

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ALESSANDRA MOCELLIN ZAPP POPOWICZK

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DE COSMÉTICOS DO
TIPO PÓ COMPACTO, BLUSH COMPACTO, SOMBRA COMPACTA
E TINTA EM PÓ**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2019

ALESSSANDRA MOCELLIN ZAPP POPOWICZK

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DE COSMÉTICOS PÓ
COMPACTO, BLUSH COMPACTO E SOMBRA COMPACTA E TINTA
EM PÓ**

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato
Branco, como requisito parcial à obtenção do título
de Bacharel em química.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Larissa Macedo dos Santos
Tonial

PATO BRANCO

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Caracterização espectrométrica de cosméticos do tipo pó compacto, blush compacto, sombra compacta e tinta em pó foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°6.2.2019-B de 2019.

Fizeram parte da banca os professores.

Larissa Macedo dos Santos Tonial

Márcio Barreto Rodrigues

Elídia Aparecida Vetter Ferri

AGRADECIMENTOS

Em agradecimento à minha Orientadora Dr^a Larissa Macedo dos Santos Tonial, por cada palavra de apoio, cada ensinamento, por ter aceitado me orientar, por ter me ajudado em cada etapa deste trabalho.

Em agradecimento à minha mãe Keli Fernanda Mocellin e a meu pai Anacleto Zapp, pois tudo isso só pode ser alcançado graças a eles que me apoiaram emocionalmente e financeiramente, durante cada ano na instituição.

Em agradecimento a meu esposo Celso Popowicz, que se fez presente todos os dias vivenciando e auxiliando em cada passo.

Em agradecimento a meus amigos, que me apoiaram de todas as formas possíveis, me dando forças e provando a cada dia, a cada tropeço, de que era possível chegar ao fim.

Em agradecimento a Central de Análises, a qual me auxiliou na realização das análises espectroscópicas.

EPIGRAFE

“A persistência é o caminho do Êxito” – Charles Chaplin

RESUMO

POPOWICZK, Alessandra M. Z., Caracterização espectrométrica de cosméticos do tipo pó compacto, blush compacto, sombra compacta e tinta em pó. 2019. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.

A alta demanda de produtos de cuidados pessoais como cosméticos vem aumentando ao decorrer dos anos e com isso novas formulações e tecnologia para a produção destes produtos. O problema é que mesmo com toda essa inovação ainda se consome muitos produtos sem conhecimento nenhum sobre sua composição. Este trabalho teve como intuito a quantificação de elementos possivelmente tóxicos em cosméticos do tipo pó compacto, blush compacto, sombra compacta e tinta em pó, utilizadas em festas infantis para pinturas no rosto, com técnicas espectrométricas (FAAS, GFAAS e fotometria de chama). Tais amostras apresentaram teores de concentrações dentro dos padrões impostos pela ANVISA, com exceção às amostras de tinta em pó roxa, azul e rosa (AM1, CM1 e EM1) seguindo a metodologia 1 e a amostra de tinta azul (CM2) seguindo a metodologia 2.

Palavras-chave: Produtos de cuidados pessoais; elementos tóxicos; quantificação de metais.

ABSTRACT

POPOWICZK, Alessandra M. Z., Spectrometric characterization of compact powder, compact blush, compact eye shadow and powder paint. 2019. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2019.

The high demand for personal care products such as cosmetics has been increasing over the years and with it new formulations and technology for the production of these products. The problem is that even with all this innovation many products are still consumed without any knowledge about their composition. This work aimed to quantify potentially toxic elements in compact powder, compact blush, compact eyeshadow and powder paint cosmetics, used in children's parties for face painting, with spectrometric techniques (FAAS, GFAAS and flame photometry). Such samples presented concentration levels within the standards imposed by ANVISA, except for the purple, blue and pink powder paint samples (AM1, CM1 and EM1) following methodology 1 and the blue ink sample (CM2) following methodology 2.

Keywords: Personal care products; toxic elements; quantification of metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do espectrômetro de absorção atômica com chama.

Figura 2. Esquema da lâmpada de cátodo oco.

Figura 3. Esquema de um tubo de grafite.

Figura 4. Gráfico de um programa de aquecimento de um forno de grafite.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Identificação das amostras de cosméticos

Tabela 2. Teores de umidade e cinza das amostras de cosméticos

Tabela 3 – Concentração dos analitos nas amostras de cosméticos seguindo a metodologia 1

Tabela 4 – Concentração dos analitos nas amostras de cosméticos seguindo a metodologia 2

LISTA DE ABREVIações

As- arsênio

FAAS- espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

GFAAS- espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

K- potássio

Na- sódio

Ni- níquel

Pb- chumbo

Zn- zinco

B1M1- blush claro metodologia 1

B2M1- blush escuro metodologia 1

S1M1- sombra clara metodologia 1

S2M1- sombra escura metodologia 1

P1M1- pó claro metodologia 1

P2M1- pó escuro metodologia 1

AM1- tinta em roxa pó metodologia 1

BM1- tinta em amarela pó metodologia 1

CM1- tinta em azul pó metodologia 1

DM1- tinta em laranja pó metodologia 1

EM1- tinta em rosa pó metodologia 1

FM1- tinta em verde pó metodologia 1

B1M2- blush claro metodologia 2

B2M2- blush escuro metodologia 2

S1M2- sombra clara metodologia 2

S2M2- sombra escura metodologia 2

P1M2- pó claro metodologia 2

P2M2- pó escuro metodologia 2

AM2- tinta em roxa pó metodologia 2

BM2- tinta em amarela pó metodologia 2

CM2- tinta em azul pó metodologia 2

DM2- tinta em laranja pó metodologia 2

EM2- tinta em rosa pó metodologia 2

FM2- tinta em verde pó metodologia 2

LQ -limite de quantificação

LD -limite de detecção

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 OBJETIVO GERAL | 14 |
| 2.2 ESPECÍFICOS | 14 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 15 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 23 |
| 4.1 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS | 23 |
| ----- | 24 |
| ----- | 24 |
| ----- | 24 |
| ----- | 24 |
| 4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS | 24 |
| 4.3 BRANCO ANALÍTICO | 25 |
| 4.4 REAGENTES | 26 |
| 4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO | 26 |
| 4.6 DETERMINAÇÃO POR MEIO DA FAAS E GFAAS | 26 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 28 |
| REFERÊNCIAS | 37 |

1 INTRODUÇÃO

Usados desde os primórdios da civilização, os cosméticos são de uso diário, seja para higiene ou para embelezamento, atualmente esse uso vem aumentando a cada dia.

Na década de 60, acreditava-se que os produtos permaneciam na superfície da pele, assim não havia preocupação com os efeitos que esses produtos poderiam causar no sistema do corpo humano. Nos dias atuais, já se sabe que estes produtos penetram na pele e são expostos ao nosso sistema corporal.

O uso desenfreado de produtos como cosméticos gera uma necessidade de aprimorar estes, e mesmo com toda tecnologia, fórmulas novas, produtos diferenciados, alguns produtos ainda podem causar malefícios a nossa saúde, como câncer, problemas renais, problemas que afetam a reprodutibilidade, falha no sistema respiratório, entre outros, isso pela falta de informações sobre a composição e origem destes produtos, uma vez que muitos deles são importados e de origem desconhecida.

