Veículo principal	qsp 100
Propilparabeno	Propylparaben	Conservante antimicrobiano	0,05
Butilhidroxitolueno	BHT	Antioxidante	0,05

Fonte: CORREA *et al.*, 2010

Os pigmentos e corantes são substâncias químicas, orgânicas ou inorgânicas, sintéticas ou naturais, utilizadas para conferir cor ao produto acabado. Enquanto os corantes são solúveis, os pigmentos são insolúveis em solventes orgânicos e água, ficando dispersos no produto final. Os pigmentos inorgânicos são compostos por metais em pó ou óxidos de metais como ferro, titânio e cobre, e possuem opacidade e alto poder de cobertura e tingimento. Já os pigmentos

orgânicos são compostos extraídos de animais ou vegetais que possuem mais brilho e transparência (CORREA *et al.*, 2012). A RDC Nº 44 de 9 de agosto de 2012, dispõe a lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes (ANVISA, 2012).

Para produção de batom inicialmente as matérias-primas são aquecidas e misturadas separadamente em três fases, a primeira contendo os solventes, a segunda contendo os óleos e a terceira contendo as ceras e gorduras. Em seguida os solventes juntamente com os óleos são misturados aos pigmentos. A mistura passa por um moinho de rolos para moer os pigmentos e logo após é agitada por horas. Depois desse procedimento, a mistura é acrescentada à massa de cera ainda quente e homogeneizada até a obtenção de cor e consistência uniforme. Deve-se garantir que todo o ar inserido à massa devido a forma de processamento seja retirada antes da finalização do produto. Depois disso o batom fluido pode ser moldado ou armazenado para moldagem futura. Para produção de batom líquido a mistura pode ser usada imediatamente mantendo a temperatura de fusão da mistura. Em caso de armazenamento, posteriormente a massa deve ser reaquecida para o uso e a consistência de suas características deve ser verificada. A moldagem da massa de batom misturada e sem ar é realizada por máquinas de várias configurações, sendo a massa derretida distribuída no molde/tubo. Depois o batom é resfriado, submetido ao controle de qualidade, o tubo tampado é rotulado e embalado para distribuição. Esse processo pode ser realizado de forma manual ou automatizada (SCHLAGER, 1993).

2.3. Riscos do níquel a saúde humana

Os metais possuem papel importante no sistema biológico dos seres vivos, se tornando elementos essenciais e indispensáveis em concentrações em nível traço devido à sua presença na estrutura de coenzimas que participam de reações químicas necessárias à vida. Entretanto os metais podem se tornar tóxicos de acordo com a concentração, estado de oxidação e a combinação com que se apresentam (MALTEZ, 2007; FU; WANG, 2011). Como microcontaminantes ambientais os metais estão presentes em menor concentração nos corpos d'água, no solo, em sedimentos e nos alimentos. Os metais são suscetíveis de bioacumulação, que é a absorção dessas substâncias pelo organismo seja de forma direta pelo contato com meio ambiente ou indireta pela ingestão de alimentos que contem esses metais, e de biomagnificação, que ocorre quando há acúmulo progressivo desses metais na passagem dos níveis tróficos da cadeia alimentar (BARWICK; MAHER, 2003; SANTANA *et al.*, 2017). Os metais se diferem de outros poluentes uma vez que não são biodegradáveis e que seu potencial de toxicidade depende da sua forma química e concentração (MALTEZ, 2007).

A ocorrência de metais no planeta se dá de forma natural seja na forma elementar ou combinado com outros elementos na formação de rochas e depósitos minerais. A mineração é a atividade industrial responsável pela extração de minerais existentes na natureza e que são necessários a continuidade das civilizações modernas devido a sua utilização desde a fabricação de ligas metálicas empregadas na construção civil até o desenvolvimento de novas tecnologias e equipamentos eletrônicos de última geração. O termo mineração começou a ser utilizado a partir do século XVI quando se iniciaram estudos a fim de compreender as características, formas e utilização e o valor dos minerais para a sociedade evidenciando a sua alta lucratividade, porém a sua realização está presente desde os tempos da pré-história quando pedras eram utilizadas na confecção de armamento e utensílios de interesse, sendo que em 4000 a.C. a hematita já era extraída e utilizada em pinturas e rituais e, a partir de 2600 a.C. já havia a produção em massa de cobre, chumbo e prata pelos povos do mediterrâneo (SIMINERAL, 2020). Atualmente os metais são amplamente utilizados nas indústrias metalúrgicas, siderúrgica, tinta, plástico PVC, farmacêuticas, eletrônicas, cosméticos, dentre outras.

O níquel (Ni) é um metal de transição de massa atômica 58,693 e número atômico 28, situado no grupo 10 (antigo VIIB) da tabela periódica, presente em 0,009% da crosta terrestre (ZAMBELLI; UVERSKY; CIURLI, 2016). À temperatura ambiente o níquel se apresenta como um sólido de coloração branca a prateada e possui propriedades como ductibilidade, maleabilidade, condutibilidade de eletricidade e calor. Outras características do níquel são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3. Características do níquel

Níquel	
Número atômico	28
Peso atômico	58,693u
Ponto de fusão	1455°C
Ponto de ebulição	2913°C
Densidade	8,908 g/cm ⁻³ (25°C)
Dureza escala de Mohs	3,5
Sistema de cristalização	Isométrico
Estados de oxidação	0, +1, +2, +3
Configuração eletrônica	[Ar]3d ⁸ , 4s ²

Fonte: adaptado SILVA, 2017

As principais reservas de minério de níquel se encontram em depósitos de sulfeto, sendo esta a de maior importância em teor de níquel e em quantidade de depósitos existentes, lateritas

niquelíferas e veios hidrotermais. Nos depósitos de sulfeto estão presentes a pirrotita associada à pentladita e calcopirita, ocorrendo a combinação de arseniato de níquel, cobre e cobalto resultantes da ação do intemperismo e alteração hidrotermal (SILVA, 2017).

A alta resistência à corrosão e a oxidação são as principais características que conferem ao níquel sua alta empregabilidade na indústria. Segundo Silva (2017):

Atualmente, aproximadamente 65% do níquel consumido é empregado na fabricação de aço inoxidável e outros 12% em superligas de níquel. O restante 23% é repartido na produção de outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição. As principais aplicações deste metal na indústria são para fabricação de aços de resistência mecânica, nas ligas contendo: níquel/cobre, níquel/molibdênio, níquel/cromo/molibdênio/vanádio e níquel/cromo/molibdênio; ligas elétricas – ferro/níquel (circuitos magnéticos); fabricação de moedas em vários países; fabricação de material bélico; dividido é usado como catalisador para a hidrogenação de óleos vegetais; produção de aço inoxidável; baterias (níquel-cádmio) e ligas anti-corrosivas e refratárias.

O níquel está presente em compostos solúveis e insolúveis em solos, sedimento e na água, e também na maioria dos alimentos, como feijão, ervilha, conservas de legumes e frutas. Sendo assim, as principais formas de exposição humana ao metal são através da inalação, ingestão e retenção dérmica por meio do contato com materiais que possuem níquel em sua composição, como relógios, jóias, *piercings* e moedas. A exposição excessiva ao níquel pode causar dermatites de contato e hipersensibilidade, afetando a mais 20% da população mundial (destes 65 milhões de indivíduos na Europa), e em casos de inalação e ingestão pode levar a problemas graves nos rins e nos pulmões, como desconforto intestinal, fibrose pulmonar e carcinogênese. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), do inglês *International Agency for Research on Cancer*, é a agência especializada em câncer da Organização Mundial da Saúde (OMS) responsável por realizar várias pesquisas a respeito de carcinogenicidades desencadeadas por substâncias químicas e processos industriais, com foco na prevenção da doença. A IARC considerou em seus estudos nos anos de 1972, 1975, 1979, 1982, 1987 e 1989 e, por meio deles, novos dados foram considerados e incorporados em sua monografia de 2012, apontando o níquel (metálico e ligas) e compostos de níquel como um dos responsáveis pela causa de câncer de pulmão e câncer nas cavidades e seios nasais. O consumo diário necessário de níquel é estimado entre 5 e 50 µg por dia e a deficiência desse metal nunca foi observada já

que a quantidade presente nos alimentos excede esse valor. Apesar de não ter sido identificada nenhuma enzima que contenha níquel em sua estrutura, o Ni^{2+} pode substituir os íons Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} em enzimas presentes no organismo, diminuindo a eficácia de vias metabólicas. (FU; WANG, 2011; ZAMBELLI; UVERSKY; CIURLI, 2016).

Os produtos da indústria de cosméticos podem apresentar vestígios de metais como níquel, cobre, chumbo, zinco. A presença de metais nesses produtos pode provocar efeitos colaterais comprometendo a saúde do consumidor, causando irritação, sensibilização e alergias (LODYGA-CHRUSCINSKA; SYKULA; WIEDLOCHA, 2018; NKANSAH; OWUSU-AFRIYIE; OPOKU, 2018). O níquel está presente em concentrações traço em produtos cosméticos – dentre eles sombras, delineador, cremes antienvhecimento e batons – como contaminante devido a sua persistência no meio ambiente e sua presença natural em rochas, solo e água, causando sua ocorrência em pigmentos e outras matérias-primas utilizadas na indústria cosmética. A contaminação por níquel pode ocorrer pelo contato direto das matérias-primas com partes metálicas de equipamentos feitos com ligas que contém níquel no processo de produção como reatores, tubulações, eixos e peças de bombas ou em embalagens metálicas onde é comercializado o produto final. Outra forma de contaminação ocorre pela sua presença em pigmentos a base de cromo (verde) e cobalto (castanho claro e azul) devido à ocorrência natural do níquel associada com esses metais. O estudo de caso realizado por Elfatoiki e colaboradores (2019) apontou o sulfato de níquel presente no batom como o responsável por causar queilite de contato alérgica em uma paciente de 21 anos. A presença do níquel em cosméticos é permitida em quantidades muito baixas, considerado como impureza, porém não há informações sobre a quantidade desse metal para tal consideração, propondo a literatura que a concentração do metal esteja abaixo de 5 ppm de acordo com as Boas Práticas de Fabricação (BPF), e abaixo de 1 ppm para minimizar o risco de sensibilização em situações particularmente sensíveis (CORAZZA *et al.*, 2009; BOCCA *et al.* 2014; LODYGA-CHRUSCINSKA; SYKULA; WIEDLOCHA, 2018; BELURKAR; YADAWA, 2017). Na Tabela 1 é apresentado um levantamento feito por Bocca e colaboradores (2014) sobre a quantificação de níquel em produtos cosméticos.

Tabela 1. Níveis de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em produtos cosméticos.
(continua...)

Cosmético	Produtor	Amostras	Concentração	Tratamento	Técnica
Delineador	nr	nr	4,4-14,5	Via úmida	FAAS
Lápis de olho	Itália	1	0,028	Via úmida	Z-ETA-AAS
	nr	nr	4,9-21,5	Via úmida	FAAS
Sombra	China, Itália, EUA	20	0,0218-4,148	MW	Q-ICP-MS
	nr	88	0,5-49,7	Via úmida	Z-ETA-AAS
	China, Itália	14	7,9-344	MW	Z-ETA-AAS
	China	20	77,2-359,4	Via úmida	FAAS
	nr	29	1,4-320	MW	Z-ETA-AAS
	nr	11	<1,5-71	Nr	AAS
Pintura Facial	China, Espanha, Reino Unido, EUA	10	2,1-5,9	Via úmida	ICP-OES
Condicionador de cabelo	nr	1	0,012	MW	ETA-AAS/ ICP-MS/ICP-OES
Creme de cabelo	nr	48	1,3-72	MW	FAAS
Gel de cabelo	nr	1	<0,009	MW	ETA-AAS/ ICP-MS/ICP-OES
Henna	nr	15	<2,5-3,96	Extração	FAAS
Bálsamo labial	nr	1	<0,1	MW	Z-ETA-AAS
Brilho labial	nr	15	<0,1	MW	Z-ETA-AAS
	nr	24	0,013-9,73	Via úmida	ICP-OES
Lápis labial	Alemanha	1	1,8	Nr	ICP-MS
	nr	1	1,41	MW	Z-ETA-AAS
Batom	nr	nr	7,0-22,8	Via úmida	FAAS
	nr	5	<0,1-2,35	MW	Z-ETA-AAS
	nr	8	<0,012-3,61	Via úmida	ICP-OES
	Canadá, China, França, Itália, Reino Unido, EUA	28	0,12-4,24	Via úmida	Z-ETA-AAS
Esmalte para unhas	nr	1	<1	MW	Z-ETA-AAS
Xampu	nr	2	4,8;12	MW	ETA-AAS/ ICP-MS/ICP-OES
Hidratante corporal para banho leite	nr	1	0,025	MW	ETA-AAS/ ICP-MS/ICP-OES
Óleo corporal para banho	nr	1	0,01	MW	ETA-AAS/ ICP-MS/ICP-OES
Creme corporal	França, Itália, Suíça, EUA	11	0,0175-0,153	MW	SF-ICP-MS
	nr	15	1,82-7,35	Via úmida	FAAS

Continuação **Tabela 1.** Níveis de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em produtos cosméticos.

Cosmético	Produtor	Amostras	Concentração	Tratamento	Técnica
Vários					
Base / corretivo / pó / blushes ou bronzes / rímel / delineador / sombra para os olhos / batom ou brilho	Canadá, Europa, Coréia, EUA	49	0,3-230	MW	ICP-OES/ICP- MS
Brilho labial / batom / creme para a pele	nr	50	0,032-0,105	Via úmida	AAS

Fonte: adaptado BOCCA *et al.*, 2014

nr = não relatado.

MW = micro-ondas.

SF-ICP-MS = Espectrômetros de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado de Setor de Campo

FAAS = Espectrometria de Absorção Atômica por Chama.

Z-ETA-AAS = Espectrometria de Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica Zeeman .

