



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Marina Araujo João Lopes da Costa

Síntese e aplicação de nanopartículas magnéticas para a pré-concentração e determinação de As em cosméticos por FIA-HG-AAS

Rio de Janeiro

2021

Marina Araujo João Lopes da Costa

Síntese e aplicação de nanopartículas magnéticas para a pré-concentração e determinação de As em cosméticos por FIA-HG-AAS

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Santos de Gois

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

C837 Costa, Marina Araujo João Lopes da.

Síntese e aplicação de nanopartículas magnéticas para a pré-concentração e determinação de As em cosméticos por FIA-HG-AAS. – 2021.

79 f.

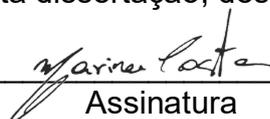
Orientador(a): Jefferson Santos de Gois

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Materiais nanoestruturados – Teses. 2. Maghemita – Teses. 3. Arsênico - Toxicologia – Teses. 4. Cosmético – Teses. I. Gois, Jefferson Santos de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 546.19:665.584

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura

22/03/2022

Data

Marina Araujo João Lopes da Costa

Síntese e aplicação de nanopartículas magnéticas para a pré-concentração e determinação de As em cosméticos por FIA-HG-AAS

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

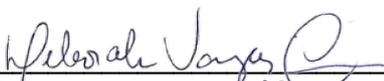
Aprovada em 24 de agosto 2021.

Banca Examinadora:



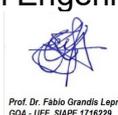
Prof. Dr. Jefferson Santos de Gois (Orientador)

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UERJ



Prof.ª Dr.ª Deborah Vargas Cesar

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UERJ


Prof. Dr. Fábio Grandis Lepri
GGA - UFF SIAPE 1716229

Prof. Dr. Fábio Grandis Lepri

Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Igor Campos de Almeida Lima

Instituto de Matemática e Estatística – UERJ

Rio de Janeiro

2021

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, eu agradeço aos meus pais, por todo o apoio, compreensão e paciência, por estarem sempre ao meu lado, me dando todo o suporte necessário.

Quero agradecer também ao meu professor e orientador Jefferson de Gois por toda sua paciência e dedicação, por tudo que me foi ensinado ao longo desses anos, pela sua disponibilidade em tempos tão complicados para todos. Sem você esse trabalho não seria possível.

Agradeço imensamente à Ana Paula Benevides e a todos do Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e Métodos de Separação (LEAMS) por toda a ajuda, colaboração e disponibilidade que foram essenciais para a conclusão desse trabalho.

A autora agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa no Rio de Janeiro (FAPERJ) e Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Programa Pró-Ciência) pelo suporte financeiro.

RESUMO

COSTA, M. A. J. L. da. *Síntese e aplicação de nanopartículas magnéticas para a pré-concentração e determinação de As em cosméticos por FIA-HG-AAS*. 2021. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Este trabalho propõem um método de pré-concentração de arsênio em amostras de maquiagem infantil utilizando nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e um sistema de análise por injeção em fluxo acoplado. As nanopartículas de maghemita foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e caracterizadas quimicamente através de análises por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e pelos métodos Brunauer-Emmett-Teller e Barrett, Joyner e Halenda, obtendo um tamanho de cristalito igual a 9,1 nm, área de superfície de $106,165 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume específico de poros igual a $0,274 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e mesoporos com diâmetro de poro igual a 101,783 Å. As condições experimentais para o sistema de geração de hidretos e para o processo de adsorção foram otimizadas utilizando um planejamento composto central. Para geração de hidretos, os níveis dos fatores concentração de HCl, NaBH_4 e vazão de gás carreador foram otimizados, obtendo como condição ótima 4 mol L^{-1} , 1,1 % (m/v) e 145 mL min^{-1} , respectivamente. Enquanto a condição otimizada obtida para o processo de adsorção foi em pH igual a 5,3, massa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 190 mg e tempo de agitação de 41 min. Os limites de detecção e quantificação do método foram, respectivamente, $0,9 \mu\text{g g}^{-1}$ e $2,6 \mu\text{g g}^{-1}$. A exatidão do método proposto foi estudada através de testes de recuperação, que variaram de 75% a 99%. O método foi aplicado em 4 amostras de maquiagem infantil obtidas em comércio local, o sinal de As para todas as amostra ficou abaixo do limite de quantificação do método e abaixo da concentração máxima permitida pela RDC nº 44 (BRASIL, 2012).