Assim, o emprego de técnicas espectroscópicas é de suma importância, uma vez que estas quantificam os teores dos elementos possivelmente tóxicos, desta forma nos dando as devidas informações sobre a composição e pureza dos produtos e se estes apresentam-se dentro dos padrões impostos pela ANVISA.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo quantificar elementos potencialmente tóxicos (As, K, Na, Ni, Pb e Zn) em cosméticos do tipo pó compacto, blush compacto, sombra compacta e tinta em pó, encontrados no comércio local de Pato Branco-PR, a partir das técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) e espectrofotometria.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Quantificar os teores totais de Ni, Pb e Zn em amostras de sombra compacta, blush compacto, pó compacto e tinta em pó, empregando a FAAS.
- ✓ Quantificar os teores totais de As em amostras de sombra compacta, blush compacto, pó compacto e tinta em pó, empregando a GFAAS.
- ✓ Quantificar os teores totais de K e Na em amostras de sombra compacta, blush compacto, pó compacto e tinta em pó, empregando o espectrofotômetro.
- ✓ Propor uma metodologia de digestão para as amostras empregando banho de ultrassom e/ou aquecimento e ácidos concentrados.
- ✓ Realizar a digestão das amostras segundo uma metodologia sugerida na literatura.
- ✓ Determinar o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) da FAAS, GFAAS para os analitos propostos.
- ✓ Analisar os resultados obtidos e inferir se todos os analitos apresentam concentrações dentro dos LD e LQ da FAAS e GFAAS.
- ✓ Validar a metodologia de digestão desenvolvida mediante a comparação dos LD e LQ com a metodologia de referência.
- ✓ Determinar a partir dos valores totais obtidos para o As, K, Na, Ni, Pb e Zn, se os cosméticos analisados, encontram-se dentro dos padrões estabelecidos pela ANVISA.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Há muito tempo cosméticos são utilizados diariamente pelas civilizações. Podem ser definidos como produtos para uso na limpeza, melhoramento ou alteração da pele, cabelos, unhas, dentes e/ou lábios, tanto de homens quanto de mulheres. Até a década de 60 acreditava-se que os cosméticos permaneciam na superfície da pele após sua aplicação, deste modo existia preocupação apenas com efeitos causados nas regiões onde os produtos eram aplicados. Porém, nas últimas décadas estudos mostraram que alguns cosméticos podem penetrar na pele e ocasionar exposição sistêmica humana (Bocca *et al.*, 2014).

Com a alta demanda dos produtos de cuidados pessoais, surgiu a necessidade de avaliar estes produtos cuidadosamente quanto à sua toxicidade. Apesar de tais produtos serem de uso externo, a exposição sistêmica não deve ser excluída (Nohynek *et al.*, 2010).

Segundo Ullah *et al.* (2017) alguns cosméticos são nocivos, outros nem tanto e, outros podem causar efeitos prejudiciais como câncer, reação alérgica, problemas respiratórios, bem como problemas de desenvolvimento e reprodução.

De acordo com o artigo 2 da Diretiva de Cosméticos (CEE) 76 / 768, uma normativa europeia, os ingredientes contidos nos cosméticos não podem causar danos à saúde. Além disso, o fabricante deve ser responsável pelo produto cosmético introduzido no mercado. Com base no Anexo II desta mesma Diretiva, são proibidos o uso ou presença de elementos potencialmente tóxicos tais como, As, Ni, Pb e Zn (Bocca *et al.*, 2014).

Mesmo com a inovação das formulações químicas dos cosméticos, ainda são usados produtos cuja composição química e pureza são desconhecidas. Por exemplo, os óxidos inorgânicos e metais incorporados nestes produtos como corantes (Atz, 2008).

A Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) nº 44, de 09 de agosto de 2012, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), apresenta algumas recomendações para as concentrações de impurezas máximas de metais permitidas em cosméticos, que são: Ba solúvel em ácido clorídrico (HCl) 0,001 mol L⁻¹ (500 ppm), As (3 ppm), Pb (20 ppm) e outros elementos potencialmente tóxicos (100 ppm).

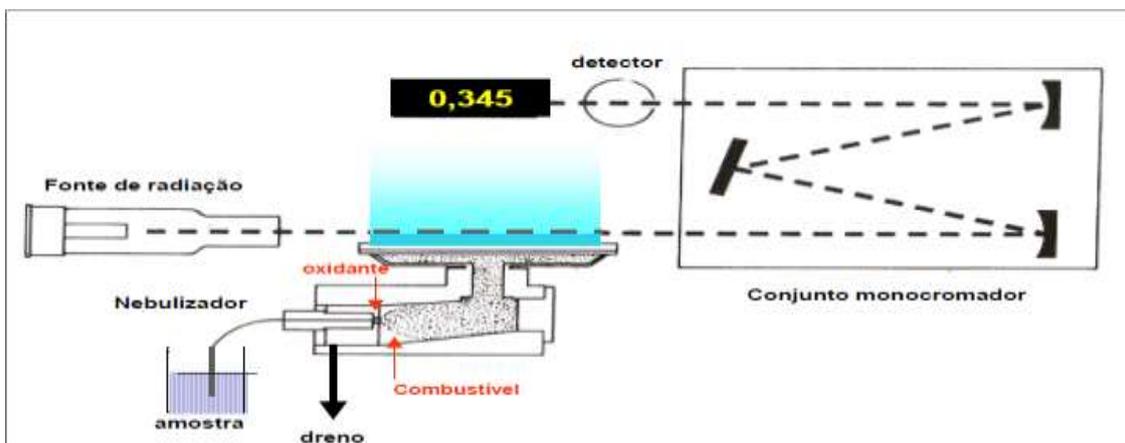
A avaliação do risco que esses produtos podem causar consiste em um processo para calcular ou estimar a probabilidade de causar algum efeito não desejado para os usuários desses produtos. Esta avaliação está dividida em três etapas: (i) identificação e caracterização, (ii) avaliação de exposição e (iii) caracterização de risco (Chevillotte *et al.*, 2014).

Diante dessa preocupação com a composição química dos produtos cosméticos do tipo pó compacto, blush compacto, sombra compacta e tinta em pó, optou por analisar alguns elementos potencialmente tóxicos, a fim de determinar a presença e a concentração destes elementos nestes produtos. Para isso, empregou-se técnicas espectrométricas, FAAS, GFAAS e espectrofotometria.

A quantificação de alguns elementos, tais como Ni, Pb e Zn, em amostras de cosméticos podem ser realizadas por meio de diferentes técnicas analíticas. Dentre estas, a mais comumente empregada é a FAAS. Isto devido as vantagens desta em relação as demais técnicas espectrométricas, espectrometria de emissão atômica e a espectrometria de emissão ótica, que são, baixo custo de aquisição e análise, fácil operação, entre outras (Krug, Nóbrega e Oliveira, 2004).

O espectrômetro de absorção atômica com chama é constituído por um local para a introdução da amostra, nebulizador, atomizador, fonte de radiação, monocromador e detector, conforme o esquema abaixo:

Figura 1. Esquema do espectrômetro de absorção atômica com chama.

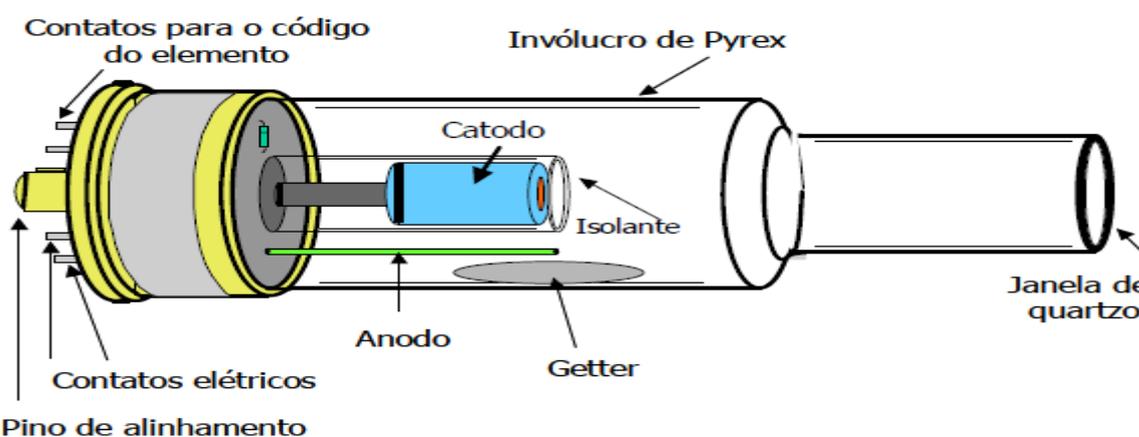


Fonte: (Krug, Nóbrega e Oliveira, 2004)

As fontes de radiação podem ser de três tipos: lâmpadas de catodo oco, fontes de espectros contínuos e lâmpadas de descarga sem eletrodos. Comumente, são utilizadas as lâmpadas de catodo oco, que são construídas por um tubo de vidro preenchido de gás inerte normalmente argônio ou neônio. Em uma das extremidades da lâmpada encontram-se os eletrodos, sendo o cátodo confeccionado com o elemento de interesse e um ânodo que pode ser um filamento de tungstênio ou zircônio. Na outra extremidade encontra-se uma janela transparente, normalmente de quartzo, por onde a radiação no comprimento de onda desejado será emitida (Krug, Nóbrega e Oliveira, 2004).

