

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIEL TERRA CASTILHO DOS ANJOS

**Desenvolvimento da extração assistida por ultrassom para determinação de manganês  
em pó bronzeador por FAAS**

Uberlândia

2019

GABRIEL TERRA CASTILHO DOS ANJOS

**Desenvolvimento da extração assistida por ultrassom para determinação de manganês  
em pó bronzeador por FAAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Ciências da Terra

Orientador: Nivia Maria Melo Coelho.

Uberlândia

2019

GABRIEL TERRA CASTILHO DOS ANJOS

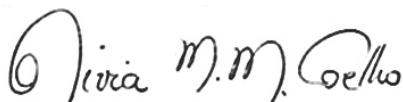
**Desenvolvimento da extração assistida por ultrassom para determinação de manganês em pó bronzeador por FAAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Ciências da Terra

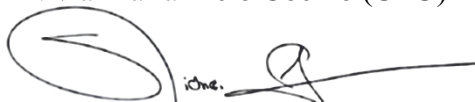
Uberlândia, 17 de dezembro de 2019.

Banca Examinadora:



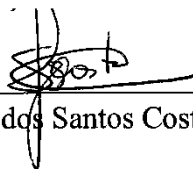
---

Nivia Maria Melo Coelho (UFU)



---

Sidnei Gonçalves da Silva (UFU)



---

Bruno Elias dos Santos Costa (UFU)

Dedico este trabalho à minha família Eduardo e Maria Luiza e Rafael Terra, por todo o apoio e carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a professora Nivia pelo incentivo e orientação durante o trabalho de Iniciação Científica e neste Trabalho de Conclusão de Curso.

Aos meus pais, Eduardo e Maria Luiza e ao meu irmão, Rafael, por todo o apoio e carinho e atenção oferecida.

Aos professores Sidnei e Bruno por toda atenção, conversas e aprendizados.

Aos meus incríveis amigos Andréia, Gustavo, Caio e Mariana por todo o auxílio, motivação, companheirismo, carinho, risadas, abraços, sorrisos e todos os momentos inesquecíveis, me dando forças para completar essa etapa.

A Universidade Federal de Uberlândia, por ter permitido o uso dos laboratórios e equipamentos para realização deste estudo.

Agradeço também a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram de alguma forma para realização desse trabalho.

A CNPq e FAPEMIG.

“Quero cada vez mais aprender a ver como belo aquilo que é necessário nas coisas: – assim me tornarei um daqueles que fazem belas as coisas.

Amor fati: seja este, doravante, o meu amor!”

(NIETZSCHE, 2001, p. 166)

## RESUMO

O presente trabalho teve como finalidade desenvolver um método de preparo de amostra partindo da extração assistida por ultrassom e determinar a concentração de manganês em pó bronzeador utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama. Os parâmetros que influenciam a extração foram avaliados, como a natureza e o volume do extrator, tempo de sonicação e temperatura. As melhores condições experimentais obtidas foram: massa de amostra: 300 mg, solução extratora: ácido clorídrico concentrado, volume da solução extratora: 2,0 mL, temperatura de extração: 47,5 °C e tempo de sonificação: 30 minutos. A metodologia proposta apresentou bons resultados de precisão e exatidão, visto que os valores obtidos a partir dos testes de recuperação (96-108%) e cálculo do RSD% ( $2,41 \pm 1,02\%$ ) estão dentro dos limites estabelecidos pela AOAC, e baixos limites de detecção e quantificação, 0,0070 e 0,0234 mg L<sup>-1</sup>; respectivamente. A determinação de Mn em uma amostra resultou numa concentração de 74,57 µg g<sup>-1</sup> de pó bronzeador, estando dentro dos limites estabelecidos pela ANVISA.

**Palavras-chave:** Extração. Ultrassom. Preparo de amostra. Manganês. Pó bronzeador.

## ABSTRACT

The present work intended to develop a sample preparation method for ultrasound assisted extraction and determine the concentration of manganese in bronzer using a Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). Some parameters that influence the extraction, such as the nature and volume of the extractor, application time and temperature, were evaluated.

The best experimental conditions were: sample mass: 300 mg, extractor solution: concentrated hydrochloric acid, extractor solution volume: 2.0 mL, extraction temperature: 47.5 °C and sonification time: 30 minutes.

The proposed methodology presented adequeted results of precision and accuracy, since the values obtained from the recovery tests (96-108%) and calculation of the RSD% ( $2.41 \pm 1.02\%$ ;) are within the limits established by AOAC, and low limits of detection and quantification, 0.0070 and 0.0234 mg L<sup>-1</sup>; respectively.

Determination of Mn in a sample resulted in a concentration of 74.57 µg g<sup>-1</sup> of bronzer, within the limits set by ANVISA.

**Keywords:** Metal extraction. Ultrasound. Sample preparation. Manganese. Bronzer.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Exemplo de transição eletrônica causada por absorção de energia.....	14
Figura 2 -	Variação de cores em relação ao nox do manganês. Da esquerda para a direita compostos de manganês do nox +2 ao +7.....	15
Figura 3 -	Sequência de etapas envolvidas em um processo analítico.....	16
Figura 4 -	Fases da microbolha gerada a partir da incidência de ondas ultrassônica em soluções líquidas.....	18
Figura 5 -	Fotografia do banho e Processador ultrassônico.....	19
Figura 6 -	Diagrama representando a técnica FAAS.....	20
Figura 7 -	Modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio. A energia emitida por uma fonte de luz, em um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) é absorvida, gerando o fenômeno de transição/relaxação eletrônica .....	21
Figura 8 -	Procedimento de extração assistida por ultrassom.....	23
Figura 9 -	Região com maior intensidade de incidência de ondas ultrassom.....	24
Figura 10 -	Gráfico da relação do tipo de solução extratora utilizada com a absorbância.....	25
Figura 11 -	Gráfico da de relação entre absorbância e massa da amostra.....	26
Figura 12 -	Gráfico da relação do volume do extrator em relação à eficiência de extração.....	27
Figura 13 -	Gráfico da influência do tempo de sonicação durante a extração e comparação utilizando apenas agitação mecânica por 30 minutos.....	27
Figura 14 -	Gráfico da influência da temperatura na extração do analito.....	28
Figura 15 -	Gráfico da curva de calibração em meio aquoso e valor experimental da concentração de manganês na amostra (sinalizado por linhas que interceptam os eixos).....	31
Figura 16 -	Gráfico da curva utilizando-se o método de adição de padrão interno.....	32
Figura 17 -	Gráfico da comparação entre as retas geradas a partir do estudados.....	32
Figura 18 -	Gráfico da extrapolação da reta obtida a partir do método de adição de padrão interno.....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Relação recuperação em função da adição de uma concentração conhecida do analito de interesse.....	29
Tabela 2 -	LD e LQ calculados para o método proposto.....	30
Tabela 3 -	Condições utilizadas na realização das extrações para determinar o analito de interesse.....	30

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RSD	Desvio padrão relativo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
1.1	<b>Cosméticos: revisão histórica.....</b>	<b>12</b>
1.2	<b>Compostos inorgânicos: corantes e pigmentos.....</b>	<b>14</b>
1.3	<b>Manganês.....</b>	<b>14</b>
1.3.1	Toxicidade .....	15
1.4	<b>Preparo de amostra .....</b>	<b>16</b>
1.5	<b>Extração de metais assistida por ultrassom .....</b>	<b>17</b>
1.6	<b>Absorção atômica em chama (FAAS).....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>22</b>
2.1	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>22</b>
3.1	<b>Reagentes e preparo de soluções .....</b>	<b>22</b>
3.2	<b>Instrumentação .....</b>	<b>22</b>
3.3	<b>Extração assistida por ultrassom .....</b>	<b>23</b>
3.3.1	Otimização da extração assistida por ultrassom .....	23
3.3.2	Curva de calibração em meio aquoso e método de adição de padrão interno .....	23
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
4.1	<b>Otimização da extração assistida por ultrassom.....</b>	<b>24</b>
4.1.1	Identificação da região de melhor distribuição de radiação .....	24
4.1.2	Otimização do tipo de solução extratora .....	25
4.1.3	Avaliação da quantidade de amostra .....	25
4.1.4	Otimização do volume de solução extratora.....	26
4.1.5	Otimização do tempo de sonicação .....	27
4.1.6	Otimização da temperatura de extração.....	28
4.2	<b>Figuras de mérito.....</b>	<b>29</b>
4.3	<b>Determinação da concentração de manganês na amostra .....</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>34</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>35</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Cosméticos: revisão histórica

A palavra “cosmético” originou-se na Grécia durante o século XVI, derivando da palavra *kosmetikós*, que significa “relativo ao adorno”. *Kosmetikós* advém do termo *Kosmos*, que implica em uma noção de beleza, quando relacionada à ordem, de acordo com os padrões culturais de comparação pré-estabelecidos (SCHUTZ; SCHAEFER; FRANÇA, 2011).