Q-ICP-MS = Espectrometria de Massa de Plasma Indutivamente Acoplada a Quadrupolo .

ICP-OES = Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

ETA-AAS = Espectrometria de Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica.

ICP-MS = Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

AAS = Espectrometria de Absorção Atômica.

Se tratando de batons há uma preocupação particular devido ao seu potencial de exposição por ingestão oral direta. Estima-se que uma mulher ingere inadvertidamente 1,8 kg de batom durante a vida ao passar a língua nos lábios e quando come e/ou bebe enquanto está usando batom, o que leva a ingestão de seus componentes e impurezas. Sendo assim se torna importante a realização do monitoramento da concentração de impurezas como metais tóxicos e do níquel, considerado principal causador de sensibilização e dermatite de contato. No Brasil, assim como no exterior, não existe legislação específica para resíduos de níquel presentes em maquiagens no produto acabado (AL-SALEH; AL-ENAZI, 2011; SOARES; NASCENTES, 2013; BOCCA *et al.* 2014;). A RDC nº 44, de 9 de agosto de 2012, estabelece a concentração de 100 ppm para o limite de impurezas máximas de metais permitidas para os corantes orgânicos artificiais, com exceção para bário, arsênio e chumbo que possuem limite de concentração próprio (ANVISA, 2012).

Várias técnicas analíticas têm sido utilizadas para quantificação de metais em produtos cosméticos como Espectrometria de Absorção Atômica – AAS (NKANSAH; OWUSU-AFRIYIE; OPOKU, 2018), Espectrometria de Absorção Atômica por Chama – FAAS (LODYGA-CHRUSCINSKA; SYKULA; WIEDLOCHA, 2018; NNOROM *et al.*, 2005) e Espectrometria de Absorção Atômica Empregando Forno De Grafite – GF AAS (SOARES; NASCENTES, 2013; CORAZZA *et al.*, 2009; MIRANDA, 2018; JARDIM, 2019). O preparo

de amostra dessas metodologias pode ser realizado por via úmida, envolvendo a digestão ácida com HNO_3 , digestão assistida por micro-ondas, amostragem em suspensão e/ou solubilização alcalina. A técnica GF AAS é uma boa alternativa para determinação de elementos traços como níquel em amostras de batons devido a sua alta sensibilidade e tolerância a matrizes complexas, tendo limites de detecção na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (DAMIN *et al.*, 2009; SOARES; NASCENTES, 2013) sendo, portanto, adequada para analisar metais nesta matriz.

2.4. Espectrometria de Absorção Atômica

A necessidade pela realização de análises a fim de identificar as características de uma amostra promoveu um avanço gradativo das técnicas analítica, ainda mais expressivo nas últimas décadas. A química analítica é a área da química responsável pelo estudo que reúne um conjunto de técnicas úteis para realização de análises que podem ser qualitativas, revelando a composição química de uma amostra, e ou quantitativas, indicando a quantidade dos componentes analisados. Os elementos de interesse presentes em uma amostra a serem identificados são chamados de analitos. Devido a sua natureza interdisciplinar, as análises químicas são empregadas em várias áreas da ciência e medicina como bioquímica, biologia, geologia, física, entre outras, tornando-as essenciais em laboratórios médicos, industriais e acadêmicos (VOGEL *et al.*, 2002; SKOOG *et al.*, 2006).

Inicialmente as análises eram realizadas após a separação dos constituintes da amostra empregando precipitação, destilação e extração, seguida do tratamento com reagentes químicos. Os métodos convencionais da analítica clássica baseiam-se na utilização de técnicas gravimétricas e volumétricas que se fundamentam na medida de massa e volume do analito, respectivamente, por meio da formação de precipitados estáveis, reações de neutralização, complexação e oxirredução (SKOOG *et al.*, 2006).

Com a evolução dos equipamentos, as técnicas analíticas instrumentais começaram a surgir a partir do século XX em substituição às técnicas convencionais. Essas técnicas utilizam propriedades físicas da matéria, entre elas a condutividade, interação com a radiação eletromagnética e condutividade térmica, para estabelecer uma relação direta e proporcional entre um sinal analítico e a quantidade numérica que este apresenta em uma porção de amostra. Os métodos instrumentais podem ser divididos em cromatográficos, que são métodos de separação de componentes presentes na amostra, eletroanalíticos, que são baseados nas propriedades elétricas do analito e espectrométricos baseados em atividades óticas do analito. As técnicas analíticas instrumentais são amplamente empregadas em análises de desenvolvimento e controle de qualidade de um produto, em análises forenses e ambientais, e

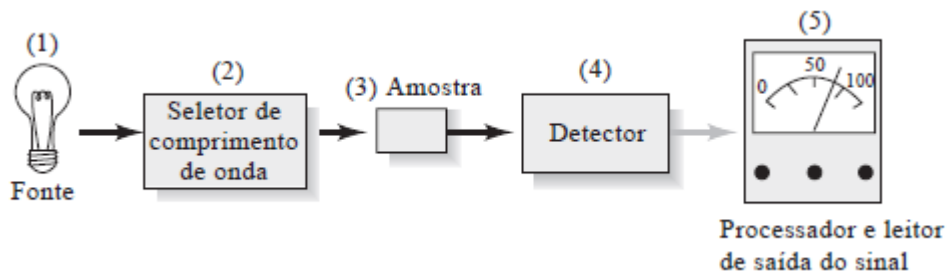
apresentam como principais vantagens sobre a metodologia clássica a redução do tempo de análise e a utilização de menor quantidade de amostra, possibilitando o aumento de repetições dos ensaios a serem realizados. Outra vantagem apresentada é a redução do uso de reagentes podendo até promover a eliminação do uso de reagentes nocivos, aumentando a segurança do analista e reduzindo os resíduos a serem tratados posteriormente à realização dos ensaios (VOGEL *et al.*, 2002; CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Sendo os métodos instrumentais bem específicos, a escolha da metodologia a ser utilizada deve considerar vários parâmetros como o analito, a matriz analítica em que o analito está inserido, o custo e o tempo necessários por análise realizada, a existência de metodologias previamente desenvolvidas para esse analito, possíveis interferências que a matriz pode promover, além dos seguintes fatores: exatidão, precisão, robustez, limite de detecção e quantificação, sensibilidade e seletividade do método. A exatidão está relacionada a concordância que há entre o resultado da medição e o dito valor verdadeiro estabelecido da grandeza. A precisão considera a variação entre os resultados de várias medições de uma mesma amostra. A robustez avalia a eficácia de um método em manter os resultados sem diferenças estatísticas significativas quando realizado com variadas condições de análise como equipamentos, dias e horários da realização dos ensaios. O limite de detecção é a menor concentração que possibilita a emissão de um sinal analítico enquanto o limite de quantificação é a menor concentração de analito possível de ser quantificada com confiança analítica. A sensibilidade do método é a capacidade de diferenciar com determinado nível de confiança duas concentrações próximas do analito. A seletividade, também chamada de especificidade, avalia a capacidade de distinção entre o analito e os demais componentes da amostra (MAY, 2006; INMETRO, 2016; MAGNUSSON; ORNEMARK, 2014).

Os métodos espectrométricos são amplamente utilizados para análise qualitativa e quantitativa de metais destacando-se entre eles a Espectrometria de Absorção Atômica. Segundo WELZ e SPERLING (1998) os métodos espectrométricos fundamentam-se na interação entre a radiação eletromagnética e os átomos ou as moléculas do analito, ou ainda a produção de radiação pelo analito. A interação entre a radiação eletromagnética e o analito pode se dar por meio da absorção, emissão ou espalhamento da radiação incidida sobre ele. Quando a interação ocorre entre a radiação e átomos ou íons, esta é dita Espectrometria Atômica. Ao interagir com o analito, a radiação transmite a ele a energia necessária para que ocorra a transição do elétron do estado fundamental (de menor energia) para o estado excitado (de maior energia) e, posteriormente, ao voltar para o estado fundamental, o átomo emite a quantidade de

radiação absorvida, geralmente com comprimentos de onda no espectro visível. Na técnica de absorção, os átomos são identificados e quantificados pela energia que absorvem ao fazer a transição eletrônica enquanto na técnica de emissão é quantificada a energia emitida após o átomo voltar ao estado fundamental, ambas em um determinado comprimento de onda. Para realizar uma análise espectrométrica de absorção é necessário que haja uma fonte de energia eletromagnética radiante, um seletor de comprimento de onda que limite a região a ser medida, um recipiente para a amostra, um detector para a radiação após a interação com a mostra que irá posteriormente convertê-la em sinal elétrico e uma unidade de processamento deste sinal, como mostrado na Figura 1.

Figura 1. Componentes de vários tipos de instrumentos para a espectrometria óptica: arranjo para as medidas de absorbância.

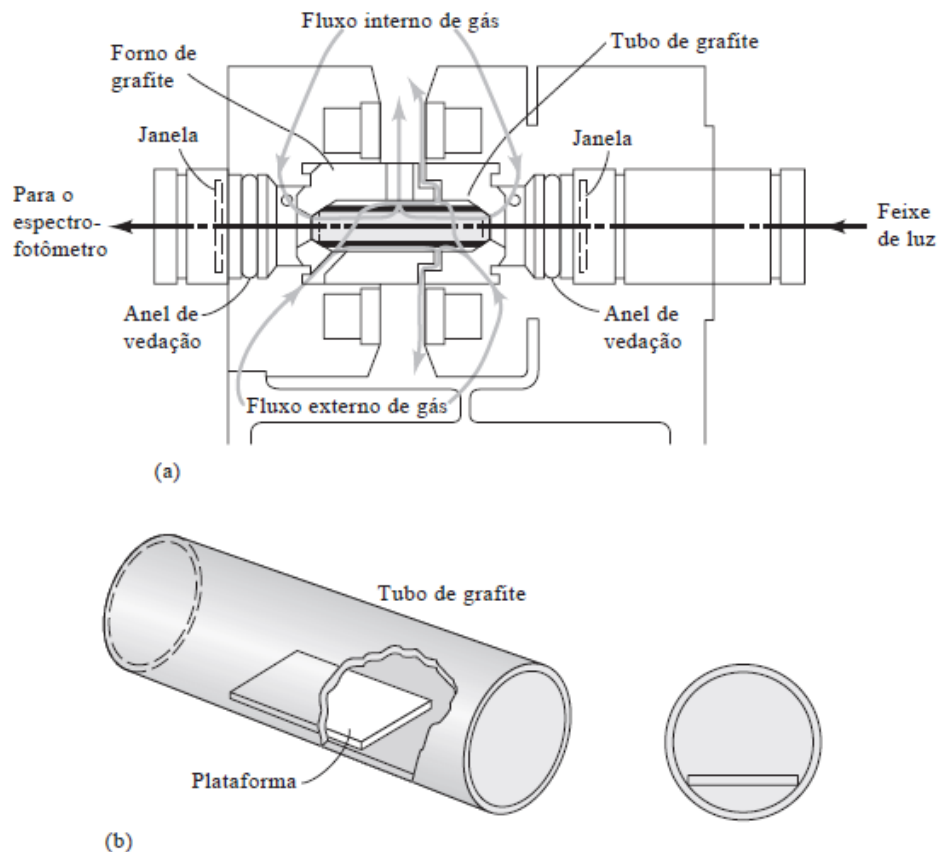


Fonte: adaptado Skoog *et al.*, 2006

Para SKOOG e colaboradores (2006) a etapa de atomização é a mais importante das técnicas de espectrometria atômica, pois a sua reprodutibilidade está diretamente associada à sensibilidade, precisão e exatidão desta técnica instrumental de determinação. Nela a amostra líquida é nebulizada e vaporizada promovendo a formação de moléculas que em seguida serão dissociadas em átomos ou íons livres. Há duas formas principais de atomização. Na atomização por chama a amostra é pulverizada e os íons de metais são reduzidos quando atomizados. A atomização eletrotérmica, presente na Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (GF AAS), ocorre em um forno tubular aquecido eletricamente e se processa em três etapas: secagem, pirólise e atomização. Na etapa de secagem ocorre a eliminação do solvente em torno de 110°C. A etapa de pirólise ocorre entre 300 e 1.200°C promovendo a eliminação da matriz da amostra por meio da calcinação da matéria orgânica. Na atomização a temperatura pode atingir rapidamente até 3.000°C fazendo com que o analito seja convertido em átomos ou íons em fase gasosa. Esse processo ocorre em um tubo circular de grafite de aproximadamente dois centímetros de comprimento e meio centímetro de diâmetro interno com orifício central onde uma micropipeta ou amostrador automático injeta a amostra. No seu interior possui uma plataforma também feita

de grafite onde a amostra será inserida para a realização da análise, chamada de plataforma de *L'vov* como mostrado na Figura 2. O tubo possui suas extremidades abertas permitindo a passagem de um gás inerte que irá arrastar e eliminar impurezas antes e após a leitura do sinal de absorbância (AGILENT TECHNOLOGIES, 2012; SOARES, 2012; BORGES, 2016).

Figura 2. (a) Corte longitudinal de um atomizador de forno de grafite. (b) A plataforma de *L'vov* e sua posição no forno de grafite.



Fonte: SKOOG *et al.*, 2006.