Palavras-chave: Maghemita. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Arsênio. Cosmético. Planejamento de experimento. Nanomaterial.

ABSTRACT

COSTA, M. A. J. L. da. *Synthesis and application of magnetic nanoparticles for preconcentration and determination of As in cosmetics by FIA-HG-AAS*. 2021. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

This work proposes a new method for arsenic preconcentration in child makeup samples using maghemite nanoparticles ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and determination by atomic absorption spectrometry with hydride generation with a flow injection analysis system coupled. Maghemite nanoparticles were synthesized by a co-precipitation method and chemically characterized using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and by the Brunauer-Emmett-Teller and the Barrett, Joyner and Halenda methods, obtaining as a result a crystalline size equals to 9.1 nm, surface area of $106.165\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, specific volume of pores equals to $0.274\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ and mesopores with pore diameter equals to 101.783 \AA . The experimental conditions for the hydride generation system and for the adsorption process were optimized using a central composite design. For hydride generation, the levels of the factors concentration of HCl, NaBH_4 and flow of carrier gas were optimized, obtaining as optimal condition 4 mol L^{-1} , 1.1 \% (m/v) and 145 mL min^{-1} , respectively. While the optimized condition obtained for the adsorption process was at pH equal to 5.3, mass of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ of 184 mg and stirring time of 41 min. The limits of detection and quantification of the method were, respectively, $0.9\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ and $2.6\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$. The accuracy of the proposed method was studied through recovery tests, which ranged from 75% to 99%. The method was applied to 4 child makeup samples obtained in local market. The As concentration for all samples was below the limit of quantification of the method and below the maximum concentration allowed by RDC no. 44 (BRASIL, 2012).

Keywords: Maghemita. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Arsenic. Cosmetic. Experimental design. Nanomaterial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Amostras de sobra em pó infantil após homogeneização e separação por coloração.....	37
Figura 2 - Esquematização das etapas do processo de pré-concentração.....	43
Figura 3 - Esquematização do sistema de introdução de amostra utilizando geração de hidreto e injeção em fluxo.....	44
Figura 4 - Esquematização das etapas do processo de introdução de amostra por geração de hidreto e injeção em fluxo.....	45
Figura 5 - Padrão de difração de raios X da amostra de γ -Fe ₂ O ₃ em comparação com o padrão de referência PDF #39-1346.	46
Figura 6 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier da amostra de γ -Fe ₂ O ₃	47
Figura 7 - Isotermas de adsorção e dessorção BET de γ -Fe ₂ O ₃	48
Figura 8 - Imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura para γ -Fe ₂ O ₃	48
Figura 9 - Gráficos de dispersão dos resíduos vs. os valores preditos (yp) para o modelo quadrático refinado da geração de hidretos utilizando solução de As 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA 0,1 mol L ⁻¹ e NaOH 5 %(m/v).	54
Figura 10 - Histograma, gráfico de caixa e gráfico da distribuição normal Q-Q dos resíduos para o modelo quadrático refinado da geração de hidretos utilizando solução de As 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA 0,1 mol L ⁻¹ e NaOH 5 %(m/v).....	55
Figura 11 - Gráficos de contorno para todos os domínios estudados na otimização da geração de hidreto utilizando solução de As 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA 0,1 mol L ⁻¹ e NaOH 5 %(m/v).	56
Figura 12 - Gráficos de dispersão dos resíduos vs os valores preditos (yp) para o modelo quadrático refinado da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.	62
Figura 13 - Histograma, gráfico de caixa e gráfico da distribuição normal Q-Q dos resíduos para o modelo quadrático refinado da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.....	63
Figura 14 - Gráficos de contorno para todos os domínios estudados na otimização da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.	64