O funcionamento da lâmpada de catodo oco consiste na aplicação de uma diferença de potencial, a qual promove uma descarga dentro do recipiente fechado contendo o gás inerte. A tensão faz com que ocorra a ionização do gás do gás. Os íons formados são atraídos para o catodo, colidindo violentamente com as paredes da cavidade, e arrancando átomos que ficam no estado de vapor. Esses átomos sofrem colisões com o gás inerte, que promove a excitação dos átomos. O átomo em seu estado excitado é instável, sendo assim logo volta ao seu estado fundamental emitindo a energia absorvida na forma de radiação eletromagnética, cujo comprimento de onda é característico do elemento que compõe o catodo (Krug, Nóbrega e Oliveira, 2004).

Figura 2. Esquema da lâmpada de catodo oco.



Fonte: (Krug, Nóbrega e Oliveira, 2004)

O nebulizador é a parte que transforma a amostra, normalmente líquida em aerossol, que são pequenas partículas de um líquido ou sólido.

O monocromador é o dispositivo ótico que transmite uma faixa estreita de comprimentos de ondas de luz mecanicamente selecionável de outras radiações escolhidas de uma larga faixa de comprimento de onda, separa a linha espectral de interesse através de um prisma ou uma rede de difração associado a duas fendas estreitas que servem para entrada e saída da radiação que conduz ao sistema de detectores.

Por sua vez o sistema de detectores, converte o sinal luminoso em um sinal elétrico, o que permite que o dispositivo seja capaz de medir a corrente proveniente de uma válvula fotomultiplicadora. Este é projetado para detectar apenas a intensidade da radiação associado ao comprimento característico do analito de interesse, associado a fonte de radiação.

O processador permite a identificação do analito na forma de picos, faz a comparação destes com os picos dos padrões. Nestes processamentos, sinais que não são provenientes do analito são descontados para minimizar ou eliminar interferências espectrais.

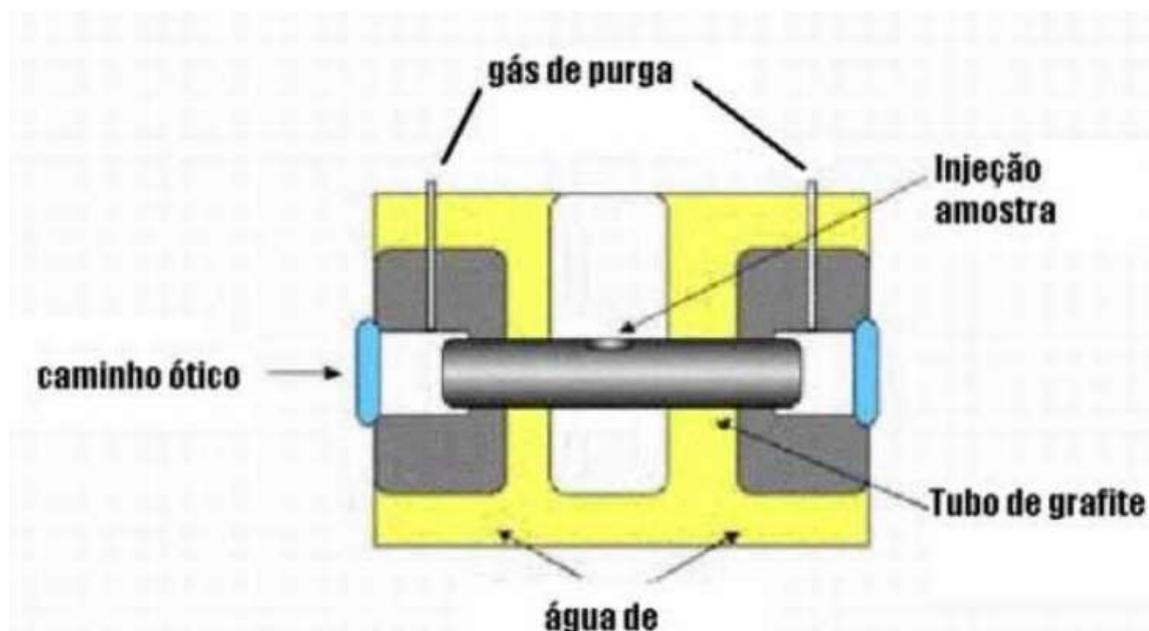
O atomizador com chama é a parte onde são gerados os átomos gasosos no estado fundamental, que irão absorver o comprimento de onda característico emitido pela fonte de radiação, parte importantíssima para determinar a concentração do analito na amostra (Krug, Nóbrega e Oliveira, 2004).

De modo geral, pode-se inferir que a FAAS é baseada na absorção de radiação por átomos gasosos no estado fundamental.

Outra técnica que também pode ser utilizada para quantificação de elementos traços é a GFAAS. Nesta o sistema de atomização é constituído por outra técnica que também pode ser utilizada para quantificação de elementos traços é a GFAAS. Nesta o sistema não necessita de um nebulizador, a atomização ocorre em um tubo de grafite, sendo este tubo revestido de grafite pirolítico. Tem como objetivo básico gerar uma nuvem de átomos densa em condições controladas como remoção de interfaces, que ocorre devido ao programa de aquecimento e a temperatura controlada.

O tubo é revestido por uma camisa de metal, na qual circula água, essa camisa é separada do tubo de grafite por uma câmara de gás, pela qual circula um gás inerte, em geral, argônio, o aquecimento se dá pela passagem de corrente elétrica e é realizado em etapas, segundo um programa de aquecimento.

Figura 3. Esquema de um tubo de grafite



Fonte: Luciana Maria Saran

O programa de aquecimento envolve as seguintes etapas: secagem, pirólise, atomização, limpeza e resfriamento.

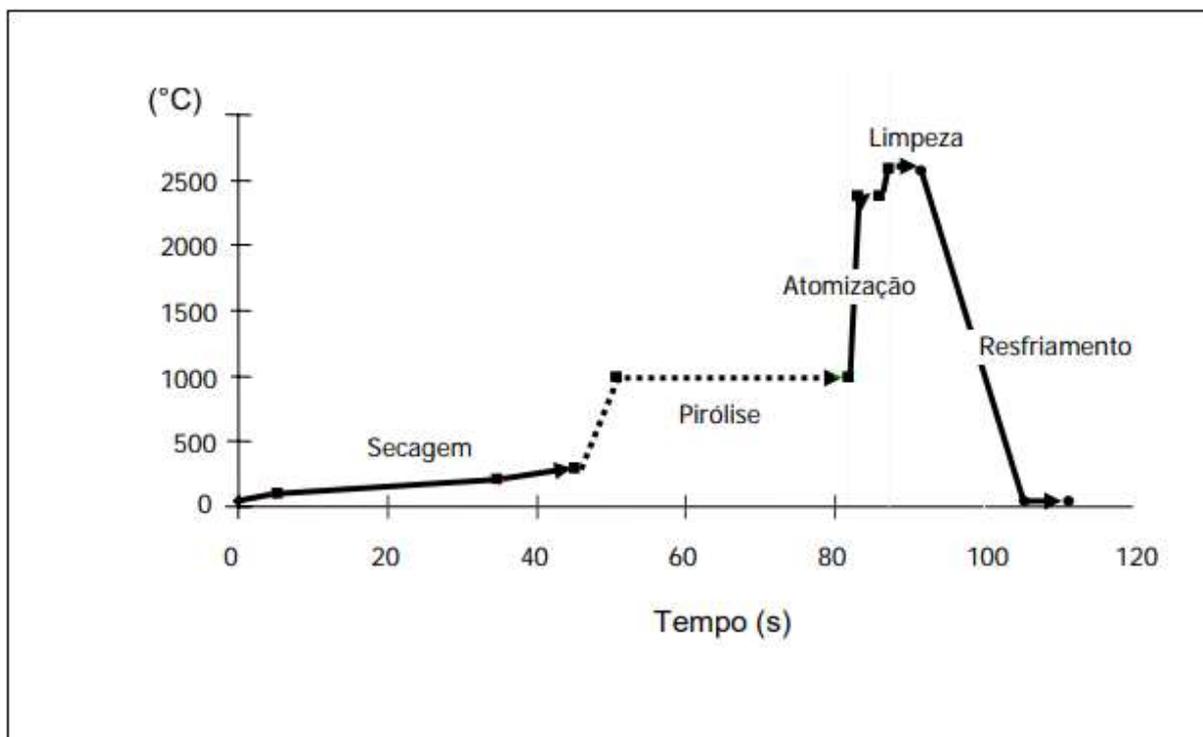
Na secagem, é onde ocorre a separação do solvente da amostra, na presença de ácido nítrico, forma-se um azeótropo com a água cuja ponto de ebulição é de 120°C, aproximadamente. A duração da etapa de secagem depende do volume de amostra injetado e do tipo de tubo utilizado.