Para melhorar o desempenho da técnica de GF AAS são utilizados modificadores de matriz, espécies químicas que são adicionadas à amostra e que podem interagir com a matriz, tornando-a mais volátil, ou com o analito estabilizando-o, a fim de aumentar e tornar o sinal analítico mais simétrico. Os modificadores podem ser permanentes, sendo fixados ao tubo de grafite ou podem estar presentes em solução a ser injetada juntamente com a amostra no tubo de grafite (HARRIS, 2008; SOARES, 2012; BORGES, 2016; VOLYNSKII, 2003). Alguns modificadores químicos comumente utilizados na técnica GF AAS são irídio (Ir), nióbio (Nb), paládio (Pd), rutênio (Rh), tálio (Tl), zircônio (Zr), e o chamado modificador universal (mistura de nitratos de paládio e magnésio). O modificador de tungstênio (W) foi empregado em análise de cromo (Cr) em soro humano (FABRINO *et al.*, 2015), análise de cádmio (Cd) em mandioca (OLIVEIRA *et al.*, 2013), análise de cobre (Cu) e chumbo (Pb) em álcool combustível

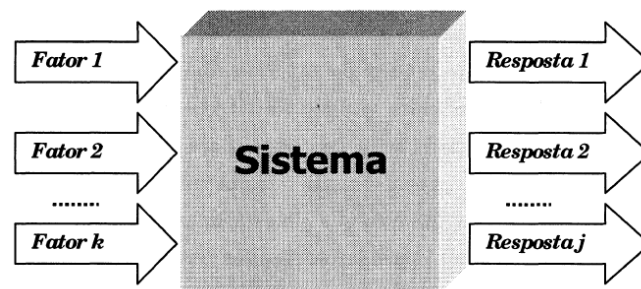
(SANTOS *et al.*, 2012) e co-injetado com irídio na análise de antimônio (Sb) em sedimentos (DOBROWOLSKI *et al.*, 2011).

2.5. Otimização das condições operacionais

A obtenção de um resultado confiável em uma análise requer a realização de uma grande quantidade de ensaios. Quando associado a um grande número de amostras, a análise torna-se extensa envolvendo o gasto demasiado de tempo e reagentes elevando assim os custos da análise e a quantidade de resíduos gerada. Para minimizar esses problemas, pode-se realizar a otimização das condições experimentais por meio de um planejamento experimental, no qual é feito um estudo a fim de identificar as variáveis que interferem significativamente no resultado e sua condição ótima de trabalho, sendo esse estudo específico de acordo com o objetivo da análise. Em sistemas químicos os resultados podem ser diretamente afetados pelas variáveis envolvidas na realização dos experimentos como temperatura, concentração de reagentes, tempo de reação, umidade, área superficial, velocidade de agitação, entre outras (MAY, 2006; NOVAES *et al.*, 2017). As condições de determinação de um analito em uma dada matriz empregando GF AAS nem sempre está pré-definida uma vez que a técnica envolve dificuldades particulares, tornando-se uma tarefa demorada e trabalhosa (GARREC *et al.*, 1998; AMORIM, 2010).

BARROS NETO e colaboradores (2010) definem resposta como variáveis de interesse que saem de um sistema e que são afetadas pelas modificações provocadas pela manipulação dos fatores, como apresentado na Figura 3, podendo ser qualitativas ou quantitativas.

Figura 3. Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).



Fonte: BARROS NETO *et al.*, 2010.

A otimização de um sistema pode ocorrer de forma univariada ou multivariada. Na otimização univariada são realizados ensaios em que um dos fatores é variado enquanto os demais são fixados, sendo a condição ótima de trabalho desse fator estabelecida por aquela que leva à obtenção da maior resposta. Em seguida, a condição ótima do fator estabelecida é fixada e outro fator é variado para identificação da melhor resposta. Esse procedimento é repetido para

todas as variáveis até que a condição ótima de todas elas seja estabelecida. Já na otimização multivariada todos os fatores são variados ao mesmo tempo e as respostas são analisadas por meio de um tratamento estatístico dos dados obtidos com auxílio de *softwares*. A vantagem da análise multivariada em relação à univariada é a redução do número de ensaios necessários. Outra vantagem é que a otimização multivariada permite a identificação da interação entre os fatores do sistema, uma vez que em sistemas químicos as variáveis interagem entre si promovendo efeitos sinérgicos ou antagônicos (BARROS NETO, 2010; BORGES, 2016). Além disso, quando se trata de fatores quantitativos, a equação obtida por meio da otimização multivariada permite a identificação de um valor fracionado como uma condição ótima experimental ao contrário da otimização univariada que só permite a avaliação de valores discretos.

O planejamento experimental ocorre em etapas. Inicialmente são identificados os fatores que possuem maior significância sobre a resposta, seja por conhecimentos empíricos ou por meio da triagem das variáveis. A triagem de variáveis também é realizada quando não se sabe muito sobre a influência dos fatores em relação à resposta ou quando se tem muitos fatores que podem ser variados, permitindo a identificação dos fatores significativos e que irão passar para próxima etapa da otimização, o planejamento fatorial (NOVAES *et al.*, 2017; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

No planejamento fatorial, os fatores são variados em níveis e os ensaios são realizados empregando a combinação da variação entre eles. A lista de combinações é chamada de matriz de planejamento. A notação para o planejamento fatorial, dada por n^k , representa um planejamento com n fatores variados em k níveis. Sendo assim, em um planejamento com dois fatores (concentração e temperatura) variando em três níveis (realizado em condições com três valores diferentes para a temperatura e para a concentração) – planejamento fatorial 2^3 – é necessária a realização mínima de oito ensaios para elaboração de um planejamento completo. Quando envolvem fatores quantitativos a variação dos níveis deve ser feita de forma simétrica onde é estabelecido um valor central, também chamado de ponto central (0), a partir do qual são somados e subtraídos valores iguais estabelecendo-se o nível alto (+) e baixo (-), respectivamente, do planejamento. Com base na matriz de planejamento e nas respostas dos ensaios é possível calcular o valor do efeito principal do fator e da interação entre os fatores, que é representado pelo sinal resultante da combinação dos sinais dos fatores principais, e identificar se esses efeitos atuam de forma positiva (diretamente proporcional) ou negativa (inversamente proporcional) sobre o valor da resposta analisada. Programas computacionais

também são utilizados a fim de facilitar a interpretação dos resultados por meio de ferramentas gráficas como o Gráfico de Pareto, que apresenta em módulo a ordem crescente dos efeitos significativos com base na variância e no erro das respostas, e a superfície de resposta que é um modelo matemático que emprega funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema e que permite a modelagem e deslocamento do sistema estudado até a condição ótima experimental. A próxima etapa é o planejamento composto central (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; BARROS NETO, 2010; BORGES, 2016).

O Planejamento Composto Central, do inglês *Central Composite Design* (CCD), envolve a obtenção de um modelo matemático tridimensional representado por uma equação polinomial que apresenta a região máxima de resposta das condições experimentais analisadas. Para isso realizam-se novos ensaios com um número maior de níveis envolvendo a região de condição ótima apresentada pelo planejamento fatorial. A derivada parcial da equação obtida igualada a zero apresenta o ponto de mínimo, máximo ou sela do sistema. O planejamento experimental é finalizado com a obtenção de uma superfície que apresente o ponto de mínimo ou máximo de acordo com o resultado desejado. Caso a superfície não apresente o ponto mínimo ou máximo são realizados deslocamentos para condições mais favoráveis e um novo planejamento é elaborado (BARROS NETO, 2010).

Na técnica GF AAS os fatores principais a serem otimizados são: o modificador químico, a temperatura de pirólise (TP) e a temperatura de atomização (TA). Outros fatores podem ser analisados como o tempo de aquecimento das etapas de secagem, pirólise e atomização. As respostas que saem do sistema são o sinal analítico da absorbância e o sinal de fundo (*background*) do equipamento (BORGES, 2016). Na otimização univariada da técnica são obtidas as curvas de atomização e pirólise, variando-se primeiramente apenas a temperatura de pirólise para sua definição de temperatura ótima, seguida da variação da temperatura de atomização, mantendo-se uma diferença de 500°C entre as duas temperaturas. Na metodologia multivariada escolhem-se os fatores a serem analisados, geralmente modificador químico e temperaturas de pirólise e atomização, e os níveis a serem variados para realização de um planejamento fatorial e construção da superfície de resposta. Em alguns casos é previamente realizada a triagem das variáveis envolvidas na metodologia de preparo da amostra e dos modificadores químicos.

Lobo e colaboradores (2009) realizaram a comparação dos métodos univariado e multivariado usando planejamento fatorial 2^4 na otimização de condições experimentais para determinação de Cu, Pb, Ni e Cd em biodiesel pela técnica GF AAS. Nesse estudo foram

investigados em dois níveis: o procedimento de preparo da amostra (microemulsão e digestão via úmida em um sistema de micro-ondas), o modificador químico (Pd + Mg e W), a temperatura de pirólise e a temperatura de atomização (temperaturas do nível mais baixo estabelecidas em 100°C abaixo dos valores recomendados pelo fabricante e temperaturas do nível mais alto foram definidas em 100°C acima dos valores recomendados pelo fabricante). O estudo mostrou que os experimentos multivariados contribuíram para redução do número de ensaios, permitindo melhor interpretação dos dados, menor custo e maior velocidade e eficiência da metodologia analítica desenvolvida.

A otimização multivariada também foi utilizada por Garrec e colaboradores (1998) com o objetivo de otimizar simultaneamente os seguintes fatores experimentais: volume injetado, temperatura de pirólise, tempo de duração da pirólise, temperatura de atomização e fluxo de gás. Nesse estudo a natureza e a concentração do modificador foram escolhidas de acordo com estudos realizados anteriormente em outras metodologias. A metodologia foi testada na quantificação de Cd, Mn e Cu em água do mar. O estudo permitiu investigar a influência dos fatores no ruído e a avaliação da interação entre eles, destacando as vantagens do planejamento experimental.

Amorim e colaboradores (2011) desenvolveram um método rápido e eficiente para determinar o molibdênio (Mo) no leite e outros alimentos infantis por GF AAS utilizando amostragem em suspensão. Nesse estudo, empregando planejamento fatorial, foram otimizados os fatores: temperatura de atomização (2700°C), temperatura de pirólise (2000°C), tempo de pirólise (20s) e modificador químico (europio como modificador químico mais nióbio como modificador permanente). O estudo apontou a otimização multivariada como uma ferramenta adequada para a obtenção das condições ideais que permitiram a eliminação dos efeitos de matriz, sendo a metodologia mais rápida em relação à metodologia que utiliza digestão ácida, minimizando tempo, custo e contaminação das amostras.

Miranda (2018) realizou a otimização e validação de um método de quantificação de chumbo por GF AAS em amostras de sombras e batons. Após a digestão das amostras com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, foram otimizadas as condições modificador químico (Zr), temperatura de pirólise (700°C) e temperatura de atomização (1600°C) para a quantificação do metal. As condições otimizadas foram apontadas como responsáveis pela obtenção de maior eficiência na análise.

Assim, percebe-se a necessidade do desenvolvimento de uma metodologia para quantificação de níquel em amostras de batom, a fim de avaliar as condições experimentais

ideais avaliando os fatores modificador químico e temperaturas de atomização e pirólise, com a finalidade da obtenção do melhor sinal analítico, minimizando o sinal de fundo e as interferências provocadas pela matriz.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir é descrita a metodologia para determinação de níquel, partindo da otimização do programa do forno de grafite seguido da validação da metodologia. O preparo das amostras foi realizado de acordo com a metodologia empregada por Jardim (2019).

3.1. Instrumentação

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica Varian AA240Z equipado com um forno de grafite Varian GTA 120 e um amostrador automático Varian PSD 120 em todas as medidas de absorbância de Ni. Gás argônio foi utilizado (Air Products Brasil Ltda.) como gás de purga. Foram utilizados tubos revestidos com grafite pirolítico. Para análise do níquel foram utilizadas as condições recomendadas pelo fabricante apresentadas no Quadro 4 a seguir.

Quadro 4. Condições operacionais para determinação de Níquel no GF AAS

Parâmetros Instrumentais	
Lâmpada	Cátodo oco multielementar
Marca da lâmpada	Varian
Comprimento de onda λ (nm)	232
Banda Espectral (nm)	0,2
Corrente (mA)	4

Fonte: elaborado pela autora

3.2. Reagentes, materiais e amostras

Água ultrapura (resistividade de 18,2 M Ω cm) foi gerada com um sistema de purificação Direct-Q (Alpax, Diadema, SP, BR) imediatamente antes do uso para a preparação de todas as soluções.

Vidrarias, copos do amostrador automático e materiais utilizados foram descontaminados com HNO₃ 50% v v⁻¹ em um banho de ultrassom (marca: QUIMIS®, modelo: Q335D), lavados três vezes com água ultrapura e secos à temperatura ambiente antes do uso. Uma solução de lavagem com amostrador automático contendo Triton X-114 a 0,02 % v v⁻¹ (Sigma-Aldrich) e HNO₃ 0,1% v v⁻¹ (Specsol) foi usada para evitar a adsorção do analito na superfície do recipiente e entupimento da ponta do amostrador capilar. A solução intermediária de níquel (30 mg L⁻¹) foi preparada a partir de uma solução estoque de níquel (1000 mg L⁻¹) da marca Specsol.

As amostras de batons analisadas neste trabalho foram compradas no comércio local da cidade Belo Horizonte e também obtidas por meio de doações. O preparo das amostras foi realizado em triplicata por meio de uma digestão ácida em bloco digestor empregando tubo fechado. Sendo assim, aproximadamente 100 mg de amostra foram medidos diretamente nos tubos digestores com tampa rosqueada, utilizando balança analítica (Ohaus). Posteriormente foram adicionados 3,0 mL de ácido nítrico PA (Vetec), previamente destilado em sistema de destilação Milestone, e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio PA (Synth). Os tubos foram fechados e transferidos para o bloco digestor (Quimis) sendo mantidos à 110°C por 1 hora. Posteriormente as amostras foram retiradas do bloco digestor e resfriadas a temperatura ambiente, seguido da adição de 3,0 mL de ácido nítrico PA purificado e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio PA. Em seguida os tubos foram mantidos no bloco digestor a 110°C por mais 1 hora. Após finalizar a digestão, aguardou-se até que os tubos digestores resfriassem à temperatura ambiente e, então, o volume foi transferido para tubos de centrífuga com capacidade para 15 mL. Água ultrapura foi adicionada para completar o volume de 10,0 mL no tubo de centrífuga. Foram realizados brancos deste procedimento de digestão ácida de acordo com a metodologia descrita por Jardim (2019).