Há evidências da utilização de cosméticos desde 4000 a.C. Os registros mais antigos provêm dos egípcios, que possuíam o hábito de se lavarem cerca de três vezes ao dia, a fim de manter e preservar a limpeza para enfrentar um clima bastante arenoso e quente (FRANQUILINO, 2016).

Além dos cuidados com a limpeza, a beleza também consistia como uma preocupação evidente no Antigo Egito. A maquiagem nos olhos, por exemplo, era amplamente utilizada por homens e mulheres no dia-a-dia, com o intuito de evitar o contato direto com Rá, o deus do sol (GALEMBECK; CSORDAS, 2009).

As misturas utilizadas como maquiagem por esse povo possuíam em sua composição metais, como o cobre, presente nos cristais de malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), que conferiam tons esverdeados para impregnar e proteger as pálpebras dos nobres (SOUZA, 2008). Além disto, projetavam o alongamento dos olhos com o auxílio do Khôl, uma pasta preta resultante da mistura de gordura animal com sulfeto de chumbo (PbS). Eram utilizados, também, extratos vegetais misturados com compostos metálicos para tingir os pelos do corpo e uma tintura a base de argila para tingir os lábios (SCHUTZ; SCHAEFER; FRANÇA, 2011).

A importância dos hábitos egípcios citados anteriormente é conferida devido sua ampla influência em tantas outras civilizações (FRANQUILINO, 2016). Na Grécia, durante o século VIII a.C., por exemplo, havia o costume de se lavar antes de realizar preces, sacrifícios, viagens e ao chegar ao destino pretendido. Utilizavam pó à base de chumbo e outros metais e argila para hidratação e esfoliação facial. Além disto, o giz era bastante utilizado para cobrir o corpo das mulheres como sinônimo de status social superior (SCHUTZ; SCHAEFER; FRANÇA, 2011).

Durante a conquista do Mediterrâneo, a população romana, também, adotou alguns hábitos relacionados à higiene. Desenvolveram aquedutos, casas de banho e fontes públicas. A limpeza se tornou uma virtude de extrema elegância. Os banhos romanos duravam cerca de 2 a 3 horas e gastava-se, em média, 1100 litros de água por habitante (FRANQUILINO, 2016).

O uso de maquiagem era extremamente comum, no teatro romano, pois permitia que os atores interpretassem diferentes personagens. Eram produzidas misturas de óleos com pigmentos extraídos, usualmente, do açafrão, mostarda e rochas. Assim, devido a presença de metais, como chumbo e mercúrio, a morte dos atores por intoxicação era bastante recorrente na época. (SCHUTZ; SCHAEFER; FRANÇA, 2011).

Após as invasões dos Ostrogodos de Vitige, por volta de 537 d.C., alguns aquedutos foram destruídos, outros caíram em desuso devido a falta de manutenção e os banhos se tornaram cada vez mais raros (SCHMOLL, 2015). Ao mesmo tempo, a doutrina cristã conquistava cada vez mais atenção, prestígio e poder – fato este que influenciou a população e todas as gerações seguintes. Assim, “a única cura para os males do corpo era a intervenção divina” (FRANQUILINO, 2009 apud SCHUTZ; SCHAEFER; FRANÇA, 2011). Com isto, toda a cultura relacionada à beleza, saúde e higiene passou a sofrer mudanças devido influências políticas e religiosas (SCHUTZ; SCHAEFER; FRANÇA, 2011). Mudanças que perduraram por muito tempo e foram intensificadas no século XIII, durante o auge da peste negra. Acreditava-se que banhos quentes dilatavam os poros e favorecia a entrada da peste no corpo e, assim, nos 400 anos seguintes, lavar o corpo era considerado pecado grave. Utilizava-se bastantes perfumes e/ou pastas para higienizar as mãos, rosto e partes íntimas, o que acabou convergindo para o aumento do uso de cosméticos. (GALEMBECK; CSORDAS, 2009)

Durante o século XIX, em cada família, receitas caseiras de cosméticos eram passadas de geração em geração. As donas de casa os produziam em suas respectivas residências utilizando ingredientes como limonada, creme de pepino, leite, água de rosas, entre outros (GALEMBECK; CSORDAS, 2009). Porém, somente no século XX, com a ascensão da indústria química, os cosméticos se tornaram acessíveis para uso geral. Em 1921, o batom foi o primeiro produto a ser embalado e vendido em cartucho, chamando a atenção de várias empresas para o estudo e desenvolvimento de novas formulações (SOUZA, 2008) como, por exemplo, o pó bronzeador.

Atualmente, de acordo com a ANVISA na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 211, de 14 de julho de 2005, os cosméticos são produtos de higiene e estética, constituídos por substâncias naturais e/ou sintéticas, para uso externo, em diversas partes do corpo humano (pele, unhas, lábios, sistema capilar, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral), utilizados com o objetivo de limpá-las, perfumá-las, protegê-las ou mantê-las em bom estado. Assim, a indústria global de cosméticos cresce em uma taxa anual de 7,14%, com um valor estimado de quase 805 bilhões de dólares até 2023 (CVETKOVSKA, 2019).

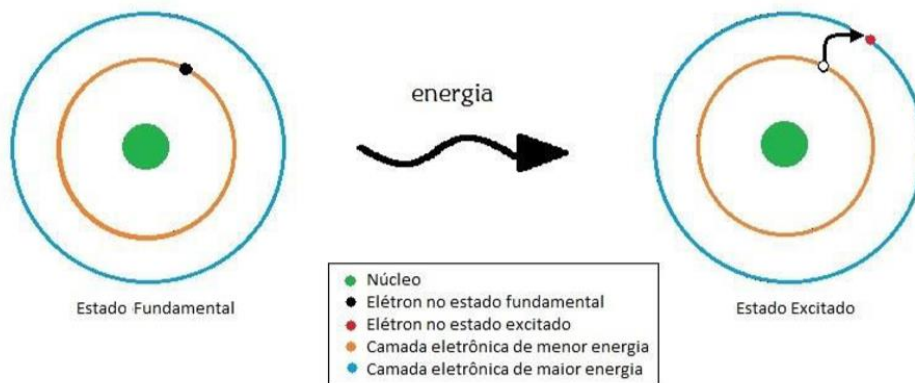
A composição dos cosméticos podem incluir metais tóxicos para conferir pigmentação, gerando uma problemática quanto à exposição prolongada.

## 1.2 Compostos inorgânicos: corantes e pigmentos

As cores que os metais e seus compostos produzem são extremamente atraentes e, por isto, explorada há muito tempo e utilizadas, até hoje, na composição de tintas e pigmentos.

A formação das cores observadas em determinados compostos inorgânicos é baseada nas transições eletrônicas devido a energia absorvida quando expostos a determinados comprimentos de onda da luz (Figura 1), refletindo sua cor complementar, a qual somos capazes de constatar visualmente (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

Figura 1 - Exemplo de transição eletrônica causada por absorção de energia



Fonte: MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015.

Os compostos levados em consideração são, geralmente, sais, óxidos ou complexos de íons metálicos. Os metais envolvidos possuem região eletrônica volumosa, com elétrons presentes em subníveis d e/ou f, que estão mais afastados do núcleo e com carga efetiva nuclear menos eficaz em relação a outros tipos de compostos, necessitando, então, de menor energia para sofrer estas transições, as quais são responsáveis pela formação da cor destes compostos (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

## 1.3 Manganês

O manganês é um metal de transição de número atômico 25 e massa molar de 54,94 g mol<sup>-1</sup>, pertencente ao grupo 7 da tabela periódica e o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre. É um metal cinza escuro, duro, quebradiço e bastante reativo (STEFANIE; WEI, 2015).

O manganês possui configuração eletrônica [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>, mas pode ser encontrado com até 11 números de oxidação diferentes, entre -3 e +7, sendo +2 o nox mais estável, que

corresponde ao íon  $Mn^{2+}$ . Devido a esta particularidade pode proporcionar transições eletrônicas com níveis energéticos diferentes, concedendo origem a diversos compostos de cores distintas (ROCHA; AFONSO, 2012), como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Variação de cores em relação ao nox do manganês. Da esquerda para a direita compostos de manganês do nox +2 ao +7.