Na pirólise, ocorre a eliminação dos componentes orgânicos e inorgânicos da matriz, sem perda do analito. É uma etapa de suma importância, por ser uma etapa de pré-tratamento da amostra dentro do próprio tubo. Quanto maior a temperatura de pirólise, melhor a separação de contaminantes.

Na atomização, os átomos no estado fundamental são gerados, a temperatura de atomização deve ser suficientemente alta para gerar a nuvem atômica no menor tempo possível, mas não tão alta a ponto de deteriorar prematuramente os tubos e os contatos de grafite.

A etapa de limpeza tem duração de 1 segundo com temperatura de 200 a 300°C maior que a temperatura de atomização. Por fim a etapa de resfriamento, que ocorre automaticamente.

Figura 4. Gráfico de um programa de aquecimento de um forno de grafite.



Fonte: (Krug, Nóbrega e Oliveira, 2004)

Todas as etapas que precedem a quantificação são chamadas de preparo da amostra e são de grande importância para minimizar erros, ter boa exatidão e precisão. Quando se utiliza de técnicas analíticas, cuidados devem ser tomados com a temperatura empregada na secagem da amostra, com o instrumento empregado na moagem, com a pureza dos ácidos e reagentes empregados na digestão da amostra, com a limpeza da vidraria utilizada, para que não haja a contaminação, degradação ou perda de amostra (Sousa, Campos e Orlando, 2015).

Alguns erros sistemáticos podem fazer toda a diferença quando os analitos encontram-se em baixas concentrações, ou seja, os elementos traços. Erros ocorridos no branco analítico, erros devido à adsorção ou dessorção em vidrarias, erros devido à decomposição ou dissolução incompleta das amostras ou até mesmo perda por volatilização, podem fazer com que toda a análise seja inviável (Krug, 2008).

O preparo da amostra envolve o processo de digestão e é uma das principais etapas na quantificação dos elementos. Consiste na decomposição da amostra,

empregando-se ácidos concentrados, e outros reagentes, e aquecimento (Sousa, Campos e Orlando, 2015).

O método ideal para digestão, é aquele capaz de dissolver a amostra completamente, sem deixar resíduos, de rápida execução, no qual os reagentes utilizados não interfiram na composição da amostra. Neste método, as perdas por volatilização, adsorção ou absorção e contaminação devem ser desprezíveis, e a composição final deve conter os analitos de interesse (Krug, 2008).

Um dos ácidos mais utilizados é o ácido nítrico (HNO_3), ácido mineral oxidante que normalmente gera nitratos metálicos no processo.

Além do HNO_3 , pode-se também empregar algumas misturas de ácidos, dentre estas a água régia ($1\text{HNO}_3:3\text{HCl}$) ou água régia invertida ($3\text{HNO}_3:1\text{HCl}$), ou ainda uma mistura de HNO_3 com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O H_2O_2 possui um grande poder oxidativo fazendo com que a eficiência da digestão aumente gerando água como produto, o que facilita o descarte do resíduo gerado (Sousa, Campos e Orlando, 2015).

Além disso, a digestão empregando HNO_3 e H_2O_2 pode ser feita em recipiente aberto, tendo como vantagem baixo custo e uma menor necessidade de se fazer um pré-tratamento da amostra (Melo e Silva, 2008).

No estudo feito por Sodré, Peralta-Zamora e Grassi (2004), a adição de H_2O_2 diminui em 80% o tempo na digestão de águas naturais, sem fonte de contaminação (Sodré, Peralta-Zamora e Grassi, 2004).

Muitos estudos trazem uma técnica de digestão assistida por forno micro-ondas, porém esta metodologia apresenta como desvantagem, o alto custo de aquisição do micro-ondas, o que inviabiliza o emprego desta técnica em parte dos laboratórios de pesquisa do país. Uma alternativa ao aquecimento empregando micro-ondas é o banho ultrassônico, que é de simples operação, não necessita de uma longa duração no preparo das amostras, e tem baixo custo de aquisição. Na extração assistida por ultrassom a digestão é feita pela ação de ondas mecânicas de baixa frequência, que ocasionam a formação de microbolhas pontuais. A ação do ultrassom facilita a quebra de moléculas orgânicas (Ferreira *et al.*, 2014).

As características da amostra, como a composição da matriz, e o analito de interesse, são fundamentais na escolha da técnica espectrométrica empregada na quantificação do analito, bem como na metodologia de preparo da amostra. As

amostras de cosméticos a serem analisadas neste trabalho, podem apresentar composição bastante variável em função do local de aplicação, origem, entre outros.

Na literatura atual, existem poucos dados quantitativos sobre a composição de produtos cosméticos (Chevillotte *et al.*, 2014). Quando a informação é disponível, é aproximada e limitada (RIVM, 2006; Andre e Baran, 2009). Deste modo, a caracterização de diferentes amostras de cosméticos para a determinação da composição química é de suma importância, uma vez que alguns trabalhos na literatura destacam a presença de elementos potencialmente tóxicos em produtos cosméticos (Chophi *et al.*, 2019). Segundo Shashikant *et al.* (2013) elementos potencialmente tóxicos são usados na fabricação de produtos cosméticos como pigmentos. Óxidos de vários elementos como Fe, Cr, Cd, Mn, Ti, Zn, Ba e Al são usados para conferir várias cores aos produtos cosméticos. Contudo, alguns destes elementos, Pb, Cd, As, Hg, Cr, entre outros são conhecidos por causar muitas doenças.

Atz (2008) determinou as concentrações de As, Co, Cr, Ni e Pb, em amostras de sombra para área dos olhos. Seus resultados mostraram que as maiores concentrações foram observadas para Co, Cr e Ni, o que pode indicar que óxidos desses metais, utilizados para pigmentação do produto. Segundo o estudo, sombras pretas possuem concentrações mais altas de As e Pb, elementos estes que em altas concentrações são considerados potencialmente tóxicos.

Deste modo, acredita-se que a caracterização de cosméticos com diferentes colorações pode trazer resultados importantes sobre o seu potencial de toxicidade.