3.3. Otimização das condições analíticas para determinação de níquel em batom empregando técnica GF AAS

A otimização do método foi realizada a fim de identificar as melhores condições do equipamento para quantificação do metal. Foram definidos três fatores para avaliação durante a etapa de triagem de modificadores: o modificador químico (MQ), a temperatura de pirólise (TP) e a temperatura de atomização (TA). Foi preparado um *pool* de diferentes amostras (cores, marcas, amostras válidas e vencidas) para a obtenção de uma amostra composta para realização das leituras de absorvância nas etapas de triagem de modificadores, planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta com arranjo composto central. Os dados obtidos durante o planejamento fatorial e a metodologia de superfície de resposta foram tratados no programa STATISTICA versão 12.0 e utilizados na construção dos gráficos de Pareto, das superfícies de resposta e dos gráficos de contorno para a avaliação das melhores temperaturas de pirólise e atomização para a análise das amostras, de acordo com os sinais de absorvância obtidos.

3.3.1. Triagem de modificadores

Os modificadores químicos avaliados foram irídio permanente (Ir), paládio permanente (Pd), ródio permanente (Rh), rutênio permanente (Ru), zircônio permanente (Zr), sem

modificador químico e sem modificador com a co-injeção com $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 10000 mg L^{-1} em solução (Perkin Elmer), a fim de verificar qual condição promoveria os maiores sinais de absorvância e menores sinais de fundo. As leituras foram realizadas utilizando a rampa de temperatura recomendada pelo fabricante, onde as etapas 4, 5 e 6 se referem à pirólise e as etapas 7, 8, 9 à atomização. O programa de forno recomendado pelo fabricante para análise do níquel está apresentado no Quadro 5.

Quadro 5. Programa de forno recomendado pelo fabricante para determinação de Ni em GF AAS

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo de gás inerte (L min^{-1})	Tipo de Gás	Ler
1	85	5	3,0	Normal	Não
2	95	40	3,0	Normal	Não
3	120	10	3,0	Normal	Não
4	800	5	3,0	Normal	Não
5	800	1	3,0	Normal	Não
6	800	2	0	Normal	Não
7	2400	1,1	0	Normal	Sim
8	2400	2	0	Normal	Sim
9	2400	2	3,0	Normal	Não

Fonte: AGILENT TECHNOLOGIES, 2012

Os três modificadores que apresentaram os melhores resultados de absorvância e sinal de fundo (Rh, Ru e Zr) foram selecionados e utilizados na etapa de planejamento fatorial.

3.3.2. Planejamento fatorial

Foi elaborado um planejamento fatorial completo 2^3 para a otimização do MQ, TA e TP, representado a seguir pela Tabela 2, avaliando-se então os fatores em dois níveis, nível alto (+1) e nível baixo (-1), com replicata no ponto central (0) para se estimar a incerteza associada ao planejamento. Como três modificadores foram identificados com bons resultados na etapa anterior, inicialmente foram realizados os experimentos da matriz de planejamento com o modificador Zr no nível alto e Ru no nível baixo (ensaios 1 a 12), em seguida foram repetidos os ensaios do nível baixo com o modificador Rh (ensaios 13 a 18), totalizando 18 ensaios. Como o fator MQ é qualitativo e não possui ponto central, foi necessária a realização de duplicatas do ponto central no nível alto e do nível baixo do fator. Foram definidos, respectivamente, níveis alto e baixo para as temperaturas de pirólise (1000°C e 600°C) e atomização (2700°C, 2100°C) para análise de Ni com base no ponto central representado pelas condições recomendadas pelo fabricante. Os ensaios apresentados na Tabela 2 foram realizados em ordem aleatória.

Tabela 2. Ensaios da etapa do planejamento fatorial

Ensaio	Temperatura de pirólise (°C)	Temperatura de atomização (°C)	Modificador
1	-1 (600)	-1 (2100)	-1 (Ru)
2	-1 (600)	-1 (2100)	+1 (Zr)
3	-1 (600)	+1 (2700)	-1 (Ru)
4	-1 (600)	+1 (2700)	+1 (Zr)
5	+1 (1000)	-1 (2100)	-1 (Ru)
6	+1 (1000)	-1 (2100)	+1 (Zr)
7	+1 (1000)	+1 (2700)	-1 (Ru)
8	+1 (1000)	+1 (2700)	+1 (Zr)
9	0 (800)	0 (2400)	-1 (Ru)
10	0 (800)	0 (2400)	-1 (Ru)
11	0 (800)	0 (2400)	+1 (Zr)
12	0 (800)	0 (2400)	+1 (Zr)
13	-1 (600)	-1 (2100)	-1 (Rh)
14	-1 (600)	+1 (2700)	-1 (Rh)
15	+1 (1000)	-1 (2100)	-1 (Rh)
16	+1 (1000)	+1 (2700)	-1 (Rh)
17	0 (800)	0 (2400)	-1 (Rh)
18	0 (800)	0 (2400)	-1 (Rh)

Fonte: adaptado BARROS NETO *et al*, 2010

De acordo com as condições que geraram os maiores sinais de absorvância no planejamento 2³, foram escolhidas as melhores faixas de temperatura de pirólise e de atomização para as amostras e o MQ Zr, para elaboração da metodologia de superfície de resposta CCD.

3.3.3. Metodologia de superfície de resposta com arranjo composto central

Com base nas melhores respostas obtidas no planejamento fatorial foram acrescentados dois níveis (-1,41 e +1,41) e realizados 11 ensaios para avaliação da temperatura de pirólise e atomização. Os ensaios no ponto central foram realizados em triplicata. A ordem dos ensaios foi aleatória. Entretanto a derivada parcial da equação obtida representava um ponto de sela, surgindo a necessidade de uma otimização univariada da TA, uma vez que a TP não apresentou efeito significativo sobre a resposta.

3.3.4. Otimização univariada da temperatura de atomização.

Com a temperatura de pirólise fixada em 800°C e utilizando Zr permanente como MQ, foram realizados 13 ensaios para a otimização da TA, variando-se de 100°C em 100°C, na faixa

de 1800°C a 3000°C, sendo escolhida para análise das amostras a temperatura que gerou melhor sinal de absorbância e baixo sinal de fundo.

3.4. Validação do método

Os parâmetros de validação estudados foram linearidade, sensibilidade, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação de acordo com o descrito pelo INMETRO (2016). Foi utilizado para validação o programa do forno de grafite otimizado. Estavam previstas, mas não foram executadas, as avaliações dos parâmetros seletividade, exatidão e precisão (nos níveis de repetitividade e precisão intermediária) seguida da leitura das amostras. Porém, em decorrência da declaração de pandemia pela Organização Mundial de Saúde em razão da propagação do novo coronavírus (COVID-19), a Direção Geral do CEFET-MG suspendeu as atividades presenciais impossibilitando a realização dos experimentos no laboratório utilizado.

3.4.1. Linearidade

Para este ensaio, foi preparada uma solução padrão de níquel de 100 µg L⁻¹ a partir de uma solução estoque de níquel (1000 mg L⁻¹) da marca Specsol. O equipamento de GF AAS diluiu a solução de 100 µg L⁻¹ inserida no amostrador para a elaboração da curva de calibração, realizando a leitura de 11 pontos: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 µg L⁻¹. Foi realizada a seleção da faixa linear com base no ajuste dos dados ao modelo linear, sendo avaliado pelo valor do coeficiente de correlação “r”.

3.4.2. Sensibilidade

A sensibilidade foi determinada simultaneamente ao teste de linearidade, sendo expressa pela inclinação da curva de regressão linear de calibração (INMETRO, 2016).

3.4.3. Limite de detecção e de quantificação

O limite de detecção foi estimado pelo desvio padrão do branco em que foram analisadas sete soluções independentes de branco (INMETRO, 2016). O valor do limite de detecção foi obtido através da Equação 1, onde “LD” é o limite de detecção, “s” é o desvio padrão dos brancos da amostra e “*inc*” corresponde à inclinação da curva analítica (coeficiente angular).

$$LD = (3,3.s) / inc \quad \text{(Equação 1)}$$

O limite de quantificação foi determinado simultaneamente ao limite de detecção, uma vez que foi expressa pela Equação 2, onde “LQ” é o limite de quantificação, “s” e “*inc*” foram descritos anteriormente (INMETRO, 2016).

$$LQ = (10.s) / inc$$

(Equação 2)

3.4.4. Faixa de Trabalho

A faixa de trabalho foi determinada simultaneamente aos testes de linearidade e limite de quantificação, sendo que a faixa de trabalho se inicia logo após o limite de quantificação e se estende até o último ponto da curva de linearidade que se mantém linear (INMETRO, 2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados da metodologia conforme o item 3. A descontaminação dos materiais utilizados como ponteiras, copos do amostrador automático e vidrarias, bem como o grau de pureza da água e ácido utilizados, são de suma importância para evitar erros nos resultados, aumentando a confiabilidade da análise.

4.1. Otimização das condições analíticas para determinação de níquel em batom empregando técnica GF AAS

A otimização dos parâmetros da metodologia desenvolvida para determinação de níquel em amostras de batom empregando a técnica GF AAS é muito importante para a obtenção de resultados satisfatórios. Os fatores escolhidos para serem otimizados foram baseados em literaturas anteriores que apontam as condições analíticas MQ, TP e TA como fatores que interferem significativamente na resposta da análise, apresentando também relação direta na exatidão, precisão e sensibilidade do método (SKOOG *et al.*, 2006; SOARES, 2012; BORGES, 2016). Além disso a otimização reduz o número de experimentos necessários para avaliação das melhores condições de análise para cada fator e apontam efeitos de interações entre eles.

4.1.1. Triagem de Modificadores

A triagem de modificadores foi realizada com a finalidade de identificar e selecionar os modificadores químicos cujas leituras da amostra apresentassem simultaneamente maior absorvância e menor sinal de fundo para etapa de planejamento fatorial, reduzindo assim o número de ensaios realizados. As condições iniciais de análise foram estabelecidas com base no programa de forno recomendado pelo fabricante para análise do níquel (AGILENT TECHNOLOGIES, 2012) apresentado no Quadro 5 no item 3.3.1. Para cada modificador foram realizadas as leituras de branco (água ultrapura), padrão de Ni 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ e da amostra de batom elaborada por meio de *pool* de diferentes amostras (cores, marcas, válidas e vencidas) para a obtenção de uma amostra composta. A leitura do branco juntamente com a amostra tem como intuito assegurar que a análise está sendo realizada corretamente indicando possíveis erros do equipamento, já a leitura do padrão possibilita um sinal analítico de referência em relação a concentração presente na amostra. Os modificadores químicos permanentes avaliados foram irídio, paládio, ródio, rutênio, zircônio. A análise foi realizada com tubo sem modificador químico e sem modificador com a co-injeção com $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 10000 mg L^{-1} . A Tabela 3 apresenta dos resultados da análise com os valores de leitura em triplicata da absorvância (Abs),

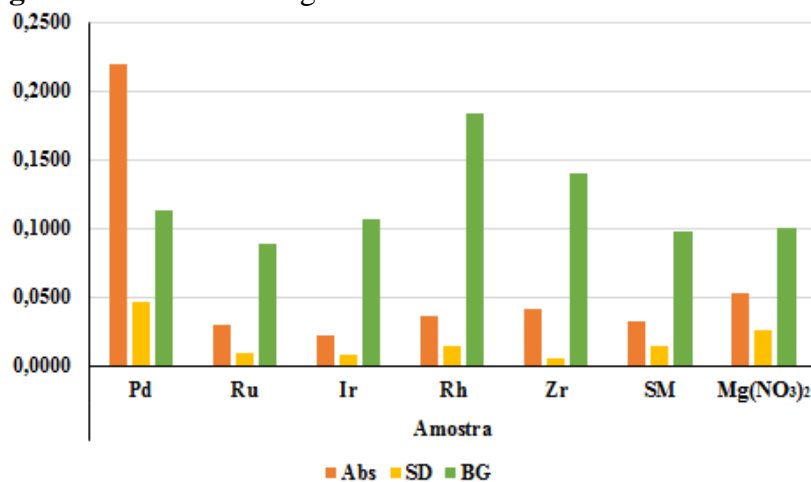
do sinal de fundo (BG) e o desvio padrão (SD) da amostra. Para melhor visualização do resultado foi elaborado o gráfico apresentado na Figura 4 com os resultados apenas da amostra.