Fonte: ROCHA; AFONSO, 2012.

Muito antes de ser oficialmente descoberto, devido a grande quantidade de cores geradas, os compostos de manganês já eram utilizados em pinturas rupestres, coloração de vidros, manufaturas de tintas e pigmentos, podendo, também, ser aplicados na indústria de cosméticos (ROCHA; AFONSO, 2012), entretando, existe uma problemática associada aos efeitos gerados a partir da exposição prolongada devido suas propriedades tóxicas ao organismo.

### 1.3.1 Toxicidade

Os metais, principalmente os de transição, fazem parte de inúmeros processos biológicos para o correto funcionamento de enzimas. O manganês faz parte deste conjunto de metais, participando como cofator de enzimas importantes, como a Superóxido Dismutase (SOD) e contribuindo no processo de síntese e do metabolismo de neurotransmissores (STEFANIE; WEI, 2015).

Em contrapartida, o manganês pode ter um efeito prejudicial. Se encontrado em excesso, pode inibir funções mitocondriais, reduzir a quantidade disponível de glutathiona, além de gerar espécies reativas em nosso organismo, como superóxidos, peróxidos e radicais hidroxila (CAUDLE *et al.*, 2012).

O manganês é absorvido rapidamente pelo corpo através da exposição oral ou por inalação, apresentando um longo tempo de meia-vida quando acumulado nos tecidos ósseos – cerca de 8 a 9 anos. Quando inalado, o metal é absorvido rapidamente e chega na região cerebral em, aproximadamente, 48 horas (STEFANIE; WEI, 2015).

A exposição prolongada ao manganês, principalmente por inalação, induz sintomas semelhantes ao Parkinson, como redução do desempenho neurocomportamental, redução da



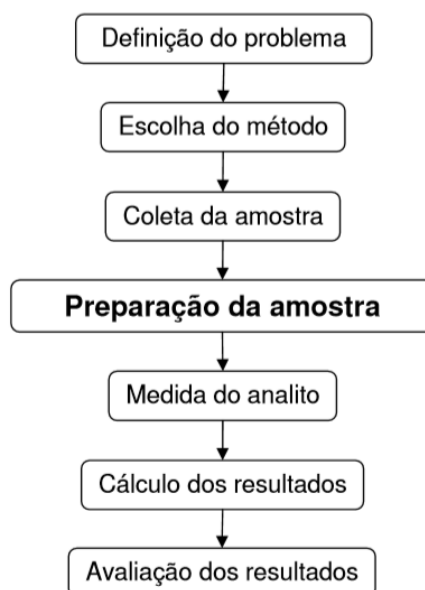
função motora e vários outros sintomas neurológicos e respiratórios, estes que estão hoje associados ao Manganismo (CAUDLE *et al.*, 2012).

Esta exposição excessiva pode acontecer de várias formas, como por exemplo, durante a ingestão de alimentos contaminados, e a exposição ao produto de alguns aditivos combustíveis (CAUDLE *et al.*, 2012), por esse motivo é de suma importância o constante monitoramento de Mn em vários tipos de amostras.

#### 1.4 Preparo de amostra

Quando se pretende realizar uma análise química, seguindo o protocolo analítico, há uma série de estágios que precisam ser considerados dentro da metodologia científica, como apresentado na Figura 3. Considerando todas as etapas, o preparo de amostras é de extrema importância. Nesta etapa, geralmente, é consumido cerca de 61% do tempo total das análises, contribui com, aproximadamente, 30% dos erros totais durante e, frequentemente, é a fase com custo mais elevado dos procedimentos (BRANDÃO, 2010 apud KRUG, 2008).

Figura 3 - Sequência de etapas envolvidas em um processo analítico.



Fonte: BRANDÃO, 2010.

Esta etapa representa o conjunto de técnicas e procedimentos necessários para modificar química ou fisicamente uma amostra e transferir o analito de interesse para um meio ou forma, que seja mais viável quantificar de maneira mais precisa e exata (BRANDÃO, 2010).

Considerando a enorme abrangência da Química Analítica, esta etapa engloba inúmeros tipos de procedimentos que podem ser mais aplicáveis para determinados tipos de amostras ou

analitos. Em algumas situações, é necessário administrar uma combinação de técnicas, originando procedimentos longos e de alta complexidade (BRANDÃO, 2010).

Geralmente, os procedimentos de preparo de amostra para quantificação de elementos inorgânicos são baseados, principalmente, nos métodos de decomposição (quando há matriz parcialmente orgânica) e/ou dissolução (KRUG, 2008), porém, em algumas circunstâncias podem requerer tratamentos como extração, pré-concentração e purificação (BRANDÃO, 2010).

Além de se considerar o tipo e a natureza da amostra, deve-se atentar à técnica que será utilizada para quantificar o analito de interesse, pois algumas técnicas permitem análises de amostras no estado sólido, outras permitem apenas determinações do analito presente em fase aquosa ou suspensão (SOUSA; CAMPOS; ORLANDO, 2015). Para determinar metais utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)*, no caso de cosméticos como *blush*, pós compactos, sombras e pós bronzeadores, é necessário, então, transferir o analito de interesse para uma fase aquosa em uma etapa anterior à análise.

As metodologias mais convencionais para realizar este tipo de preparo de amostra envolvem técnicas como a digestão em meio ácido com aquecimento (GUEKEZIAN; LIMA JÚNIOR, 2018) e o emprego do uso da digestão ácida em micro-ondas, em altas pressões e temperatura (ATZ, 2008). Os procedimentos que utilizam a digestão ácida dependem, muitas vezes de um alto volume de reagentes, enquanto a utilização do micro-ondas depende de equipamentos com custo elevado.

A fim de suprir uma perspectiva prática, econômica e ambiental, há uma frequente busca para desenvolver métodos de preparo de amostra que sejam simples, rápidos, com baixo consumo de reagentes, com alta precisão e exatidão (BRANDÃO, 2010). Neste contexto, explorar tecnologias alternativas, como o uso do ultrassom, constitui-se como uma ótima opção para auxiliar a extração do analito de interesse, uma vez que este facilita e acelera algumas etapas do processo analítico, permitindo menor consumo de tempo e reagentes (ARRUDA; RODRIGUEZ; ARRUDA, 2003).

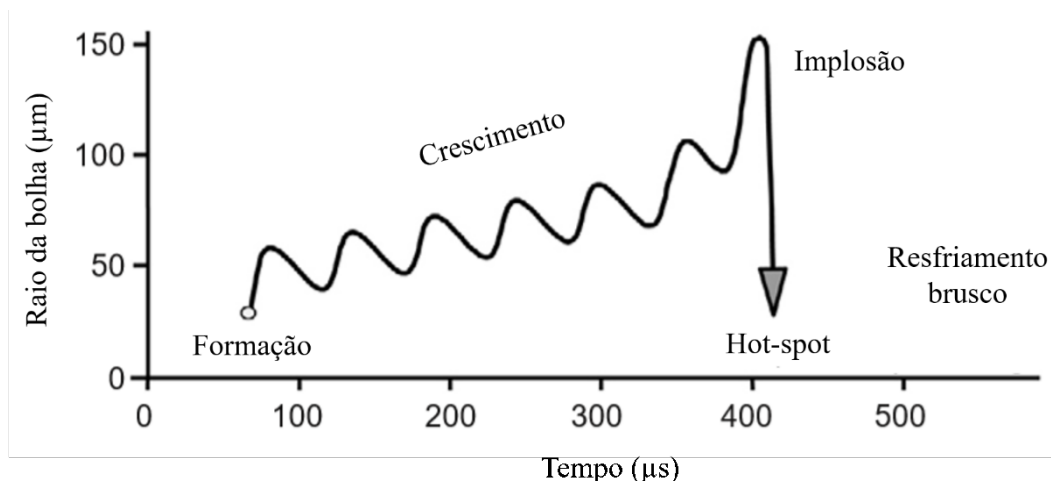
### **1.5 Extração de metais assistida por ultrassom**

Desde o século XX, a energia ultrassônica vem sendo amplamente explorada em diversas aplicações industriais, medicinais e na ciência (BERNARDO; ASCHERI; CARVALHO, 2016). O estudo sobre o ultrassom beneficiou, principalmente, metodologias de

pré-tratamento de amostras e, devido sua alta eficiência e simplicidade, tem sido comparados com métodos tradicionais (BENDICHO; LAVILLA, 2013).