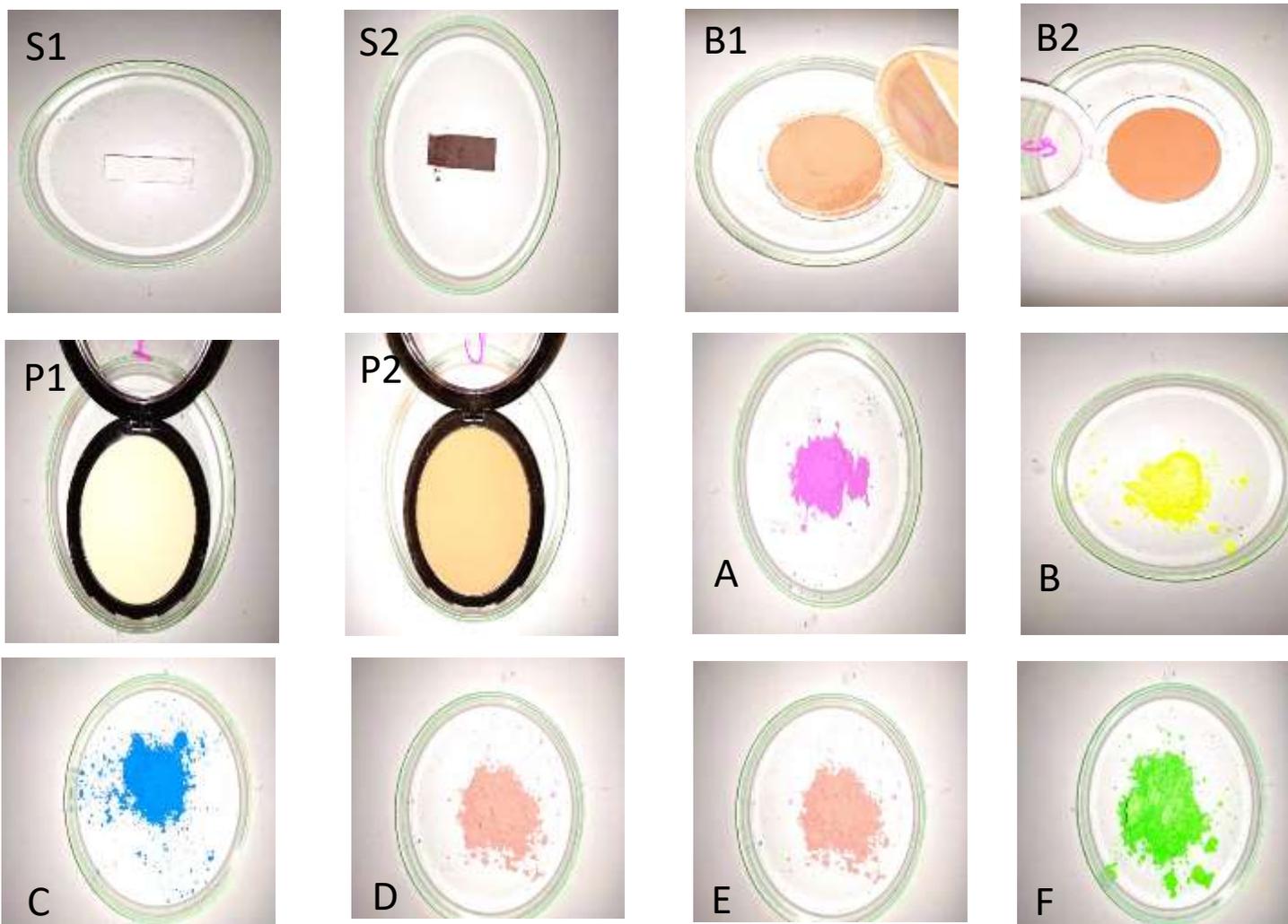
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de cosméticos foram adquiridas no comércio de Pato Branco-PR, no ano de 2019, são produtos importados e distribuídos no Brasil. A identificação das mesmas foi realizada segundo a Tabela 1.

Tabela 1. Identificação das amostras de cosméticos

| Identificação | Cosmético | Cor ou Intensidade Da Cor |
|----------------------|------------------|----------------------------------|
| B1 | Blush compacto | Claro |
| B2 | Blush compacto | Escuro |
| S1 | Sombra compacta | Clara |
| S2 | Sombra compacta | Escura |
| P1 | Pó compacto | Claro |
| P2 | Pó compacto | Escuro |
| A | Tinta em pó | Roxa |
| B | Tinta em pó | Amarela |
| C | Tinta em pó | Azul |
| D | Tinta em pó | Laranja |
| E | Tinta em pó | Rosa |
| F | Tinta em pó | Verde |



4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

O preparo das amostras incluiu as etapas: secagem, moagem e digestão. Para a digestão das amostras, foram empregadas duas metodologias, a primeira denominada de metodologia 1, segue a literatura de Ullah et al.(2017) com algumas alterações, e a segunda denominada de metodologia 2 que é uma sugestão deste trabalho.

4.2.1 Metodologia 1 – Depois de seca a 100°C até massa constante as amostras foram calcinadas em mufla a 600°C durante 2 horas (Sani, Gaya e Abubakar, 2016). Após a calcinação foram colocadas em dessecador para a resfrição. Em seguida foi retirada uma alíquota de cada amostra ($\cong 0,100$ g) e nesta adicionou-se 2 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} (Sani, Gaya e Abubakar, 2016). Em seguida aqueceu-se em bloco digestor à 130°C, até evaporação quase total (até restar aproximadamente 1 mL). Após transferiu-se a solução contendo a amostra para um tubo Falcom e o volume foi completado com água padrão MiliQ até 25mL (Ullah *et al.*, 2017).

4.2.2 Metodologia 2 – Depois de seca a 100°C até massa constante, retirou-se uma alíquota de cada amostra ($\cong 0,100$ g), a essa adicionou-se 1 mL de H₂O₂ (35%), e deixou-se em repouso por 1 hora. Após adicionou-se 1 mL de HNO₃ concentrado e submeteu-se ao banho de ultrassom por 30 minutos à 60 °C. Em seguida aqueceu-se os tubos em bloco a 120°C, até evaporação quase total (até restar aproximadamente 1 mL de ácido). Em seguida transferiu-se a solução contendo a amostra para um tubo Falcom e o volume foi completado com água MiliQ até 25mL.

4.3 BRANCO ANALÍTICO – Como foram empregadas duas metodologias, para cada uma foi realizada a obtenção do branco analítico. Para o preparo do branco analítico da metodologia 1 adicionou-se 1 mL de HNO₃ 1 mol L⁻¹ em um tubo para bloco digestor, este foi submetido a aquecimento em bloco digestor, à 130 °C, até quase evaporação total (até restar aproximadamente 1 mL). Em seguida a solução foi transferida para um tubo Falcom e o volume completado com água padrão Miliq até 50 mL. Para o preparo do branco analítico da metodologia 2 adicionou-se 1 mL de H₂O₂ (35%) em um tubo para bloco digestor, este foi deixado em repouso por 1 hora, após repouso, adicionou-se 1 mL de HNO₃ concentrado e colocou-se em banho de ultrassom por 30 minutos à 60 °C. Em seguida foram submete-se ao aquecimento em bloco digestor a 120 °C até evaporação quase total (até restar aproximadamente 1 mL). Em seguida a solução foi transferida para um tubo Falcom e o volume completado com água MiliQ até 25 mL.

4.4 Determinação do teor umidade e teor de cinzas

As amostras foram secas em estufa, 100°C, até peso constante. Após a secagem estas foram calcinadas em forno mufla por 2 horas, à 600°C. As massas referentes a amostra antes da calcinação e após a calcinação foram empregadas no cálculo da % de umidade (Equação 1) e do teor de cinzas (Equação 2).

Para o cálculo do teor de umidade, utilizou-se da equação 1, descrita abaixo.

$$\% \text{ Umidade} = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100 \text{ (equação 1)}$$

Onde:

m_i = massa inicial

m_s = massa seca.

Para o cálculo do teor de cinzas, utilizou-se a equação 2, descrita abaixo:

$$\text{Teor de Cinzas} = \frac{m_c \cdot 100}{m_i} \quad (\text{equação 2})$$

4.5 Determinação dos limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação, foram determinados a partir das equações descritas a baixo:

$$LD = \frac{3 \times Dp}{a} \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

LD: limite de detecção;

Dp: desvio padrão do branco;

a: coeficiente angular da curva padrão.

$$LQ = 3 \times LD \quad (\text{equação 4})$$

Onde:

LQ: limite de quantificação.

4.4 REAGENTES

Os reagentes empregados na digestão das amostras, HNO_3 de grau analítico e H_2O_2 (35%), eram das marcas Anidrol e Êxodo, respectivamente.