Tabela 3. Resultado da triagem de modificadores

Modificador permanente		Branco	Padrão 30 $\mu\text{g L}^{-1}$	Amostra
Pd	Abs	0,5826	0,4887	0,2196
	SD	0,0804	0,0441	0,0462
	BG	0,1162	0,0391	0,1135
Ru	Abs	0,0061	0,1962	0,0296
	SD	0,0077	0,0123	0,0094
	BG	0,0622	0,0882	0,0887
Ir	Abs	-0,0085	0,1204	0,0216
	SD	0,0031	0,0139	0,0080
	BG	0,0740	0,0611	0,1062
Rh	Abs	0,0218	0,2221	0,0354
	SD	0,0048	0,0126	0,0136
	BG	0,0274	0,0940	0,1841
Zr	Abs	0,0028	0,1542	0,0408
	SD	0,0048	0,0130	0,0054
	BG	0,2038	0,1806	0,1399
Sem modificador	Abs	-0,0082	0,2310	0,0315
	SD	0,0014	0,0153	0,0138
	BG	0,1128	0,1894	0,0979
Modificador co-injeção		Branco	Padrão 30 $\mu\text{g L}^{-1}$	Amostra
Mg(NO₃)₂	Abs	0,0272	0,0232	0,0526
	SD	0,0096	0,0052	0,0254
	BG	0,0412	0,1169	0,1008

Fonte: elaborado pela autora

Figura 4. Gráfico da triagem de modificadores: leitura da amostra



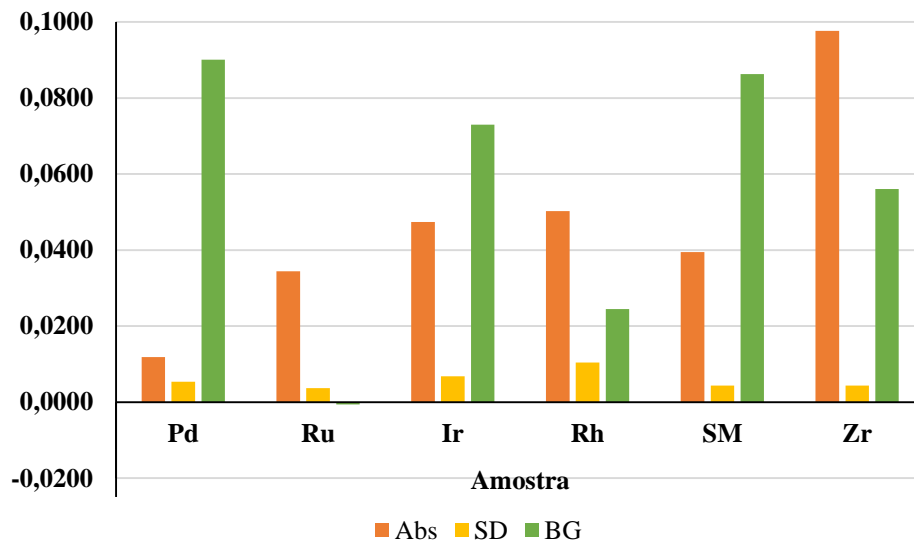
Fonte: elaborado pela autora

A análise da amostra não apresentou resultados satisfatórios uma vez que, com exceção do paládio, todos os modificadores apresentaram sinal de fundo maior do que o sinal da absorbância. Sendo assim, foi verificada a necessidade de realização da fortificação da amostra com solução de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de níquel para aprimorar o sinal analítico. Essa solução foi preparada a partir da solução estoque de níquel de 1000 mg L^{-1} . Foi realizada uma nova triagem de modificadores apenas com os modificadores permanentes. A Tabela 4 apresenta os resultados das novas leituras do branco, padrão e da amostra fortificada. Para melhor visualização do resultado foi elaborado o gráfico apresentado na Figura 5 com os resultados da amostra fortificada.

Tabela 4. Resultado da triagem de modificadores com amostra fortificada

Modificador permanente		Branco	Padrão $30 \mu\text{g L}^{-1}$	Amostra Fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni
Pd	Abs	-0,0162	0,0177	0,0119
	SD	0,0033	0,0057	0,0054
	BG	0,0937	0,1005	0,0901
Ru	Abs	0,0010	0,0269	0,0344
	SD	0,0070	0,0220	0,0037
	BG	-0,0254	-0,0396	-0,0006
Ir	Abs	0,0152	0,0474	0,0474
	SD	0,0014	0,0035	0,0068
	BG	0,0191	0,0792	0,0730
Rh	Abs	0,0073	0,0490	0,0503
	SD	0,0023	0,0022	0,0104
	BG	-0,0310	-0,0244	0,0245
Sem modificador	Abs	0,0081	0,0691	0,0395
	SD	0,0051	0,0047	0,0044
	BG	-0,0067	0,0214	0,0863
Zr	Abs	0,0201	0,0812	0,0977
	SD	0,0045	0,0063	0,0044
	BG	0,0671	0,0644	0,0561

Fonte: elaborado pela autora

Figura 5. Gráfico da triagem de modificadores: leitura da amostra fortificada

Fonte: elaborado pela autora

Com base nos resultados da triagem de modificadores com leitura da amostra fortificada foram selecionados os modificadores químicos permanentes ródio, rutênio e zircônio para etapa de planejamento fatorial por apresentarem sinal de absorbância superiores ao sinal de fundo. Comparando os resultados dos modificadores selecionados com o resultado da leitura sem modificador químico foi verificado o aumento do sinal de absorbância e a redução do sinal de fundo, indicando a influência desse fator na análise.

4.1.2. Planejamento Fatorial

Foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 , com replicata no ponto central para redução do número de ensaios, com os modificadores pré-selecionados incluindo os fatores TA e TP em três níveis totalizando 18 ensaios realizados em ordem aleatória. Para cada ensaio foram realizadas as leitura de branco, padrão de Ni $30 \mu\text{g L}^{-1}$, da amostra composta como descrito no item 3.3 e da amostra composta fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni denominada a partir de então de amostra fortificada.

Para TA e TP foi estabelecido como ponto central (0) a temperatura recomendada pelo fabricante; para o nível alto (+1) e nível baixo (-1) foram definidas as temperaturas de pirólise 1000°C e 600°C e atomização de 2700°C e 2100°C respectivamente. Sendo o MQ um fator qualitativo foi necessária a realização de duplicatas do ponto central no nível alto e do nível baixo do fator. Para análise dos resultados foram elaboradas duas matrizes de planejamento, uma delas com o modificador Zr no nível alto e Ru no nível baixo e outra com Zr no nível alto e Rh no nível baixo. Os resultados dos ensaios das matrizes de planejamento estão apresentados na Tabela 5 e Tabela 6. Os dados obtidos na etapa de planejamento fatorial foram tratados no

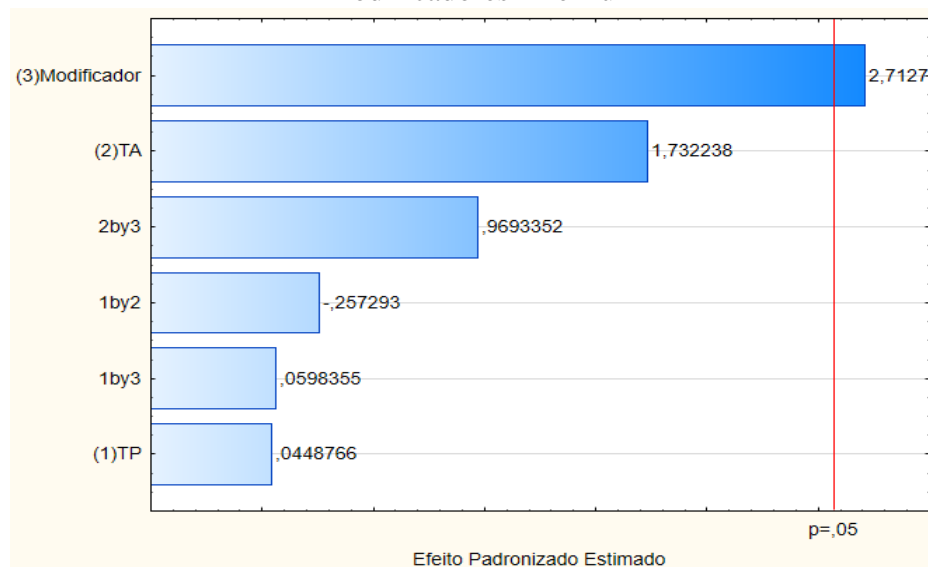
programa e utilizados na construção dos gráficos de Pareto (Figuras 6 e 8), das superfícies de resposta e gráficos de contorno (Figuras 7 e 9) do planejamento fatorial de acordo com os sinais de absorvância obtidos nas leituras da amostra fortificada. O gráfico de Pareto permite a visualização dos valores absolutos dos efeitos padronizados em ordem crescente, sendo a significância dos efeitos avaliada pelo teste estatístico de hipóteses teste *t-student*. A linha traçada em vermelho atua como referência para indicar quais efeitos são significativos com um nível de confiança de 95%. A superfície de resposta e o gráfico de contorno do planejamento fatorial indicam uma tendência da localização do ponto de máximo auxiliando na escolha dos novos níveis para próxima etapa do planejamento.

Tabela 5. Matriz de planejamento dos modificadores Zr e Ru

Ensaio	TP	TA	MQ	Abs Amostra composta	Abs Amostra fortificada
1	-1	-1	-1	-0,0043	0,0036
2	-1	-1	+1	0,0154	0,0257
3	-1	+1	-1	0,0123	0,0253
4	-1	+1	+1	0,0292	0,0705
5	+1	-1	-1	0,0043	0,0123
6	+1	-1	+1	0,0139	0,0271
7	+1	+1	-1	0,0118	0,0161
8	+1	+1	+1	0,0265	0,0726
9	0	0	-1	0,0095	0,0246
10	0	0	-1	0,0509	0,0541
11	0	0	+1	0,0366	0,0739
12	0	0	+1	0,0448	0,0883

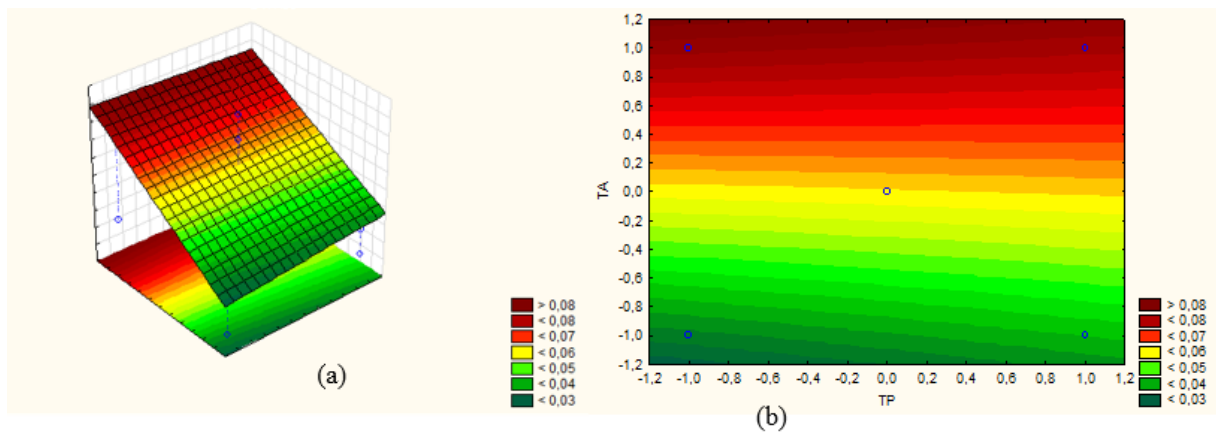
Fonte: elaborado pela autora

Figura 6. Gráfico de Pareto para amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Ru



Fonte: elaborado pela autora

Figura 7. Superfície de resposta (a) gráfico de contorno (b) para amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Ru



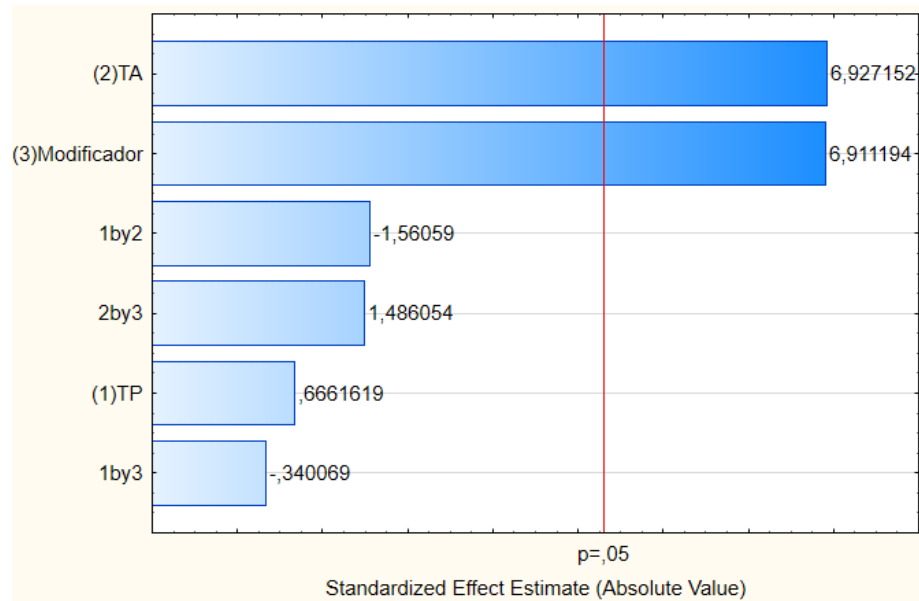
Fonte: elaborado pela autora

Tabela 6. Matriz de planejamento dos modificadores Zr e Rh

Ensaio	TP	TA	MQ	Abs Amostra composta	Abs Amostra fortificada
<i>1</i>	-1	-1	-1	-0,0100	-0,0029
<i>2</i>	-1	-1	+1	0,0154	0,0257
<i>3</i>	-1	+1	-1	0,0152	0,0434
<i>4</i>	-1	+1	+1	0,0292	0,0705
<i>5</i>	+1	-1	-1	0,0159	0,0196
<i>6</i>	+1	-1	+1	0,0139	0,0271
<i>7</i>	+1	+1	-1	0,0055	0,0317
<i>8</i>	+1	+1	+1	0,0265	0,0726
<i>9</i>	0	0	-1	0,0331	0,0399
<i>10</i>	0	0	-1	0,0287	0,0447
<i>11</i>	0	0	+1	0,0366	0,0739
<i>12</i>	0	0	+1	0,0448	0,0883