Ondas ultrassom são vibrações mecânicas que exigem um meio de propagação e trabalham em altas frequências, sendo inaudíveis para os seres humanos (GARCÍA; CASTRO, 2002). Nos equipamentos mais tradicionais, as ondas são geradas a partir de um cristal piezoelétrico, o qual é submetido à uma diferença de potencial, vibrando em frequências entre 15-50 kHz. A irradiação destas ondas em um meio líquido proporciona a formação, expansão e implosão de microbolhas, fenômeno que, hoje, denomina-se de cavitação. A implosão destas microbolhas gera um pequeno ponto (*hot-spot*) com altas temperaturas (em torno de 5300°C) e alta pressão (1000 atm), no qual sua energia se dissipa rapidamente como apresentado na Figura 4 (SUSLICK, 1990).

Figura 4 - Fases da microbolha gerada a partir da incidência de ondas ultrassônica em soluções líquidas.



Fonte: Traduzido de GARCÍA; CASTRO, 2002.

Quando misturas heterogêneas são irradiadas com vibrações nesta frequência e o efeito de cavitação acontece próximo à superfície do sólido, as implosões das microbolhas impulsionam jatos de alta velocidade na direção desta superfície, causando certa degradação e, conseqüentemente, exposição da matriz que o compõe. Em suspensões contendo partículas menores, as ondas ultrassônicas proporcionam um aumento significativo na velocidade das colisões entre elas, resultando em grandes alterações morfológicas e químicas (SUSLICK, 1990).

Comercialmente, existem duas formas de se usufruir da energia ultrassônica: banhos ou processadores ultrassônicos, apresentados na Figura 5. Ainda que os banhos sejam os mais utilizados, as sondas conseguem ser mais eficientes em relação à emissão das ondas. Nos banhos, apenas um pequeno volume da amostra é atingida, de forma homogênea, pelo

fenômeno de cavitação, afetando diretamente as metodologias analíticas no que diz respeito à reprodutibilidade e repetibilidade., já as sondas são imersas diretamente na amostra, a frequência é ajustável e toda a energia é concentrada em uma única região, favorecendo ainda mais o efeito da cavitação (GARCÍA; CASTRO, 2002).

Figura 5 – Fotografia do banho e Processador ultrassônico



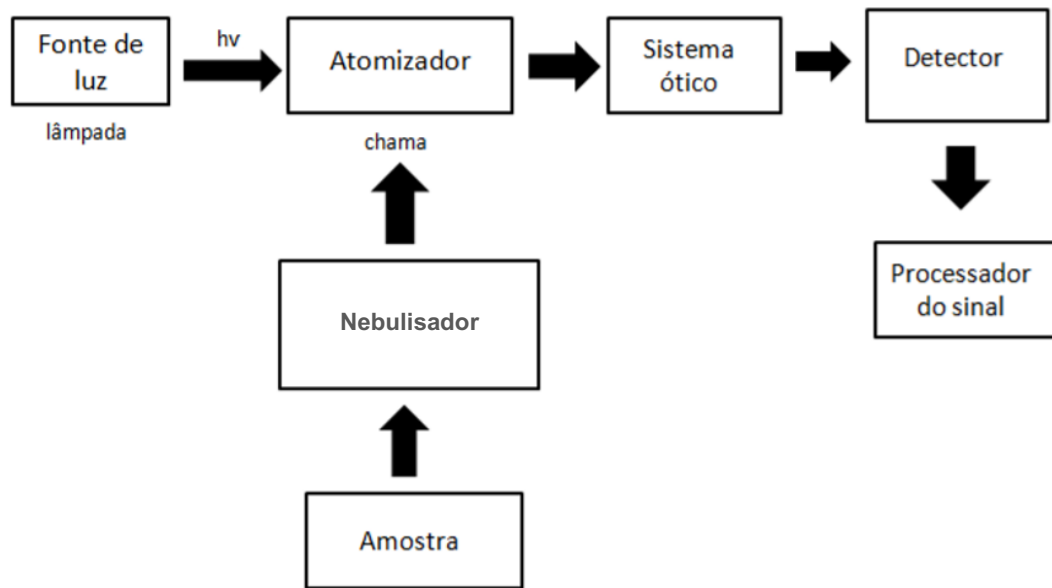
Fonte: Sites da Unique e Nanolab, respectivamente. Disponíveis em: <<http://www.unique.ind.br/usc1600inox.html>> e <[www.nano-lab.com/ultrasonic-probe-dispersion-equipment](http://www.nano-lab.com/ultrasonic-probe-dispersion-equipment)>. Acesso em dezembro de 2019.

As extrações de metais assistidas por ultrassom, geralmente, proporcionam uma recuperação quantitativa do analito e, por isto, têm ganhado bastante atenção em procedimentos de preparo de amostras, modificando, assim, as metodologias tradicionais que dependem do uso de grandes volumes de ácidos concentrados, elevada temperaturas e altas pressões (SUSLICK, K. S., 1990).

### 1.6 Espectrometria por absorção atômica em chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica que possui como fundamento a medida da atenuação, causada pela excitação de átomos gasosos no estado fundamental, da luz emitida por uma fonte de radiação em um comprimento de onda específico. A atomização destes componentes é realizada através da nebulização da amostra em uma chama (ar-acetileno) de alta temperatura. Partindo deste princípio, pode-se quantificar uma enorme gama de elementos químicos em variados tipos de amostras (SKOOG et al., 2006). O diagrama da disposição dos componentes envolvidos na técnica está apresentado na Figura 6.

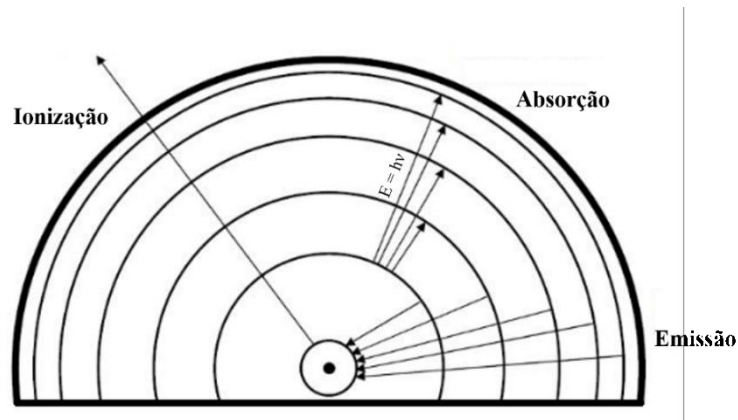
Figura 6 - Diagrama representando a técnica FAAS.



Fonte: adaptado de ALVES, 2016.

Esta metodologia é extremamente precisa e seletiva, uma vez que átomos no estado fundamental possuem uma faixa bastante estreita de absorção dentro do espectro eletromagnético (0,002 a 0,005 nm), além disto, a quantidade de energia necessária para realizar a transição eletrônica é única para cada elemento (SKOOG et al., 2006). Pode-se constatar estas observações a partir do modelo atômico de Bohr, no qual é demonstrado que, ao absorver energia em quantidades específicas, elétrons realizam transações entre os diferentes níveis do átomo (estado excitado) e, quando retornam ao seu estado fundamental (relaxação), emitem radiação equivalente à diferença de energia entre os dois níveis, como apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio. A energia emitida por uma fonte de luz, em um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) é absorvida, gerando o fenômeno de transação/relaxação eletrônica.



Fonte: Adaptado de CRONODON, disponível em: <<https://cronodon.com/Atomic/AtomTech3.html>>. Acesso em dezembro, 2019.

Portanto, baseado nestes conceitos, a técnica FAAS possibilita quantificar um determinado elemento quando atomizado pela chama, pois existe uma relação diretamente proporcional (descrita pela lei de Lambert-Beer) entre a concentração do analito de interesse e a atenuação da luz emitida pela fonte primária de radiação, a qual denomina-se de Absorbância, como apresentado na equação abaixo (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Fonte: KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004.

Uma vez que:

A = Absorbância;

I = Intensidade de radiação detectada;

$I_0$  = Intensidade total de luz emitida pela fonte de luz;

$\varepsilon$  = Coeficiente de absorvidade molar;

b = Espessura do caminho óptico;

C = Concentração de átomos no estado fundamental.

## 2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver uma metodologia de extração do manganês em pó bronzeador com auxílio de ondas ultrassônicas.