4.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Preparou-se uma curva de calibração monoelementar com concentrações que variaram entre 0,01-100 mg L⁻¹ a partir de soluções padrões de As, K, Na, Ni, Pb e Zn

4.6 DETERMINAÇÃO POR MEIO DA FAAS E GFAAS

A quantificação de Ni, Pb e Zn deu-se em um FAAS, da marca PerkinElmer, modelo PinAAcle 900T, e a quantificação de As foi realizada um GFAAS (a curva de

pirólise e atomização empregada foi 110 °C, 130 °C, 1200 °C e 2000 °C) da mesma marca e modelo. Os teores de Na e K deu-se em um espectrofotômetro de chama.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os teores de umidade e cinzas são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Teores de umidade e cinza das amostras de cosméticos

| Identificação da amostra | Teor de Umidade (%) | Teor de Cinzas (%) |
|---------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| B1 | 1,04 | 81,4 |
| B2 | 0,92 | 81,0 |
| S1 | 3,75 | 76,1 |
| S2 | 4,39 | 78,4 |
| P1 | 0,92 | 80,7 |
| P2 | 1,00 | 80,2 |
| A | 4,8 | 13,2 |
| B | 4,7 | 10,6 |
| C | 4,3 | 11,1 |
| D | 5,1 | 14,1 |
| E | 4,2 | 14,5 |
| F | 9,2 | 10,3 |

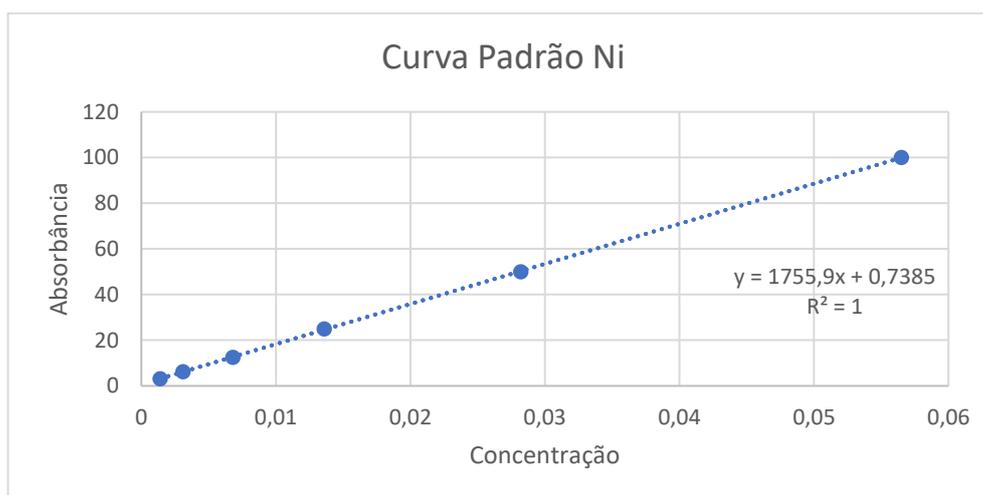
Os teores de umidade variam de 0,92 a 9,2%, sendo os maiores valores encontrados nas amostras de tinta em pó (Tabela 2). Esse resultado indica que estas amostras possuem pouca massa de água na composição da amostra, uma vez que os valores são menores que 10%, resultado que já era esperado devido se tratar de amostras de cosméticos secas e compactas.

Os teores de cinza obtidos para as amostras de blush compacto, pó compacto e sombra compacta apresentaram-se entre 71,6 e 81,4%, sendo os maiores valores observados para as amostras de blush. Esse resultado indica que as amostras possuem um alto teor de matéria inorgânica e um baixo teor de matéria orgânica em sua composição. Os baixos teores de umidade e os altos teores de cinzas observados para as amostras blush compacto, pó compacto e sombra compacta analisadas

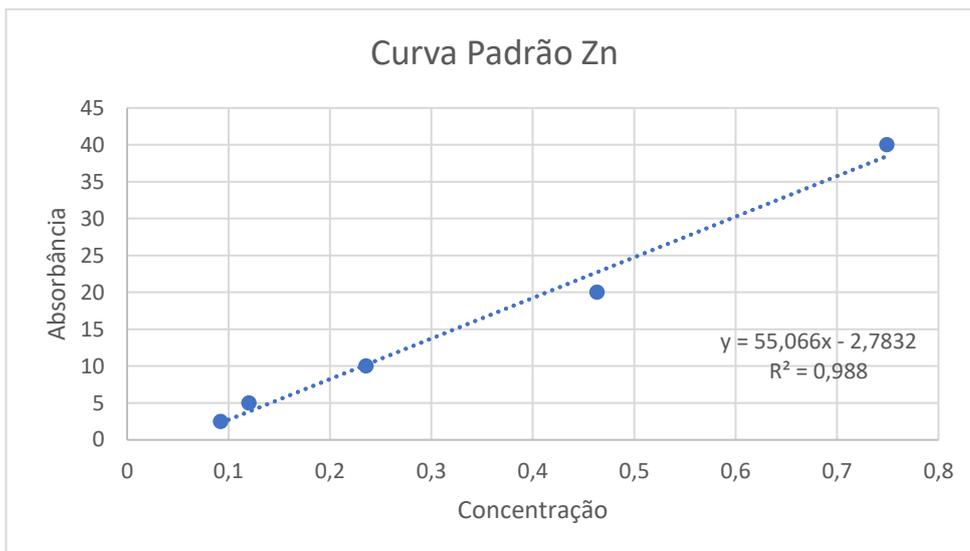
indicam que a composição dos mesmos é majoritariamente de elementos inorgânicos, os quais podem ser derivados dos óxidos aplicados para pigmentação.

Já para as amostras de tinta em pó os teores de cinzas apresentam-se entre 10,3 e 14,5%, sendo os maiores valores observados para as cores laranja e rosa. Esse resultado indica que as amostras de tinta em pó, possuem uma composição majoritariamente de matéria orgânica e um baixo teor de matéria inorgânica em sua composição, se estes comparados com as amostras de blush compacto, pó compacto e sombra compacta.

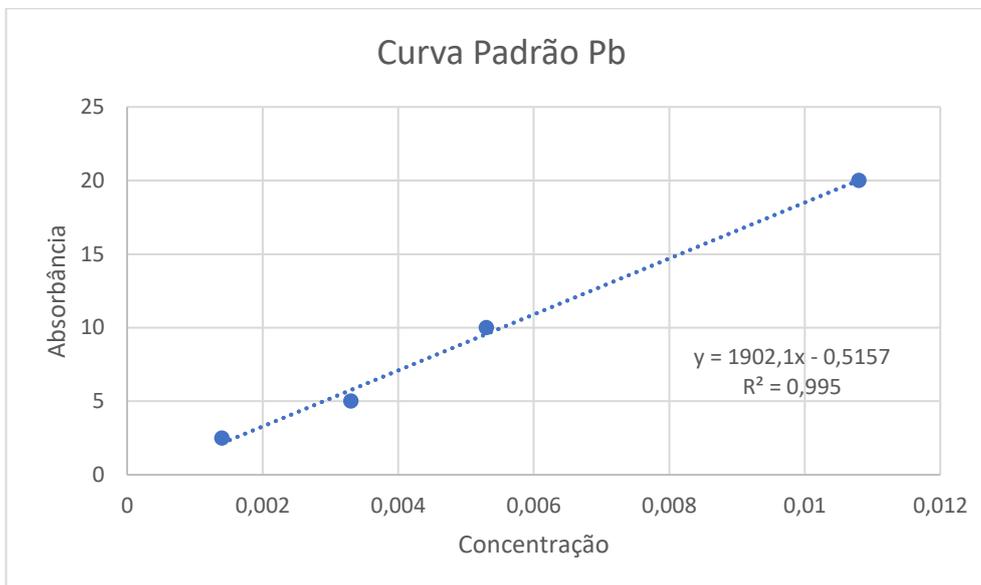
A curva padrão de níquel foi construída a partir de uma solução estoque de 1000 mg.L⁻¹, com 6 pontos, 3,125 ppm, 6,25 ppm, 12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm e 100 ppm. Os limites de detecção e quantificação, seguindo a metodologia 1 foram, respectivamente, 0,0382 ppm e 0,127 ppm, para a metodologia 2, os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0,0245 ppm e 0,0818 ppm.