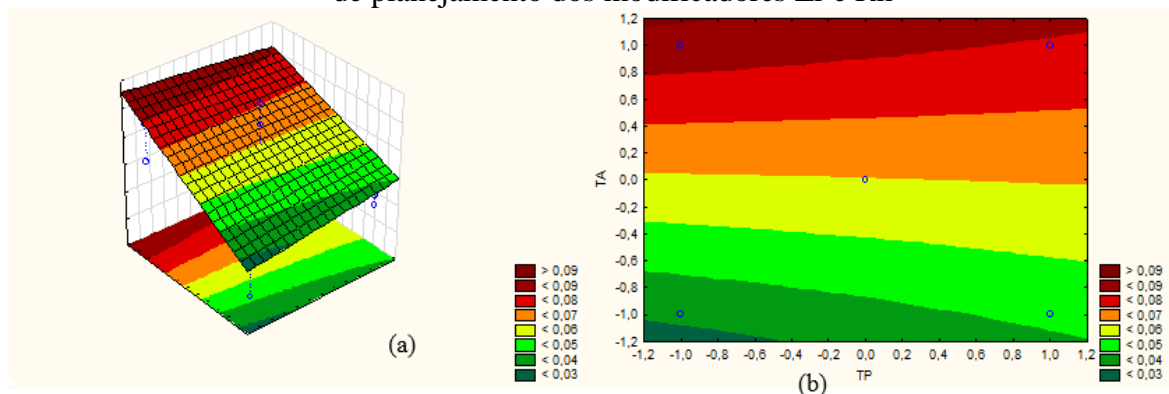
Fonte: elaborado pela autora

Figura 8. Gráfico de Pareto para amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Rh



Fonte: elaborado pela autora

Figura 9. Superfície de resposta (a) gráfico de contorno (b) para amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Rh



Fonte: elaborado pela autora

O gráfico de Pareto da amostra fortificada da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Ru (Figura 6) apresentou um fator como significativo para análise, indicando o Zr como modificador com as melhores respostas de absorvância nos níveis avaliados, uma vez que o valor do efeito do modificador é positivo. Já o gráfico de Pareto da matriz de planejamento dos modificadores Zr e Rh (Figura 8) mostrou que os efeitos de TA e MQ calculados apresentaram efeito significativo no nível alto dos fatores, também indicando o Zr como modificador com as melhores respostas. Em ambos os planejamentos o efeito de TP não foi apresentado como significativo. Embora TP não seja significativa nos níveis avaliados, foi observado nos dois gráficos de Pareto analisados que o efeito de TA é no mínimo dez vezes maior do que o valor

do efeito de TP sobre a resposta, indicando a maior influência causada pelo fator TA. As superfícies de resposta e gráficos de contorno indicam um ponto de máximo em níveis mais altos de TA. Fundamentada nessas informações foi elaborada a matriz de planejamento CCD com modificador químico Zr e acréscimo de dois níveis (-1,41 e +1,41) para TA e TP como mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Níveis para elaboração de planejamento CCD

	-1,41	-1	0	+1	+1,41
TP	600	658	800	942	1000
TA	2200	2316	2600	2884	3000

Fonte: elaborado pela autora

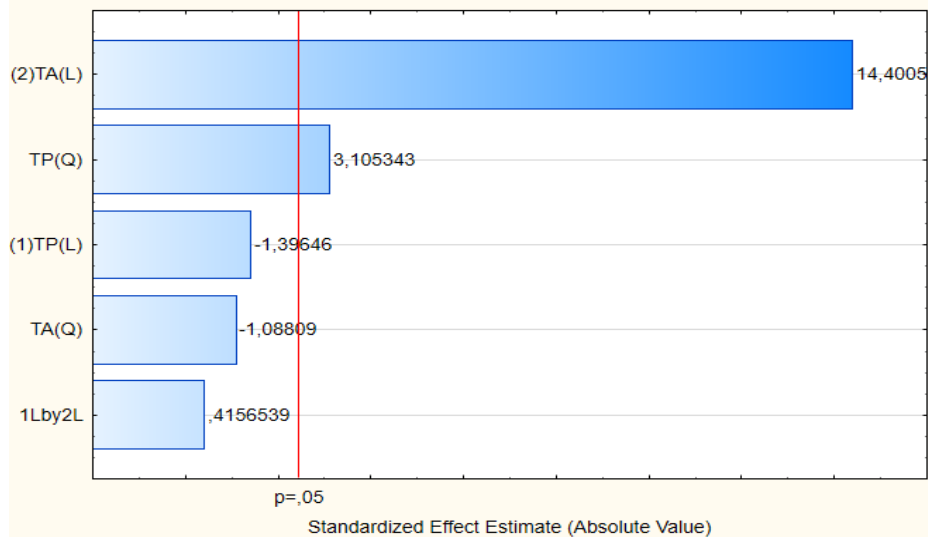
4.1.3. Metodologia de Resposta com arranjo composto central

Foram realizados 11 ensaios para avaliação da temperatura de pirólise e atomização como mostra Tabela 8. Os ensaios no ponto central foram feitos em triplicata. A ordem dos ensaios foi aleatória. Após tratamento estatístico dos dados foi construída a superfície de resposta para a avaliação das melhores temperaturas de pirólise e atomização para a análise da amostra, de acordo com os sinais de absorbância obtidos. As Figuras 10 e 11 apresentam o gráfico de Pareto e a superfície de resposta juntamente com o gráfico de contorno do planejamento CCD, respectivamente. A equação quadrática que descreve o modelo é dada pela Equação 3.

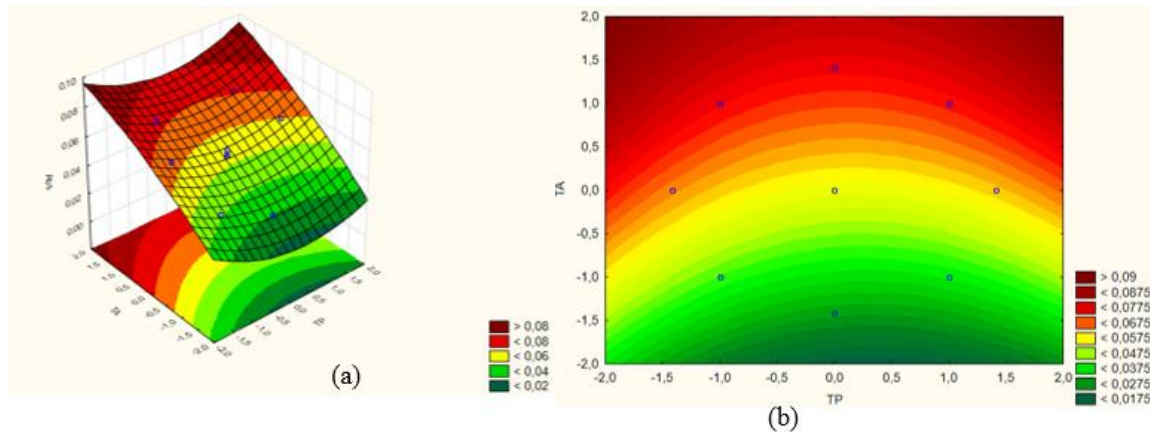
Tabela 8. Matriz de planejamento CCD

Ensaio	TP	TA	MQ	Abs Amostra Composta	Abs Amostra Fortificada
1	-1	-1	+1	0,0232	0,0391
2	+1	-1	+1	0,0205	0,0341
3	-1	+1	+1	0,0301	0,0732
4	+1	+1	+1	0,0370	0,0708
5	0	-1,41	+1	0,0222	0,0326
6	0	+1,41	+1	0,0307	0,0726
7	-1,41	0	+1	0,0187	0,0647
8	+1,41	0	+1	0,0321	0,0612
9	0	0	+1	0,0292	0,0560
10	0	0	+1	0,0388	0,0529
11	0	0	+1	0,0203	0,0520
12	0	0	+1	0,0135	0,0532
13	0	0	+1	0,0343	0,0677

Fonte: elaborado pela autora

Figura 10. Gráfico de Pareto do planejamento CCD

Fonte: elaborado pela autora

Figura 11. Superfície de resposta (a) gráfico de contorno (b) do planejamento CCD

Fonte: elaborado pela autora

$$y = 0,0554 + 0,007710TP^2 + 0,0319TA \quad (\text{Equação 3})$$

Pelo gráfico de Pareto foi observado que nos novos níveis avaliados apenas o fator TA linear e o fator TP quadrático apresentaram efeito significativo sobre a resposta, confirmando a avaliação feita durante o planejamento fatorial. Entretanto a derivada parcial da equação obtida mostrou que o ponto de máximo teórico representava um ponto de sela. Além disso, o valor crítico apresentado para TA foi 5,8328 que, decodificado, corresponde a temperatura de 4933,12°C, temperatura superior à praticada no GF AAS, além de ser superior à temperatura de ebulição do Zr, o que comprometeria a integridade do MQ inviabilizando a análise. Surgiu

então a necessidade de se reavaliar TA, uma vez que a TP não apresentou efeito significativo sobre a resposta. Sendo assim, foi realizada a avaliação univariada da TA, sendo fixado o valor de TP em 800 °C, que é a temperatura recomendada pelo fabricante do equipamento utilizado.

4.1.4. Avaliação univariada da temperatura de otimização

Para otimização da TA foram realizados 13 ensaios onde foram avaliadas temperaturas variando de 100°C em 100°C, na faixa de 1800°C a 3000°C, sendo escolhida para validação do método a TA que apresentasse simultaneamente melhores respostas de absorbância e sinal de fundo. Embora o planejamento fatorial e a metodologia de superfície de resposta indicasse que as melhores respostas seriam obtidas em valores mais altos de TA, durante o planejamento univariado foi observado que acima de 2700 °C o equipamento não realizou de forma satisfatória a leitura das amostras composta e fortificada, e que o valor do desvio padrão igual a zero dessas análises indica que foi realizada uma única leitura das amostras. Isso ocorre quando o valor do sinal de fundo lido é bem mais alto quando comparado ao valor da absorbância, o que impossibilita análises para amostras de baixa concentração onde o sinal analítico do elemento se mistura ao sinal de fundo e a medida se torna inviável. Os resultados estão apresentados na Tabela 9, onde os valores destacados com fundo amarelo correspondem as temperaturas em que os valores da absorbância para amostra fortificada foram superiores ao valor do BG e os valores que estão com fundo azul indicam análises em que não foi possível a leitura em triplicata pelo equipamento. Em negrito e com escrita vermelha foram destacados os maiores valores lidos de BG do branco, padrão, amostra composta e amostra fortificada.

Tabela 9. Valores de absorbância das leituras do planejamento univariado

TA (°C)	Ensaio	Branco			Padrão			Amostra composta			Amostra fortificada		
		SD	Abs	BG	SD	Abs	BG	SD	Abs	BG	SD	Abs	BG
1800	1	0,0045	-0,0030	0,0059	0,0069	0,0080	-0,0075	0,0063	0,0028	0,0277	0,0056	0,0038	0,0079
1900	2	0,0067	0,0040	0,0342	0,0047	0,0243	0,0425	0,0033	0,0191	0,0464	0,0039	0,0147	0,0274
2000	3	0,0027	-0,0014	0,0176	0,0072	0,0167	0,0049	0,0090	0,0116	-0,0124	0,0071	0,0172	0,0335
2100	4	0,0041	-0,0050	0,0445	0,0075	0,0134	0,0085	0,0030	0,0114	0,0196	0,0080	0,0169	0,0614
2200	5	0,0076	-0,0178	0,0426	0,0103	0,0232	0,0368	0,0038	0,0144	0,0348	0,0087	0,0305	0,0772
2300	6	0,0075	-0,0034	0,0703	0,0034	0,0456	0,0625	0,0043	0,0257	0,0184	0,0036	0,0531	0,0103
2400	7	0,0079	0,0154	0,0398	0,0033	0,0803	0,0422	0,0049	0,0501	0,0861	0,0033	0,0838	0,0350
2500	8	0,0026	-0,0097	0,0918	0,0045	0,0727	0,0921	0,0051	0,0443	0,0732	0,0033	0,0778	0,1003
2600	9	0,0101	-0,0148	0,1107	0,0147	0,0633	0,1203	0,0025	0,0298	0,1261	0,0124	0,0703	0,1432
2700	10	0,0071	-0,0031	0,1311	0,0163	0,1031	0,1571	0,0000	0,0316	0,3360	0,0000	0,0763	0,2487
2800	11	0,0077	-0,0077	0,2675	0,0174	0,1074	0,2273	0,0000	0,0339	0,2922	0,0000	0,1196	0,3252
2900	12	0,0082	0,0199	0,2179	0,0115	0,1333	0,2691	0,0000	0,0604	0,4639	0,0000	0,1669	0,9702
3000	13	0,0000	0,0253	0,2852	0,0071	0,1197	0,2444	0,0000	0,0641	0,7561	0,0000	0,2076	0,7556

Fonte: elaborado pela autora

Como tratamento estatístico dos dados para avaliação da melhor combinação máxima absorvância - menor BG, foi realizada normalização do valor do sinal de fundo conforme a equação 4:

$$BG^* = \frac{1 - \frac{BG}{BG_m}}{2} \quad (\text{Equação 4})$$

onde BG^* corresponde ao sinal de fundo normalizado, BG ao sinal de fundo lido pelo equipamento e BG_m ao maior valor de sinal de fundo lido conforme indicado em vermelho na Tabela 9. A normalização teve o intuito de avaliar o valor complementar ao sinal de fundo, uma vez que é desejado que esse sinal seja baixo durante a análise, além de atribuir ao sinal de fundo um peso menor que a absorvância por se tratar do sinal analítico de maior interesse. As respostas obtidas na otimização univariada após normalização do BG estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de absorvância e sinal de fundo normalizados do planejamento univariado