### 2.1 Objetivos específicos

- Avaliação da eficiência da extração do manganês em função da variação da solução extratora, quantidade de amostra, volume da solução extratora e temperatura;
- Estudo da influência da matriz na determinação do analito de interesse;
- Determinação das figuras de mérito em relação à metodologia proposta;
- Determinação da concentração de manganês em uma amostra de pó bronzeador.

## 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Reagentes e preparo de soluções

As soluções utilizadas nas extrações foram preparadas a partir de reagentes com grau de pureza analítico, utilizando-se de água deionizada de alta pureza obtida a partir do sistema de purificação GEHAKA, com resistividade de  $18,8 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ . Os frascos de plástico, assim como todas as vidrarias utilizadas, foram previamente lavadas várias vezes com água deionizada e secas à temperatura ambiente.

Para realizar as extrações foram utilizadas Ácido Clorídrico (HCl) P.A. VETEC, Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% VETEC e água régia, preparada em uma proporção de 3:1 de HCl e  $\text{HNO}_3$ .

As amostras de pó bronzeador analisadas foram adquiridas no comércio da cidade de Uberlândia-MG, abertas, descompactadas, homogeneizadas, transferidas e armazenadas em um tubo de centrífuga do tipo Falcon<sup>®</sup>, até o momento das extrações.

### 3.2 Instrumentação

As amostras de pó bronzeador foram pesadas em balança analítica do modelo SHIMADZU AYU 220. As extrações foram realizadas em banho ultrassônico UltraCleaner 1450, que opera em uma frequência de 25 kHz, e a concentração de manganês (Mn) foi determinada utilizando FAAS do modelo Varian – SpectrAA 220, utilizando a chama composta por ar-acetileno. As leituras foram realizadas no comprimento de onda 279,5 nm, fenda espectral de 0,1 nm, utilizando uma lâmpada de cátodo-oco multielementar Varian (Cr/Co/Cu/Fe/Mn/Ni), em uma corrente de 5 mA e equipado com corretor de fundo com lâmpada de deutério.

### 3.3 Extração assistida por ultrassom

As extrações e análises foram realizadas em triplicatas, a fim de estimar a precisão e exatidão dos resultados. Para cada replicata uma alíquota da amostra foi pesada e transferida para um tubo do tipo Falcon® com volume de 15,0 mL, adicionou-se a solução extratora e, então, foram submetidas ao banho ultrassônico. Os brancos das amostras foram submetidos às mesmas condições.

Após a extração, o material sólido foi ressuspendido, filtrado e lavado com água deionizada até que o volume fosse ajustado para 20,0 mL, em um tubo Falcon® de 50,0 mL, no qual permaneceram armazenadas até o momento da realização das análises. O procedimento citado acima está representado na Figura 8.

Figura 8 - Procedimento de extração assistida por ultrassom.



Fonte: O Autor, 2019.

#### 3.3.1 Otimização da extração assistida por ultrassom

Primeiramente, as regiões de maior intensidade de propagação das ondas ultrassônicas foram mapeadas observando a degradação de uma folha de papel alumínio, quando colocada no fundo do banho de ultrassom, com aproximadamente 2 L de água e submetida à sonicação por 5 minutos.

Posteriormente, foram realizados estudos sobre o tipo de solução extratora, massa de amostra, volume da solução extratora, tempo de sonicação e temperatura, a fim de otimizar a extração do manganês a partir do cosmético selecionado.

#### 3.3.2 Curvas de calibração para determinação de manganês

As curvas de calibração em meio aquoso foram construídas, em triplicata, a partir da diluição necessária, no intervalo entre 1,0 e 3,0 mg L<sup>-1</sup>, da solução padrão de 1000 ppm de manganês e analisadas no FAAS.

Para realizar a determinação de Mn a partir do método de adição de padrão, em cada amostra foi adicionado, em triplicata, 20, 30, 40, 50 e 60 µL, respectivamente, da solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de manganês, sonicadas, filtradas e posteriormente, analisadas por FAAS.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Otimização da extração assistida por ultrassom

O procedimento de otimização da extração assistida por ultrassom foi realizada, de forma univariada, comparando-se o sinal de absorbância para cada ponto da variação estudada.

Os parâmetros avaliados implicam no tipo de solução extratora, volume da solução extratora, temperatura e tempo de sonicação.

#### 4.1.1 Identificação da região de melhor distribuição de radiação

Como o intuito deste trabalho é otimizar a eficiência da extração assistida por ondas ultrassônicas, o mapeamento e padronização das regiões de maior intensidade e incidência das ondas é de suma importância, pois a posição do recipiente no banho ultrassônico afetará diretamente os resultados finais da extração.

O teste foi realizado a partir do método da folha de papel alumínio e o resultado está representado pela Figura 9.

Figura 9 – Fotografia da folha de alumínio após a sonicação para determinação da região com maior intensidade de incidência de ondas ultrassom.



Fonte: O autor.

A partir do resultado obtido, observa-se uma degradação em algumas regiões da folha de papel alumínio. Esta degradação está associada às regiões onde o efeito de cavitação, proporcionado pelo equipamento, possui maior eficiência.

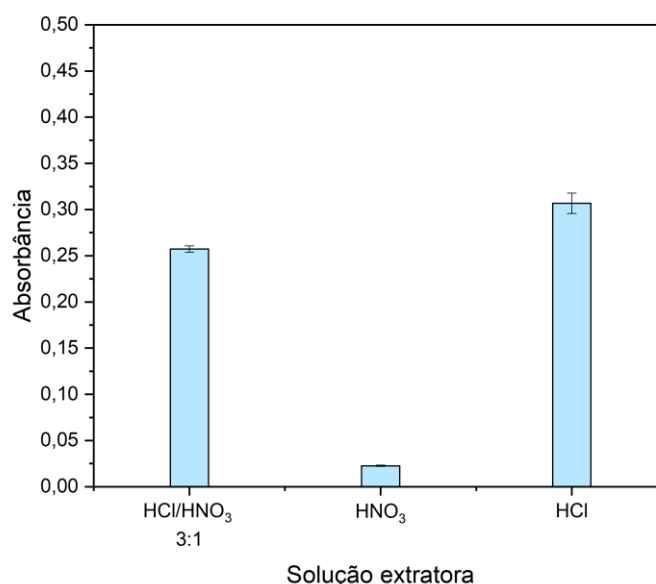
A região marcada na figura foi selecionada para a realização dos demais testes propostos no presente trabalho, a fim de otimizar e padronizar a metodologia.

#### 4.1.2 Otimização do tipo de solução extratora

Para estudar a natureza da solução que interage melhor com o analito de interesse, comparou-se o melhor potencial de extração entre o HCl, o HNO<sub>3</sub> – ambos concentrados – e a água régia em uma proporção volumétrica de 3:1 de HCl e HNO<sub>3</sub>.

Adicionou-se 5 mL da solução extratora em, aproximadamente, 300 mg de amostra de pó bronzeador, sonicou-se – por 30 minutos em temperatura ambiente – e filtrou-se, ajustando o volume final para 20 mL. Os resultados obtidos após a leitura estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Relação do tipo de solução extratora utilizada com a absorbância.



Fonte: O Autor

A partir dos resultados apresentados acima, observa-se que o HCl obteve maior potencial de manganês, provavelmente devido à maior volatilidade dos sais de cloreto, o que facilita a atomização do metal de interesse, resultando em um ganho de sinal analítico, portanto, este foi selecionado para a realização das demais extrações, como uma condição de compromisso.

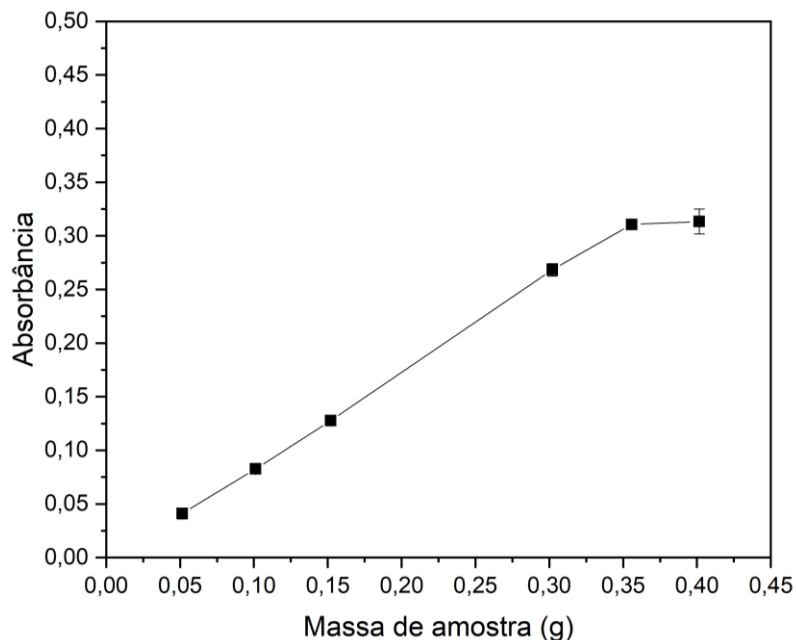
#### 4.1.3 Avaliação da quantidade de amostra

O estudo da relação da massa de amostra foi realizado com o intuito de observar o comportamento da extração em relação ao ganho de sinal analítico.