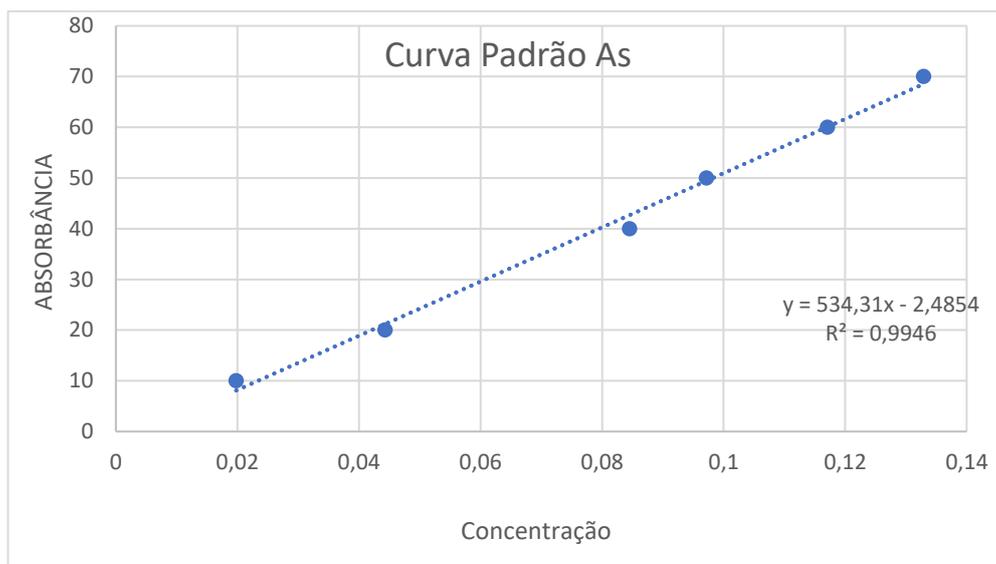
A curva padrão de zinco foi construída a partir de uma solução estoque de 1000 mg.L⁻¹, com 5 pontos, 2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm e 40 ppm. Os limites de detecção e quantificação, seguindo a metodologia 1, foram, respectivamente, 0,334 ppm e 1,11 ppm, para a metodologia 2, os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0,0877 ppm e 0,292 ppm.



A curva padrão de chumbo foi construída a partir de uma solução estoque de 1000 mg.L^{-1} , com 4 pontos, 2,5 ppm, 5 ppm, 10 ppm e 20 ppm. Os limites de detecção e quantificação, seguindo a metodologia 1 foram, respectivamente, 0,0227 ppm e 0,0757 ppm, para a metodologia 2, os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0,0270 ppm e 0,0901 ppm.



A curva padrão de arsênio foi construída a partir de uma solução estoque de 1000 mg.L^{-1} , com 6 pontos, 10 ppm, 20 ppm, 40 ppm, 50 ppm, 60 ppm e 70 ppm. Os limites de detecção e quantificação seguindo a metodologia 1 foram, respectivamente, 0,0490 ppm e 0,163 ppm, para a metodologia 2, os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0,00777 ppm e 0,0259 ppm.



A curva padrão de sódio foi construída a partir de uma solução estoque de 1000 mg.L⁻¹, com 6 pontos, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm e 25 ppm. Os limites de detecção e quantificação seguindo a metodologia 1 foram, respectivamente, 5,5 ppm e 16,5 ppm, para a metodologia 2, os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 1,4 ppm e 4,2 ppm.

A curva padrão para o potássio, foi construída a partir de uma solução estoque de 1000 mg.L⁻¹, com 6 pontos, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm e 25 ppm. Os limites de detecção e quantificação seguindo a metodologia 1 foram, respectivamente, 11,1 ppm e 33,3 ppm, para a metodologia 2, os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0 ppm e 0 ppm.

Comparando os limites de detecção obtidos a partir da metodologia 1 e da metodologia 2, pode-se observar que os limites de detecção da metodologia 2 foram menores que os limites de detecção obtidos a partir da metodologia 1, exceto para o analito Pb, o qual se obteve um limite de detecção para metodologia 1 menor que obtido a partir da metodologia 2. Isso indica que a metodologia 2 detecta concentrações menores que a metodologia 1.

Na tabela 3 são apresentados os teores de Ni, Zn, Pb, As, Na e K para as amostras de blush compacto, pó compacto, sombra compacta e tinta em pó, após digestão segundo a metodologia 1.

Tabela 3 – Concentração dos analitos nas amostras de cosméticos seguindo a metodologia 1

| Identificação da amostra | Ni | Zn | Pb | As | Na | K |
|--------------------------|-----------------------------------|----------|------|-------|----------|---------|
| | ------(mg Kg ⁻¹)----- | | | | | |
| B1M1 | n.d. | n.d | n.d. | 2 ± 9 | 98 ± 45 | 43 ± 14 |
| B2M1 | n.d | n.d | n.d | n.d | 106 ± 14 | 52 ± 14 |
| S1M1 | n.d. | n.d | n.d. | n.d | 27 ± 19 | 11 ± 11 |
| S2M1 | n.d. | n.d | n.d. | n.d | 23 ± 0 | 10 ± 0 |
| P1M1 | n.d. | n.d | n.d. | n.d | 56 ± 7 | n.d |
| P2M1 | n.d | n.d | n.d | n.d | 27 ± 7 | 10 ± 0 |
| AM1 | n.d. | 210 ± 49 | n.d. | n.d | 11 ± 7 | n.d |
| BM1 | n.d. | 53 ± 65 | n.d. | n.d | 10 ± 0 | 7 ± 6 |
| CM1 | n.d. | 442 ± 32 | n.d. | n.d | 10 ± 0 | 10 ± 0 |
| DM1 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | 10 ± 0 |
| EM1 | n.d. | 103± 23 | n.d. | n.d | 13 ± 0 | n.d |
| FM1 | n.d. | n.d | n.d. | n.d | 25 ± 0 | n.d |

n.d.: não determinado ou abaixo do LD

Para níquel, nas amostras digeridas seguindo-se a metodologia 1, os teores de concentração obtidos encontraram-se todos abaixo dos limites de detecção. Isso indica que as concentrações de Ni nas amostras estão abaixo de 0,0382 ppm.

Para zinco, digeridas seguindo-se a metodologia 1, as amostras que apresentaram teores acima do limite de detecção foram as amostras de tinta em pó roxa, amarela, azul e rosa (AM1, BM1, CM1 e EM1), as demais amostras apresentaram teores abaixo do limite de detecção. Isso indica que as concentrações de Zn, nas demais amostras, se apresentaram abaixo de 0,334 ppm.

Para chumbo, digeridas seguindo-se a metodologia 1, os teores de concentração obtidos encontram-se todos abaixo dos limites de detecção. Isso indica que as concentrações de Pb nas amostras estão abaixo de 0,0227 ppm.

Para arsênio, digeridas seguindo-se a metodologia 1, apenas uma amostra apresentou teor acima do limite de detecção, a amostra de blush claro (B1M1), as demais amostras apresentaram teor abaixo do limite de detecção. Isso indica que, as demais amostras, apresentaram teores abaixo de 0,0490 ppb.

Para sódio apenas uma amostra apresentou teor abaixo do limite de detecção, a amostra de tinta em pó laraja (DM1), seguindo a metodologia 1, ou seja, a concentração de Na na amostra DM1 apresentou teor abaixo de 5,5 ppm. As demais amostras apresentaram teores acima do limite de detecção.

Para potássio, as amostras que apresentaram valores abaixo do limite de detecção foram o pó claro e as tintas em pó roxa, rosa e verde (P1M1, AM1, EM1 e FM1), seguindo a metodologia 1, ou seja, apresentaram teores, abaixo de 11,1 ppm. As demais amostras apresentaram teores acima do limite de detecção.

Na tabela 4 são apresentados os teores de Ni, Zn, Pb, As, Na e K para as amostras de blush compacto, pó compacto, sombra compacta e tinta em pó, após digestão segundo metodologia 2.