TA (°C)	Ensaio	Branco		Padrão		Amostra composta		Amostra fortificada	
		Abs	BG*	Abs	BG*	Abs	BG *	Abs	BG*
1800	1	-0,0030	0,4897	0,0080	0,5139	0,0028	0,4817	0,0038	0,4959
1900	2	0,0040	0,4400	0,0243	0,4210	0,0191	0,4693	0,0147	0,4859
2000	3	-0,0014	0,4691	0,0167	0,4909	0,0116	0,5082	0,0172	0,4827
2100	4	-0,0050	0,4220	0,0134	0,4842	0,0114	0,4870	0,0169	0,4684
2200	5	-0,0178	0,4253	0,0232	0,4316	0,0144	0,4770	0,0305	0,4602
2300	6	-0,0034	0,3768	0,0456	0,3839	0,0257	0,4878	0,0531	0,4947
2400	7	0,0154	0,4302	0,0803	0,4216	0,0501	0,4431	0,0838	0,4820
2500	8	-0,0097	0,3391	0,0727	0,3289	0,0443	0,4516	0,0778	0,4483
2600	9	-0,0148	0,3059	0,0633	0,2765	0,0298	0,4166	0,0703	0,4262
2700	10	-0,0031	0,2702	0,1031	0,2081	0,0316	0,2778	0,0763	0,3718
2800	11	-0,0077	0,0310	0,1074	0,0777	0,0339	0,3068	0,1196	0,3324
2900	12	0,0199	0,1180	0,1333	0,0000	0,0604	0,1932	0,1669	0,0000
3000	13	0,0253	0,0000	0,1197	0,0459	0,0641	0,0000	0,2076	0,1106

Fonte: elaborado pela autora

Os valores dos BG normalizados foram somados ao seus respectivos valores de absorvância como apresentado na Tabela 11 para seleção da condição TA otimizada. O maior resultado dessa soma para amostra fortificada está destacado com a cor azul. Os resultados obtidos da amostra fortificada também são apresentados na Figura 12, na qual pode ser observado que entre 1800°C e 2200°C os valores apresentam uma variação mínima, ocorrendo um aumento entre 2200°C e 2400°C, seguido de um decréscimo até a temperatura de 2900°C. A temperatura de 3000°C apresentou um resultado superior a temperatura anterior porém se manteve abaixo das demais temperaturas. Assim como a tabela dos resultados do planejamento

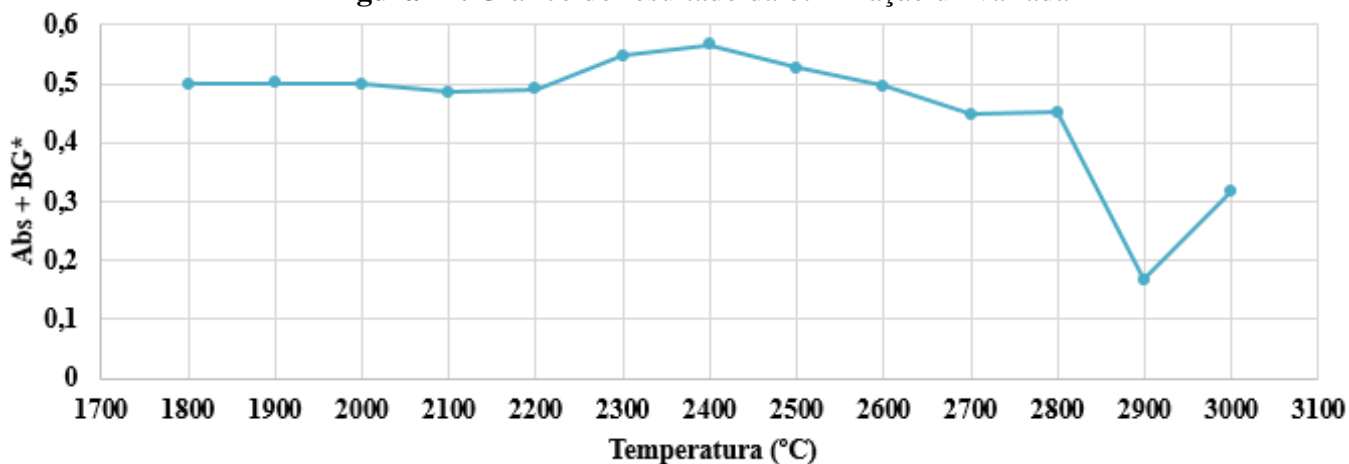
univariado a Tabela 11 também aponta 2400°C como a TA que apresentou a melhor resposta dos ensaios.

Tabela 11. Valor final da avaliação da temperatura de atomização otimizada

TA (°C)	Padrão (Abs+BG*)	Amostra composta (Abs+BG*)	Amostra fortificada (Abs+BG*)
1800	0,5219	0,4845	0,4997
1900	0,4453	0,4884	0,5006
2000	0,5076	0,5198	0,4999
2100	0,4976	0,4984	0,4853
2200	0,4548	0,4914	0,4907
2300	0,4295	0,5135	0,5478
2400	0,5019	0,4932	0,5658
2500	0,4016	0,4959	0,5261
2600	0,3398	0,4464	0,4965
2700	0,3112	0,3094	0,4481
2800	0,1851	0,3407	0,4520
2900	0,1333	0,2536	0,1669
3000	0,1656	0,0641	0,3182

Fonte: elaborado pela autora

Figura 12. Gráfico do resultado da otimização univariada



Fonte: elaborado pela autora

Não sendo possível realizar o ajuste fino por meio da metodologia de superfície de resposta, foi selecionada para TA do método a temperatura de 2400°C. Esse valor de temperatura foi escolhido por apresentar os melhores resultados de leitura da amostra fortificada na otimização univariada, correspondendo também à temperatura sugerida pelo fabricante para análises de níquel. Portanto, para validação do método, as condições analíticas otimizadas

consistiram na utilização de zircônio como modificador químico, temperatura de pirólise igual a 800°C e temperatura de atomização igual a 2400°C.

4.2. Validação do método

A validação é um processo para demonstrar o desempenho do método analítico com objetivo de confirmar se o método é apropriado para o uso pretendido e eficiente para aplicação ou área de aplicação pretendida e, inerente a isso, está a necessidade do desenvolvimento e da avaliação de desempenho do método (INMETRO, 2016; MAGNUSSON; ORNEMARK, 2014).

Para medições realizadas em baixas concentrações Magnusson e Ornemark (2014) consideram a importância de três conceitos gerais: o primeiro é a necessidade em estabelecer um valor do resultado considerado para indicar um nível de analito significativamente diferente de zero (valor crítico) nesta análise representado pelo sinal de fundo do equipamento, o segundo é ter um limite mínimo detectável (LD) e o terceiro é estabelecer o nível mais baixo no qual o desempenho do método é aceitável para uma aplicação típica (LQ); destacando a importância em fazer uma medição correta e poder mostrar que o resultado está correto.

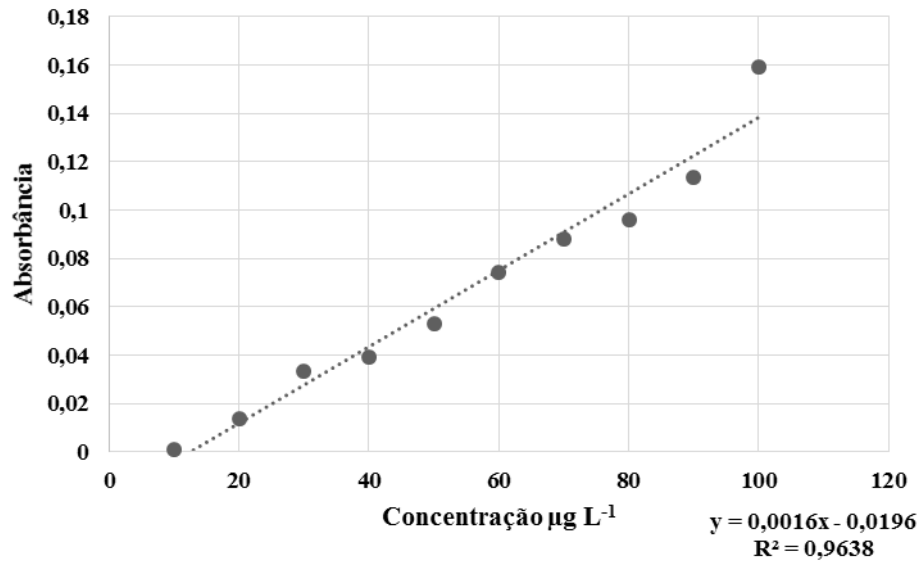
Neste trabalho conseguimos avaliar os parâmetros linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação faixa de trabalho e faixa linear de trabalho de acordo com o guia do INMETRO (2016) e as leituras no equipamento de GF AAS foram realizadas utilizando o programa do forno de grafite otimizado.

4.2.1. Linearidade

A linearidade avalia a relação diretamente proporcional entre o sinal analítico do procedimento, neste caso a absorvância, e a concentração do analito na amostra.

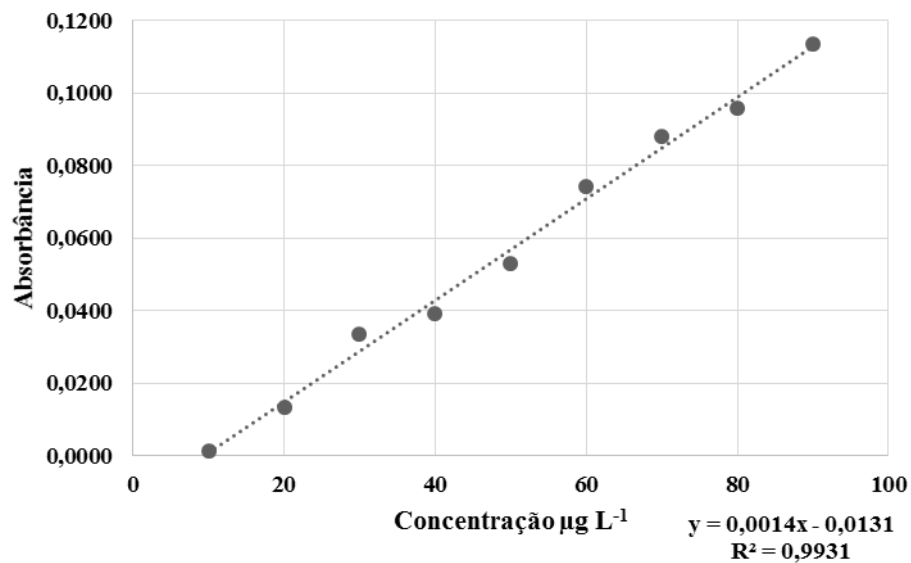
Para este ensaio foi realizada pelo equipamento a leitura de 11 pontos: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Após a elaboração do gráfico da leitura dos 11 pontos representado pela Figura 13 foi observada linearidade satisfatória até a leitura da solução de 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ como indicado pela Figura 14.

Figura 13. Gráfico da linearidade: leituras das concentrações de 0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$



Fonte: elaborado pela autora

Figura 14. Gráfico da linearidade: leituras das concentrações de 0 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 90 $\mu\text{g L}^{-1}$



Fonte: elaborado pela autora

Segundo INMETRO (2016) um valor de coeficiente de correlação linear (r) maior que 0,90 indica um modelo matemático adequado. Sendo assim, o modelo matemático avaliado se mostra adequado uma vez que o coeficiente r para linearidade do método obtida por meio da padronização externa foi de 0,9965.

4.2.2. Sensibilidade

A sensibilidade analítica (S), indicada pela inclinação da curva analítica, representa a mudança na resposta do equipamento correspondente a mudança na quantidade de uma concentração do analito medida. Deste modo, a sensibilidade para este método é de $S=0,0014$.

4.2.3. Limite de detecção e de quantificação

O limite de detecção de um procedimento representa a menor quantidade que pode ser detectada pelo equipamento de acordo com a metodologia proposta enquanto o limite de quantificação representa a menor concentração que pode ser determinada pelo método com nível estatístico aceitável de precisão e veracidade. Para avaliação do limite de detecção e de quantificação foram realizadas leituras de sete soluções independentes de branco de acordo com metodologia sugerida pelo INMETRO (2016). As soluções foram preparadas por meio da adição de 5,0 mL de ácido nítrico purificado e 5,0 mL de água ultrapura. O valor calculado foi para $LD = 1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ e $LQ = 5,7 \mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com as equações 1 e 2 respectivamente, apresentadas no item 3.4.4.

4.2.4. Faixa Linear de Trabalho e Faixa de Trabalho

A faixa linear de trabalho é o intervalo no qual a metodologia fornece resultados com aceitável incerteza, sendo os limites inferior e superior da faixa linear de trabalho dados, respectivamente, pelo valor de LQ e pelo valor máximo em que o método apresenta resposta linear como avaliado no item 4.2.3 (INMETRO, 2016). Para este método a faixa linear de trabalho é de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ a $90 \mu\text{g L}^{-1}$. A faixa de trabalho é determinada com base nos valores encontrados durante as medições das amostras sendo englobada pela faixa linear de trabalho. Como não foi possível a realização da leitura das amostras, foi estabelecida faixa de trabalho igual a faixa linear de trabalho.

Para conclusão da validação do método estavam previstas as avaliações dos parâmetros seletividade, exatidão e precisão seguida da leitura das amostras. Porém, em decorrência da declaração de pandemia pela Organização Mundial de Saúde em razão da propagação do novo coronavírus (COVID-19), a Direção Geral do CEFET-MG deliberou acerca das proposições do Comitê Gestor de Crise (Portaria DIR 201/2020) suspendendo as aulas presenciais em todos os *campi* por tempo indeterminado a partir do dia 15 de março de 2020 (MEMORANDO CIRCULAR Nº 125/2020), impossibilitando a realização dos experimentos no laboratório utilizado. O desenvolvimento e validação do método visou a avaliação do nível de exposição a níquel ao qual o consumidor é submetido ao utilizar batom considerando que, embora as

agências regulamentadoras não considerem o risco à saúde humana correspondente a contaminação com baixas concentrações de metais, os produtos cosméticos promovem exposição sistêmica a mistura de matérias-primas de fontes e formas de obtenção variadas, que podem causar irritação, sensibilização e, se tratando da presença de níquel, dermatite de contato.

Al-Saleh e Al-Enazi (2011) quantificaram níquel em 112 amostras de batons empregando GF AAS com programa de forno recomendado pelo fabricante. Os valores de concentração encontrados variaram entre 0,09 e 4,24 $\mu\text{g g}^{-1}$. A abertura das amostras foi feita por meio de digestão ácida com HNO_3 e H_2O_2 .