Observou-se, então, que ao manter um volume constante de solução extratora e variar a massa de amostra, obteve-se um ganho positivo de sinal até que este torne-se constante,

possivelmente, devido à extração completa do analito de interesse ou a saturação do potencial extrator da solução. Os dados experimentais estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Gráfico da relação entre absorbância e quantidade de amostra.



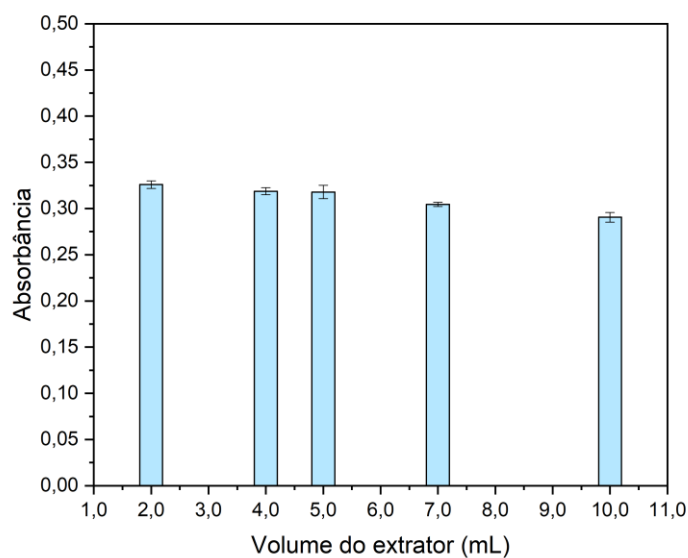
Fonte: O Autor

Visto que obteve-se um sinal analítico significativo com a variação da quantidade de amostra, para os demais experimentos fixou-se a quantidade de, aproximadamente, 300 mg de amostra, a fim de minimizar a quantidade utilizada em cada extração e, assim, a proporção de solução extratora foi otimizada.

#### 4.1.4 Otimização do volume de solução extratora

A fim de se obter o menor volume de HCl capaz de extrair com maior eficiência o analito de interesse, variou-se a proporção de ácido-amostra, observando-se, então, que o menor volume estudado foi suficiente para se obter uma extração eficiente, como apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Gráfico da relação do volume do extrator em relação à eficiência de extração.

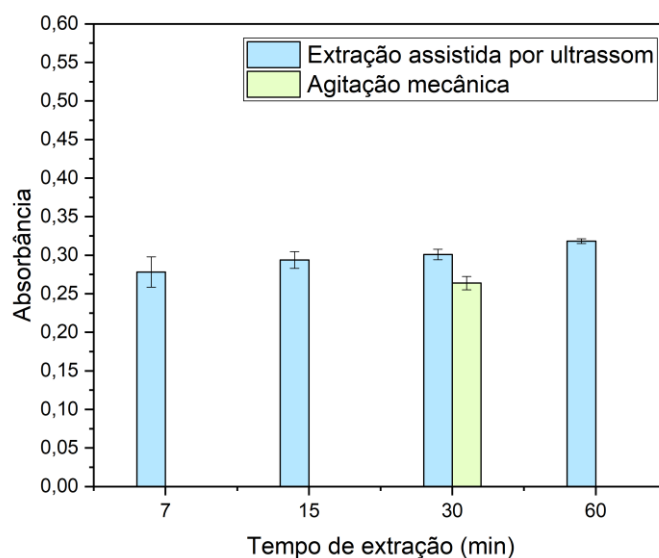


Fonte: O Autor.

#### 4.1.5 Otimização do tempo de sonicação

Com o objetivo de garantir uma maior eficiência, realizou-se o estudo da influência do tempo de sonicação durante a extração, como apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Gráfico da influência do tempo de sonicação em comparação com a agitação mecânica por 30 minutos.



Fonte: O Autor

A partir dos resultados acima, foi possível verificar que, com o aumento do tempo de sonicação obteve-se um certo ganho de sinal, porém, não muito significativo. Em contrapartida, é possível observar uma da precisão dos resultados.

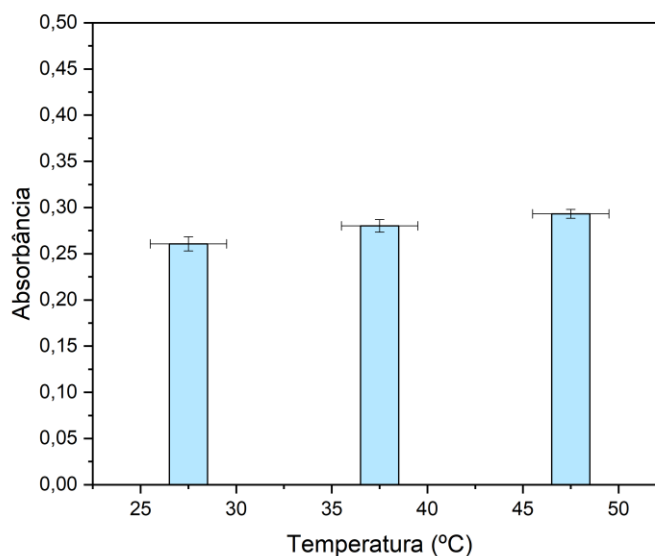
Foi possível constatar, também, o aumento da eficiência de, aproximadamente, 12% causado pela incidência de ondas ultrassônicas, quando comparada à extração assistida por agitação mecânica.

A fim de obter a melhor eficiência no menor tempo possível, as demais extrações foram realizadas em 30 minutos.

#### 4.1.6 Otimização da temperatura de extração

Foi realizado, também, o estudo da influência da temperatura do meio no qual ocorre a extração. Foram avaliadas as temperaturas de 27,5; 37,5; e 47,5 ± 2°C. Os resultados estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Gráfico da influência da temperatura na extração do analito.



Fonte: O Autor

Ao analisar os dados experimentais, é possível constatar um ganho de sinal analítico, devido o aumento da temperatura. Geralmente, é possível constatar um aumento de eficiência em temperaturas próximas a 50°C, pois a extração é favorecida devido a maior quantidade de núcleos de cavitação acústica formada na interface sólido-líquido da suspensão (MORAES *et al.*, 2009).

## 4.2 Figuras de mérito

Após a otimização dos parâmetros relacionados à extração do analito, a exatidão do método foi avaliada a partir de ensaios de recuperação do manganês, adicionado previamente na amostra do pó bronzeador. Os resultados destas determinações foram calculados a partir da equação abaixo e estão apresentados na Tabela 1.

$$\text{Recuperação \%} = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100$$

Fonte: SILVA, 2016.

Em que  $C_1$  representa a concentração experimental do analito na amostra fortificada,  $C_2$  a concentração experimental na amostra não-fortificada, e  $C_3$  a concentração teórica adicionada do analito de interesse.

Tabela 1 – Relação da recuperação em função da adição de uma concentração conhecida do analito de interesse.

Concentração da amostra não-fortificada (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração da amostra fortificada (mg L <sup>-1</sup> )	% Recuperação
2,24	3,20	96%
2,24	3,86	108%
2,24	4,23	100%
2,24	4,72	99%
2,24	5,23	100%

Fonte: O Autor

Os valores encontrados para a taxa de recuperação estão de acordo com os limites estabelecidos pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC), que se encontra entre 80-110%.

Os valores de Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ) foram calculados a partir das equações abaixo:

$$LOD = \frac{3S_{Branco}}{b} \quad \text{e} \quad LOQ = \frac{10S_{Branco}}{b}$$

Fonte: GONZÁLEZ; HERRADOR, 2007.

Em que  $S_{branco}$  o desvio padrão correspondente à leitura de 10 brancos e  $b$  a inclinação da curva proveniente do método de adição de padrão. Os resultados do LOD e LOQ estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - LD e LQ calculados para o método proposto.