Tabela 4. Concentração dos analitos nas amostras de cosméticos seguindo a metodologia 2

| Identificação da amostra | Ni | Zn | Pb | As | Na | K |
|--------------------------|-----------------------------------|--------------|-----|-----|------------|------------|
| | -----(mg Kg^{-1})----- | | | | | |
| B1M2 | n.d | n.d | n.d | n.d | 50 ± 0 | 9 ± 0 |
| B2M2 | n.d | $0,02 \pm 4$ | n.d | n.d | 4 ± 7 | 17 ± 7 |
| S1M2 | n.d | n.d | n.d | n.d | 8 ± 7 | 17 ± 7 |
| S2M2 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | 13 ± 7 |
| P1M2 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |

| | | | | | | |
|------|-----|----------|-----|-----|-----|-------|
| P2M2 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| AM2 | n.d | 45 ± 2 | n.d | n.d | n.d | 3 ± 5 |
| BM2 | n.d | 2 ± 1 | n.d | n.d | n.d | 6 ± 5 |
| CM2 | n.d | 120 ± 34 | n.d | n.d | n.d | 3 ± 5 |
| DM2 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| EM2 | n.d | 50 ± 21 | n.d | n.d | n.d | 6 ± 5 |
| FM2 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d | 6 ± 5 |

n.d. : não determinado ou abaixo do limite de detecção

Para níquel, nas amostras seguindo a metodologia 2, os teores obtidos encontraram-se todos abaixo do limite de detecção. Isso indica que as concentrações de níquel nas amostras encontraram-se abaixo de 0,0245 ppm.

Para zinco, as amostras que apresentaram valores acima do limite de detecção foram o blush escuro e as tintas em pó roxa, amarela, azul e rosa (B2M2, AM2, BM2, CM2, e EM2), as demais amostras, blush claro, sombra clara, sombra escura, pó claro, pó escuro e as tintas em pó laranja e verde (B1M2, S1M2, S2M2, P1M2, P2M2, DM2 e FM2), apresentaram teores abaixo do limite de detecção. Isso indica que essas amostras, apresentaram concentração inferior a 0,0877 ppm.

Para chumbo, todas as amostras encontram-se todas abaixo do limite de detecção. Isso indica que a concentração de Pb em todas amostras encontram-se em teores inferiores a 0,0270 ppm.

Para arsênio, todas as amostras apresentaram teores abaixo do limite de detecção. Isso indica que a concentração de As nas amostras apresentaram teores abaixo de 0,00777 ppb.

Para sódio, as amostras que apresentaram teores acima do limite de detecção foram o blush claro, blush escuro e a sombra clara (B1M2, B2M2 e S1M2), as demais amostras apresentaram teores abaixo dos limites de detecção. Isso indica que essas amostras apresentaram concentrações de Na inferiores a 1,4 ppm.

Para potássio, as amostras pó claro, pó escuro e tinta em pó laranja (P1M2, P2M2 e DM2) encontraram-se abaixo do limite de detecção, as demais amostras

apresentaram-se acima do limite de detecção. Isso indica que as amostras P1M2,P2M2 e DM2 não possuíam K em sua composição, uma vez que o limite de detecção para este elemento, seguindo-se a metodologia 2, foi 0 ppm.

CONCLUSÃO

Para o zinco, as amostras de tinta em pó (A, C, E) digeridas seguindo a metodologia 1, encontraram-se com teores acima do imposto pela ANVISA (acima de 100 ppm). Apenas a amostra de tinta em pó (C) digerida seguindo a metodologia 2, apresentou teores acima do imposto pela ANVISA (acima de 100 ppm). As amostras de pó compacto, blush, sombra e tinta em pó (D, F) apresentaram valores abaixo dos limites de detecção e quantificação, tanto para a metodologia 1 quanto para a metodologia 2.

Para o níquel e o chumbo, todas as amostras apresentaram teores abaixo dos limites de detecção e quantificação.

Para o arsênio, a amostra de blush (B1) apresentou teor acima do limite de detecção, seguindo a metodologia 1, já as demais amostras apresentaram teores abaixo dos limites de detecção e quantificação, tanto para a metodologia 1 quanto para a metodologia 2.

Para o sódio, apenas uma amostra de tinta em pó (D) apresentou teor abaixo do limite de detecção, as demais amostras apresentaram teores acima do limite de detecção, seguindo a metodologia 1. Seguindo-se a metodologia 2, apenas as amostras de blush e sombra (B1, B2, S1) apresentaram teores acima do limite de detecção, as demais amostras apresentaram teores abaixo dos limites de detecção.

Para o potássio, as amostras de pó compacto e tinta em pó (P1, A, E, F) apresentaram valores abaixo do limite de detecção, as demais amostras apresentaram teores acima do limite de detecção, seguindo-se a metodologia 1. Seguindo-se a metodologia 2, as amostras de pó compacto e tinta em pó (P1, P2 e D) encontraram-se abaixo do limite de detecção, as demais amostras apresentaram-se acima do limite de detecção.

Comparando os limites de detecção e quantificação, seguindo as metodologias 1 e 2, pode-se observar que os limites de detecção seguindo a metodologia 2, obteve valores mais baixos, deste modo, detectando concentrações mais baixas do que a metodologia 1. Exceto para o analito Pb, o qual a metodologia 1 apresentou limites de detecção e quantificação menores que a metodologia 2. A partir disso, confirmamos que há diferença entre as metodologias.

REFERÊNCIAS

- ATZ, V. L. **Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Elementos Traço em Sombra para Área dos Olhos e Batom**. [s.l: s.n.].
- BOCCA, B. *et al.* Toxic metals contained in cosmetics: A status report. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 68, n. 3, p. 447–467, 1 abr. 2014.
- CHEVILLOTTE, G. *et al.* Exposure method development for risk assessment to cosmetic products using a standard composition. **Food and Chemical Toxicology**, v. 68, p. 108–116, 2014.
- CHOPHI, R. *et al.* Trends in the forensic analysis of cosmetic evidence. **Forensic Chemistry**, v. 14, n. March, p. 100165, 2019.
- FERREIRA, B. L. *et al.* Extração assistida por ultrassom para determinação de Fe, K e Na em amostras de achocolatado em pó. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, n. 3, p. 236–242, 18 dez. 2014.
- KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. DE. **Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1. Fundamentos e atomização com chama**, 2004. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em: 19 maio. 2019
- KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. DE. **Espectrometria de Absorção Atômica Parte 2. Atomização eletrotérmica em forno de grafite**, 2003. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4292097/mod_resource/content/1/Apostila%20AAS-parte%20%20%28ETAAS%29.pdf>. Acesso em: 22 de novembro de 2019
- MELO, L. C. A.; SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 556–561, 2008.
- NOHYNEK, G. J. *et al.* Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 243, n. 2, p. 239–259, 1 mar. 2010.
- SANI, A.; GAYA, M. B.; ABUBAKAR, F. A. Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in kano metropolis, Nigeria. **Toxicology Reports**, v. 3, p. 866–869, 1 jan. 2016.
- SODRÉ, F. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GRASSI, M. T. **DIGESTÃO**

FOTOQUÍMICA, ASSISTIDA POR MICROONDAS, DE ÁGUAS NATURAIS: APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE PARTIÇÃO E ESPECIAÇÃO DO COBRE
MICROWAVE-ASSISTED PHOTOCHEMICAL DIGESTION OF NATURAL WATERS: APPLICATION IN PARTITION AND SPECIATION STUDIES OF COPPERQuim. Nova. [s.l: s.n.]. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v27n5/a03v27n5.pdf>>. Acesso em: 19 maio. 2019.

SOUSA, R. A. DE; CAMPOS, N. DA S.; ORLANDO, R. **Apostila de Apoio PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ELEMENTAR**Juiz de Fora, 2015. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/07/Apostila-PREPARO-DE-AMOSTRAS-Analítica-Avançada.pdf>>. Acesso em: 19 maio. 2019

ULLAH, H. *et al.* Comparative study of heavy metals content in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 10–18, 1 jan. 2017.

Disponível em:

<<https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/tecnologia/LUCIANAMARIASARA N/espectroscopia-de-absorcao-atmica-versao-final.pdf>>. Acesso em: 22 de novembro. 2019.