Atz (2009) desenvolveu uma metodologia analítica para determinações de elementos traço mediante utilização da GF AAS em sombra para área dos olhos e batom. A quantificação das amostras de batons apresentaram resultados entre 0,54 – 4,43 $\mu\text{g g}^{-1}$. A leitura das amostras foi realizada com temperatura de pirólise 1200°C e temperatura de atomização 2300°C em tubo de grafite sem adição de modificador químico.

Nnorom e colaboradores (2005) avaliaram maquiagens faciais, incluindo lápis de olho, delineador de olhos, rímel, batom e gloss disponíveis na Nigéria, quantificando valores de concentração entre 7,0 – 22,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Ni para amostras de batom, empregando técnica FAAS.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível realizar o desenvolvimento de um método para análise de níquel em batom empregando GF AAS. A otimização do método se mostrou eficaz para identificação das condições ótimas de trabalho além de promover a redução do número de experimentos necessários avaliando também possíveis efeitos de interação entre os fatores otimizados. Foram identificadas como condições ótimas de análise a utilização de zircônio como modificador químico e programa de forno com temperaturas de pirólise e atomização iguais a 800°C e 2400°C, respectivamente.

A utilização do modificador químico zircônio permitiu a redução do sinal de fundo e aumento do sinal analítico, indicando a sua eficiência em melhorar o desempenho da técnica de GF AAS.

Os parâmetros avaliados linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, faixa de trabalho e faixa linear de trabalho apresentaram resultados em conformidade com o guia do INMETRO (2016).

Apesar de não existir regulamentação específica para presença de metais tóxicos em produtos cosméticos é de suma importância o estudo sobre a toxicologia química específica para identificação de um “Limiar de Preocupação Toxicológica” para avaliação da segurança dos produtos cosméticos.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras deste trabalho é proposta finalização da validação do método com a avaliação dos parâmetros seletividade, exatidão e precisão, seguida da quantificação de níquel em uma grande quantidade amostras de batons com a finalidade de verificar se estas amostras oferecem riscos à saúde do consumidor com base nos valores estabelecidos pela RDC nº44/2012, além de empregar ferramentas estatísticas para avaliação dos resultados para verificar se existe relação entre a concentração do metal e variáveis como cor, textura, fabricante e país de origem das amostras. É proposta também a extensão do desenvolvimento e otimização de uma metodologia para quantificação de outros metais considerados possíveis contaminantes de produtos cosméticos como cádmio e cromo.

7. REFERÊNCIAS

ABIHPEC. Associação Brasileira da Indústria Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Caderno de Tendências**. Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. 2019-2020. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/caderno-de-tendencias-2019-2020/>>. Acesso em: 19 set. 2019.

AGILENT TECHNOLOGIES. **Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers – User’s Guide**. 8. ed. Agilent Technologies, Inc. Australia, March 2012. 226 p.

ALISSA, E. M.; FERNS, G. A. Heavy Metal Poisoning and Cardiovascular Disease. **Journal Of Toxicology**. Saudi Arabia, Maio de 2011. 21 p. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jt/2011/870125/>>. Acesso em: 19 set. 2019.

ALMEIDA, T. C. de; LIMA, M. V. de; SOARES, C. P. C. Batom para Embelezar e Tratar os Lábios. **Cosmetics & Toiletries Brasil**, Duque de Caxias, v. 25, n. 5, p.60-62, set/out. 2013. Bimestral. Disponível em: <https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/class/artigos/uploads/ba513-CT255_60-62.pdf>. Acesso em: 19 set. 2019.

AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S. Trace metals in lipsticks. **Toxicological & Environmental Chemistry**, [S.L.], v. 93, n. 6, p. 1149-1165, jul. 2011. Informa UK Limited.

AMIRALIAN, L.; FERNANDES, C. R. Fundamentos da Cosmetologia - Batons. **Cosmetics & Toiletries Brasil**, Osasco, v. 30, n. 5, p.26-29, set/out. 2018. Bimestral. Disponível em: <https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/class/artigos/uploads/4fb84-CT305_FundsCosm---Batons.pdf>. Acesso em: 19 set. 2019.

AMORIM, F. R. de. **Desenvolvimento de Métodos Espectrométricos para a Determinação de Constituintes Inorgânicos em Leites e Alimentos Infantís Similares sem Prévia De composição**. 2010. 124 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

AMORIM, F. R. de; FRANCO, M. B.; NASCENTES, C. C.; SILVA, J. B. B. da. Direct Determination of Molybdenum in Milk and Infant Food Samples Using Slurry Sampling and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Food Analytical Methods**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 41-48, 12 mar. 2010.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 211, de 14 de julho de 2005. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0211_14_07_2005.html>. Acesso em: 19 set. 2019.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 44, de 9 de agosto de 2012. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0044_09_08_2012.html>. Acesso em: 19 set. 2019.

ATZ, V. L. **Desenvolvimento de métodos para determinação de elementos traço em sombra para área dos olhos e batom**. 2008. 60f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

BARWICK, M; MAHER, W. Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. **Marine Environmental Research**, [s.l.], v. 56, n. 4, p. 471-502, out. 2003.

BELURKAR, R. S; YADAWA, M. S. Analysis of Heavy Metals in Lipstick by the Various PhysioChemical and Instrumental Methods. **Iosr Journal of Applied Chemistry**, [s.l.], v. 10, n. 07, p. 01-06, jul. 2017.

BOCCA, B.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; FORTE, G. Toxic metals contained in cosmetics: A status report. **Regulatory Toxicology And Pharmacology**, [s.l.], v. 68, n. 3, p.447-467, abr. 2014.

BORGES, S. S. O. **Estratégias analíticas para a determinação direta de alumínio, chumbo e cobre em amostras de bebidas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2016. 96p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise instrumental**. Interciência: Rio de Janeiro, 2000. 606 p.

CORAZZA, M.; BALDO, F.; PAGNONI, A.; MISCIOSCIA, R.; VIRGILI, A. Measurement of nickel, cobalt and chromium in toy make-up by atomic absorption spectroscopy. **Acta Derm Venereol**, v. 89, n. 2 , p.130-133, 2009.

CORREA, M. A. *et al.* **COSMETOLOGIA Ciência e Técnica**. São Paulo: Medfarma, 2012. 492 p.

DAMIN, I. C. F.; DESSUY, M. B.; CASTILHOS, T. S.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; KATSKOV, D. A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s.l.], v. 64, n. 6, p. 530-536, jun. 2009.

DOBROWOLSKI, R.; ADAMCZYK, A.; OTTO, M.; DOBRZYNSKA, J. Determination of antimony in sediments and soils by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using a permanent chemical modifier. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 493-499, 2011.

ELFATOIKI, F.-z.; ERRAJI, H.; SCHEERS, C.; HALI, F.; CHIHEB, S. Chéilites allergiques au nickel à mode de révélation atypique. **Revue Française D'allergologie**, [s.l.], v. 59, n. 6, p. 415-417, out. 2019.

FABRINO, H. J. F.; SOUZA, C. C.; BORGES NETO, W.; BEINNER, M. A.; SILVA, J. B. B. Multivariate Optimization in the Direct Determination of Antimony and Chromium in Serum Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 9, p. 46-57, 2015.

Faculdade de Economia e Administração, São Paulo. Disponível em: <<http://dspace.insper.edu.br/xmlui/handle/11224/1567>>. Acesso em: 12 set. 2019.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 92, n. 3, p.407-418, mar. 2011.

GARCIA, J. J. **Efeito Batom: estudo dos impactos do desemprego no consumo de cosméticos embelezadores no mercado brasileiro**. 2016. 61p. Monografia de TCC – Insper

GARREC, H. L.; GIAMARCHI, P.; CABON, J.; BIHAN, A. L. Electrothermic factors optimization in electrothermal atomic absorption spectrometry via an optimal experimental design matrix. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 368, n. 1-2, p. 59-70, jul. 1998.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 868 p.

IARC. **International Agency for Research on Cancer**. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, No. 100C. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer; 2012. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono100C-10.pdf>>. Acesso em: 11 mai. 2020.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**. DOQCGCRE-008. Revisão 05. Agosto de 2016. 31 p.

JARDIM, I. S. **Determinação de chumbo em amostras de batons por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS)**. 2019. 55p. Monografia de TCC – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

KLEPACKI, L. **Avon: a história da primeira empresa do mundo volta para a mulher**. 1 ed. São Paulo: Best Seller, 2006. 280 p.

LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P. de; PEREIRA-FILHO, E. R.; FRACETO, L. F.; DIAS FILHO, N. L.; ROSA, A. H. Comparison of the univariate and multivariate methods in the optimization of experimental conditions for determining Cu, Pb, Ni and Cd in biodiesel by GFAAS. **Fuel**, [s.l.], v. 88, n. 10, p. 1907-1914, out. 2009.

LODYGA-CHRUSCINSKA, E.; SYKULA, A.; WIEDLOCHA, M. Hidden Metals in Several Brands of Lipstick and Face Powder Present on Polish Market. **Cosmetics**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.57-65, 1 out. 2018.

MAGNUSSON, B.; ORNEMARK, U. **Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. 2. ed. 2014. 70 p.

MALTEZ, H. F. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de metais traço em amostras ambientais por espectrometrias de massa com plasma indutivamente acoplado e absorção atômica.** 2007. 125 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis.

MAY, G. M. **Otimização multivariada para a determinação direta de Ni utilizando voltametria de redissolução anódica em um sistema homogêneo de solventes.** 2006. 85 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MIRANDA, F. M. P. **Determinação de Chumbo e Avaliação da Qualidade Microbiológica de Amostras de Sombras e Batons.** 2018. 77p. Monografia de TCC – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

NKANSAH, M. A.; OWUSU-AFRIYIE, E.; OPOKU, F. Determination of lead and cadmium contents in lipstick and their potential health risks to consumers. **Journal Of Consumer Protection And Food Safety**, [s.l.], v. 13, n. 4, p.367-373, 26 jul. 2018.

NNOROM, I. C.; IGWE, J. C.; OJI-NNOROM C. G. Trace metal contents of facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 10, p. 1133-1138, out, 2005

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; PAULA, V. F. de; NASCIMENTO JÚNIOR, B. B. do; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Optimization of Analytical Methods Using Response Surface Methodology - Part I: process variables. : Process Variables. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 9, n. 3, p. 1184-1215, 2017.

OLIVEIRA, R. F.; WINDMÖLLER, C. C.; BORGES NETO, W.; SOUZA, C. C.; BEINNER, M. A.; SILVA, J. B. B. Determination of cádmium and lead in cassava employing slurry sampling and grafite furnace atomic absorption spectrometry after multivariate optimization. **Analytical Methods**, v. 5, p. 5746-5752, 2013.

PALUMBO, R.; FAIRFIELD, B.; MAMMARELLA, N.; DOMENICO, A. di. Does make-up make you feel smarter? The “lipstick effect” extended to academic achievement. **Cogent Psychology**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 1-10, 15 jun. 2017.

SANTANA, C. O. de; JESUS, T. B. de; AGUIAR, W. M. de; FRANCA-ROCHA, W. de J. S.; SOARES, C. A. C. Assessment of health risk related to the ingestion of trace metals through fish consumption in Todos os Santos Bay. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 189, n. 5, p. 1-7, 3 abr. 2017.

SANTOS, L. N.; GOMES NETO, J. A.; CALDAS, N. M. Simultaneous determination of Cu and Pb in Fuel ethanol by graphite furnace AAS using tungsten permanent modifier with co-injection of Ir. **Fuel**, v. 99, p. 9-12, 2012.

SCHLAGER, N. **How Products Are Made: An Illustrated Guide to Product Manufacturing.** vol. 1. ed. Farmington Hills: Gale, 1993. 552 p.

SILVA, C. S. da. **Níquel.** Agência Nacional de Mineração – ANM. DNPM/GO. rev. 14/06/2017 17h09. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/4-5-niquel>>. Acesso em: 31 mar. 2020.

SIMINERAL. **Sindicato das Indústrias Mineraias do Estado do Pará**. Nazaré-PA, 2020. Disponível em: <<http://simineral.org.br/>>. Acesso em: 31 mar. 2020.

SKOOG, D. A *et al.* **Fundamentos da Química Analítica**. Tradução da 8. ed. norte americana. São Paulo: Thomson, 2006. 999p.

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, Belo Horizonte.

SOARES, A. R.; NASCENTES, C. C. Development of a simple method for the determination of lead in lipstick using alkaline solubilization and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, [s.l.], v. 105, p. 272-277, fev. 2013.

SOUZA, D. D. de; MACHADO, K. E.. Maquiagem do Século XXI. **Cosmetics & Toiletries Brasil**, Florianópolis, v. 31, n. 5, p.18-25, set/out. 2019. Bimestral. Disponível em: <https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/class/artigos/uploads/0924a-CT315_18-25.pdf>. Acesso em: 19 set. 2019.

STREHLAU, V. I.; CLARO, D. P.; LABAN NETO, S. A. A vaidade impulsiona o consumo de cosméticos e de procedimentos estéticos cirúrgicos nas mulheres? Uma investigação exploratória. **Revista de Administração**, [s.l.], v. 50, n. 1, p.73-88, 2015. Business Department, School of Economics, Business & Accounting USP. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/rausp/v50n1/0080-2107-rausp-50-01-0073.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2019.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 2, p. 338-350, abr. 2006.

VOGEL, A. I. *et al.* **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462 p.

VOLYNSKII, A. B. Chemical Modifiers in Modern Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Journal Of Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 58, n. 10, p. 905-921, 2003.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 965p.

ZAMBELLI, B.; UVERSKY, V. N.; CIURLI, S. Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective. **Biochimica Et Biophysica Acta (bba) - Proteins And Proteomics**, [s.l.], v. 1864, n. 12, p.1714-1731, dez. 2016.