L.D. (mg L <sup>-1</sup> )	L.Q. (mg L <sup>-1</sup> )
0,0070	0,0234

Fonte: O Autor

Para avaliar a precisão intra-dia do método proposto, calculou-se o desvio padrão relativo (RSD%) das extrações, a partir da equação a seguir.

$$RSD\% = \left( \frac{\sigma}{\bar{x}} \right) 100\%$$

Fonte: GONZÁLEZ; HERRADOR, 2007.

Uma vez que  $\sigma$  representa o desvio padrão amostral com  $n = 6$  e  $\bar{x}$  a média aritmética dos sinais analíticos das replicatas em questão. Segundo a AOAC (2016) e González & Herrador (2007), o RSD%, a nível de ppm, deve ter valor igual ou menor que 11% para ser considerado de boa precisão. Os RSDs calculados a partir dos sinais analíticos das extrações pelo método proposto foram de  $2,41 \pm 1,02\%$ , mostrando que as extrações apresentaram uma precisão consideravelmente boa.

### 4.3 Determinação da concentração de manganês na amostra

Após a otimização dos parâmetros associados à extração do analito, realizou-se uma extração, em triplicata, a fim de determinar a concentração deste na amostra em questão.

A extração foi realizada nas condições apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições utilizadas na realização das extrações para determinar o analito de interesse.

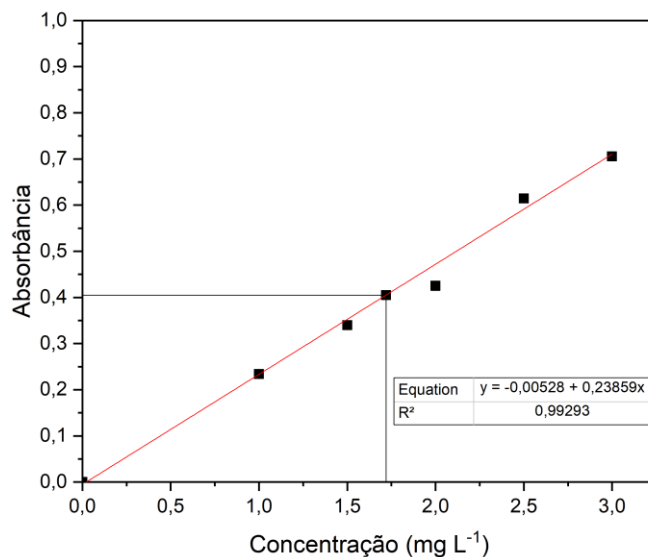
Parâmetro	Valor admitido
Massa de amostra	300 mg
Solução extratora	HCl concentrado
Volume da solução extratora	2,0 mL
Temperatura do meio	$47,5 \pm 2$ °C
Tempo de sonicação	30 minutos

Fonte: O Autor.

Posteriormente, preparou-se uma curva de calibração a partir da solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> nas concentrações 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg L<sup>-1</sup>.

A curva de calibração, assim como o valor experimental obtido para a concentração do analito estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Gráfico da curva de calibração em meio aquoso e valor experimental da concentração de manganês na amostra (sinalizado por linhas que interceptam os eixos).



Fonte: O Autor.

Como o analito provém de uma amostra de composição complexa, realizou-se o estudo da determinação do manganês a partir do método de adição de padrão para avaliar a influência do efeito de matriz.

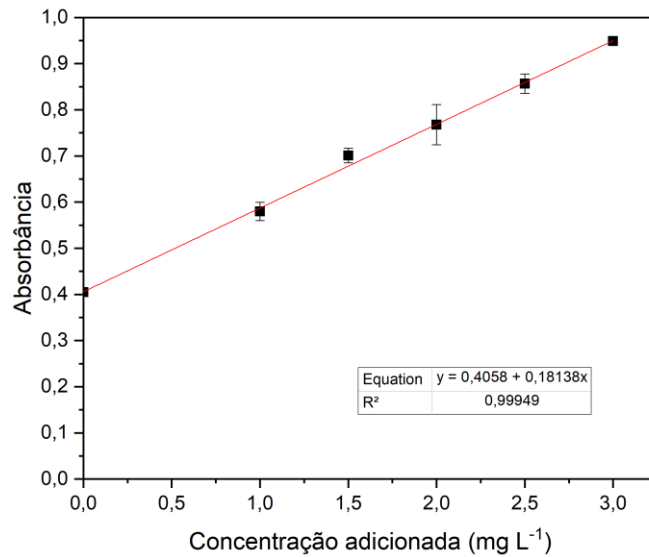
Segundo o MAPA (2011), o efeito de matriz é o estudo que visa identificar possíveis interferências geradas pela composição da amostra, sendo possível modificar características químicas e/ou físico-químicas e, conseqüentemente, alterar a resposta instrumental para o analito de interesse.

A curva foi preparada com a adição do analito de interesse diretamente nas amostras, em concentrações de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mg L<sup>-1</sup>, considerando o volume final, após uma diluição de 10 vezes e utilizando-se das mesmas condições especificadas para a extração mencionada anteriormente.

O gráfico obtido a partir dos dados experimentais estão apresentados na Figura 16.



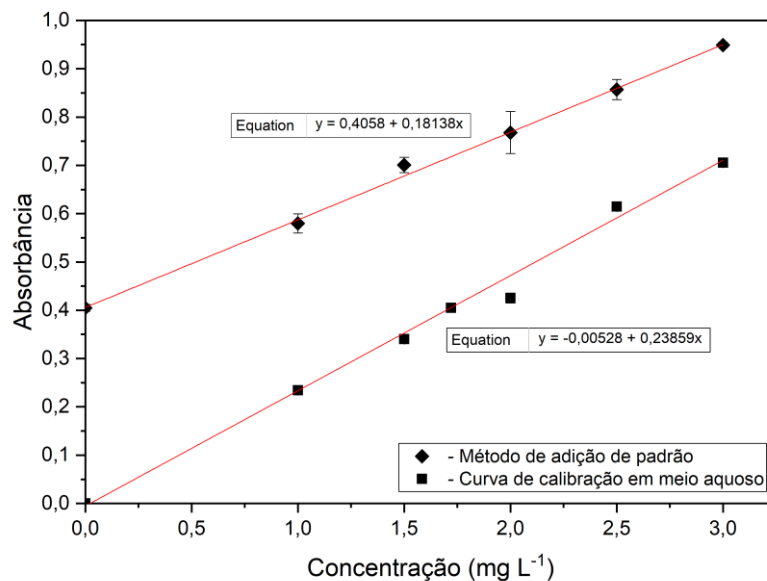
Figura 16 – Gráfico da curva de calibração, utilizando-se o método de adição de padrão interno.



Fonte: O Autor.

Ao obter os dados das regressões lineares de ambos os métodos (Figura 17), observou-se uma diferença significativa de, aproximadamente, 24% entre os valores dos coeficientes angulares (*slope*), sendo possível gerar um erro acumulativo em relação à concentração real do analito caso o efeito de matriz seja desconsiderado.

Figura 17 – Gráfico da comparação entre as retas geradas a partir dos métodos estudados.

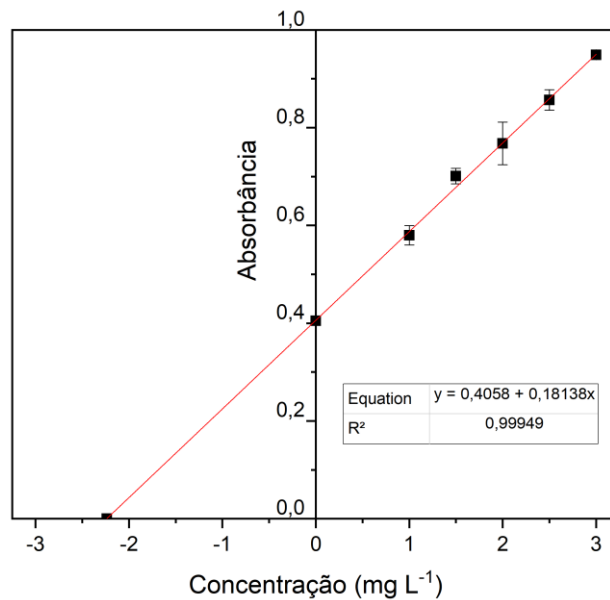


Fonte: O Autor.

A fim de minimizar os erros gerados pela influência da matriz no sinal do analito, considerou-se o método com adição de padrão interno como o mais adequado para a realização dos cálculos da concentração do manganês na amostra em questão.

A concentração foi calculada a partir da extrapolação da reta obtida, como apresentado na Figura 18, quando a medida de absorvância (Y) é nula. Ao se considerar o fator de diluição de 10 vezes e que a contribuição do analito é proveniente dos 300 mg iniciais de amostra, tem-se a concentração final de  $74,57 \mu\text{g g}^{-1}$  de manganês em pó bronzeador, que está dentro do limite estabelecido pela ANVISA, RDC nº 44 –  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ , porém pode vir a ser prejudicial em casos de exposições prolongadas, devido a acumulação do metal no organismo.

Figura 18 – Gráfico da extrapolação da reta obtida a partir do método de adição de padrão interno.



Fonte: O Autor

## 5 CONCLUSÃO

Métodos alternativos a utilização de micro ondas e digestão ácida para o preparo de amostra estão sendo cada vez mais explorados, a fim de reduzir a complexidade dos procedimentos, minimizar o tempo dedicado e o consumo de reagentes. O presente trabalho mostrou que, após as otimizações dos parâmetros que influenciam a extração em banho ultrassônico, é possível determinar manganês em amostras de pó bronzeador por FAAS.

A partir da comparação da curva de calibração em meio aquoso com a curva de calibração com adição de padrão, constatou-se a influência da matriz nas análises. Portanto, a determinação da concentração de Mn na amostra foi realizada com base no método de adição de padrão. A concentração de manganês calculada foi  $74,57 \mu\text{g g}^{-1}$  de amostra de pó bronzeador, que está dentro do limite estabelecido pela ANVISA, RDC nº 44 –  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ , porém pode vir a ser prejudicial em casos de exposições prolongadas, devido à acumulação do metal no organismo.

A metodologia proposta apresentou bons resultados de precisão e exatidão, visto que os valores obtidos a partir dos testes de recuperação (96-108%) e cálculo do RSD% ( $2,41 \pm 1,02\%$ ) estão dentro dos limites estabelecidos pela AOAC, e baixos limites de detecção e quantificação,  $0,0070$  e  $0,0234 \text{ mg L}^{-1}$ ; respectivamente.

## REFERÊNCIAS

ALVES, T. S., **Determinação de metais pesados em bijuterias comercializadas na região metropolitana do rio de janeiro**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – UFF- Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official Methods of analysis of AOAC International - Guidelines for Standard Method Performance Requirements**, Apêndice F, p. 1-18, 2016.

ARRUDA, S. C. C.; RODRIGUEZ, A. P. M.; ARRUDA, M. A. Z. **Ultrasound-assisted Extraction of Ca, K and Mg from In Vitro Citrus Culture**. Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 14, n. 3, 2003.

ATZ, V. L. **Desenvolvimento de métodos para determinação de elementos traço em sombra para área dos olhos e batom**. Dissertação (Dissertação em Química) – UFRGS. Porto Alegre, 2008.

BENDICHO, C., LAVILLA, I., **Ultrasound-Assisted Metal Extractions**. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Vigo, p. 4421-4425, 2013.

BERNARDO, C. O.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. **Efeito do ultrassom na extração e modificação de amidos**. Ciência Rural, Santa Maria, v.46, n.4, p. 739-746, 2016.

BRANDÃO, G. C. **Estratégias alternativas de preparo de amostras para a determinação de metais em alimentos por espectrometria de absorção atômica em chama**. Dissertação (Dissertação em Química) – UFBA. Salvador, 2010.

BRASIL. RESOLUÇÃO RDC Nº 44, de 09 de agosto de 2012. Aprova o **Regulamento Técnico Mercosul sobre "Lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes" e dá outras providências.** Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3285555/RDC\\_44\\_2012\\_.pdf/a2489836-8233-40bc-b880-c7719ae356fc](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3285555/RDC_44_2012_.pdf/a2489836-8233-40bc-b880-c7719ae356fc)> Acesso em: Outubro de 2019.

BRASIL. RESOLUÇÃO RDC Nº 211, de 14 de junho de 2005. Estabelece a **“Definição e a Classificação de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes”**. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <[http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0211\\_14\\_07\\_2005.html](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0211_14_07_2005.html)> Acesso em: Outubro de 2019.

CAUDLE, W. M.; GUILLOT, T. S. ; LAZO, C. R.; MILLER, G. W. **Industrial toxicants and Parkinson’s disease**. National Institute of Health - Neurotoxicology . v. 33. n. 2, p. 178–188, 2012

CVETKOVSKA, L. **45 Beauty Industry Statistics That Will Impress You**. 2019. Disponível em: <<https://loudcloudhealth.com/beauty-industry-statistics/>>. Acesso em: Dezembro de 2019.

FRANQUILINO, E. **Supremacia da cor**. Revista Temática. Técnopress. n. 33, ano 11, 2016.

GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. **Cosméticos**, CCEAD PUC-Rio/MEC, Projeto CONDIGITAL, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em <[http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL\\_cosmeticos.pdf](http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_cosmeticos.pdf)> Acesso em: Outubro de 2019.

GARCÍA, J. L. L.; CASTRO, M. D. L. **Acceleration and automation of solid sample treatment**. Elsevier Science, Córdoba, v. 24, p. 52-62, 2002.

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. Á. **A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles**. Trends in Analytical Chemistry. v. 26, n. 3, p. 227-238, 2007.

GUEKEZIAN, M.; LIMA JÚNIOR, J. M. **Determinação de metais potencialmente tóxicos – cádmio, chumbo, crômio e níquel em cosméticos por espectrometria atômica**. Revista Mackenzie de Engenharia e Computação, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 83-106, 2018.

KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar**. 1 ed., editado por Francisco José Krug, Piracicaba, 2008.

KRUG, F. J.; NÓBREGA J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de Absorção Atômica – Parte 1. Fundamentos e atomização com chama**, São Paulo, 2004

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Guia de validação e controle de qualidade analítica**, 2011. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/arquivos-publicacoes-laboratorio/guia-de-validacao-controle-de-qualidade-analitica.pdf>>. Acesso em dezembro de 2019.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. **A Química e as cores**. Revista Virtual de Química, v.7, n.4, p. 1508-1534, 2015

MORAES, P. M.; LOUREIRO, V. R.; PADILHA, P. M.; NEVES, R. C. F. N.; SALEH, M. A. D.; SANTOS, F. A.; SILVA, F. A. **Determinação de fósforo biodisponível em rações de peixes utilizando extração assistida por ultra-som e espectrofotometria no visível**. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 4, p. 923-927, 2009.

ROCHA, R. A., AFONSO, J. C., **Manganês**. Química nova na escola. Vol. 34, Nº 2, p. 103-105, 2012

SCHMITZ, D. S.; LURENTINO, L.; MACHADO, M. **Estética facial e corporal: uma revisão bibliográfica**. 15f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Cosmetologia e Estética) - Univali: Universidade do Vale do Itajaí, Balneário Camboriú, 2010.

SCHMOLL, N. **Etapas de construção de um aqueduto romano**. 2015. 14 slides. Disponível em: <<https://rl.art.br/arquivos/5394584.pdf>>. Acesso em: 21 de Outubro de 2019.

SCHUTZ, C. P., SCHAEFER, M. M., FRANÇA, A. J. V. B. D. V. **Linha do tempo: a história da higiene e do embelezamento**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Cosmetologia e Estética) - Univali: Universidade do Vale do Itajaí, Balneário Camboriú, 2011.

SILVA, J. C. J. **Introdução a Química Analítica Instrumental**. Apostila do departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, 2016.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOUSA, R. A. **Estatística Aplicada à Química Analítica**. Apostila do programa de pós-graduação em química química analítica avançada da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora 2014.

SOUZA, N. M. **A história da beleza através dos tempos**. Monografia (Especialização em Docência) – Universidade Cândido Mendes, Niterói, 2008.

SOUSA, R. A.; CAMPOS, N. S.; ORLANDO, R. **Preparação de amostras para análise elementar**. Apostila do programa de pós-graduação em química química analítica avançada da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, 2015.

STEFANIE, O.; WEI, Z. **Manganese Toxicity Upon Overexposure: A Decade in Review**. Current Environmental Health Reports. v. 2, p. 315-328, 2015.

SUSLICK, K. S. **Sonochemistry**. American Association for the Advancement of Science, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign, v. 247, p. 1439-1445, 1990.

TODOLI, J.L.; MERMET, J.M. **Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction**. Spectrochimica Acta. Part B. v. 54, p. 895-929, Lyon, 1999.