Figura 15 - Elipses de confiança para os coeficientes angular e linear das curvas analíticas de As em água ultrapura e em solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si (interferentes) com intervalo de confiança de 95%.66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração máxima de As determinada em diferentes tipos de cosméticos, a respectiva técnica analítica utilizada e o limite de detecção obtido. ...	23
Tabela 2 - Limites de detecção obtidos na determinação de As em diferentes amostras por diferentes técnicas analíticas.	27
Tabela 3 - Limite de detecção e fator de enriquecimento obtidos na determinação de As por diferentes métodos de pré-concentração e materiais adsorventes e a respectiva técnica analítica utilizada.	31
Tabela 4 - Preparo de amostra para a determinação de metais e metaloides em sombra e outros cosméticos.....	34
Tabela 5 - Comprimento de onda e faixa de concentração das curvas analíticas utilizados nas determinações por ICP-OES.	38
Tabela 6 - Parâmetros operacionais do ICP-OES.....	39
Tabela 7 - Concentração final dos íons na solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si, utilizada com a finalidade de simular a matriz da amostra.	40
Tabela 8 - Concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$ de componentes inorgânicos da matriz da amostra.	50
Tabela 9 - Planejamento fatorial composto, com valores reais e codificados, e respectivos sinais obtidos da geração de hidreto utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).....	51
Tabela 10 - Sumário do modelo quadrático completo sem refinamento da geração de hidretos utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).	52
Tabela 11 - Sumário do modelo quadrático refinado da geração de hidretos utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).....	53
Tabela 12 - A resposta do teste Shapiro-Wilk para o modelo quadrático refinado da geração de hidretos utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).	55
Tabela 13 - Concentrações de HCl e de NaBH_4 e vazão de gás carreador utilizados em trabalhos empregando FIA-HG-AAS na determinação de As.	57

Tabela 14 - Planejamento fatorial composto, com valores reais e codificados, e respectivos sinais e concentrações obtidos para a otimização do processo de adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.	58
Tabela 15 - Sumário do modelo quadrático completo sem refinamento da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.	59
Tabela 16 - Sumário do modelo quadrático refinado da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.	61
Tabela 17 - A resposta do teste Shapiro-Wilk para o modelo quadrático refinado da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.	63
Tabela 18 - Parâmetros da curva analítica de As em água ultrapura e em solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.	65
Tabela 19 - Fator de enriquecimento de As em diferentes amostras e seus respectivos materiais adsorventes.	67
Tabela 20 - Valores dos limites de detecção e de quantificação do método e sensibilidade e faixa de concentração da curva analítica.	68

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

μ -SPE	Extração em micro fase solida (do inglês, <i>Micro-solid phase extraction</i>)
AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês, <i>Atomic absorption spectrometry</i>)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
DLLME	Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês, <i>Dispersive liquid liquid microextraction</i>).
DSPE	Extração em fase solida dispersiva (do inglês, <i>Dispersive solid phase extraction</i>)
EDL	Lâmpadas de descarga sem eletrodos (do inglês, <i>Electrodeless discharge lamp</i>)
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EF	Fator de enriquecimento (do inglês, <i>Enrichment factor</i>)
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, <i>Electrothermal atomic absorption spectrometry</i>)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, <i>Flame atomic absorption spectrometry</i>)
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos (do inglês, <i>Food and Drug Administration</i>)
FEG-SEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (do inglês, <i>Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy</i>)
FIA	Análise por injeção em fluxo (do inglês, <i>Flow injection analysis</i>)
FIA-HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e análise por injeção em fluxo (do inglês, <i>Flow injection analysis hydride generation atomic absorption spectrometry</i>)
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier transform infrared</i>)

GARP	Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas
HCL	Lâmpadas de cátodo oco (do inglês, <i>hollow cathode lamp</i>)
HG-AAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (do inglês, <i>Hydride generation atomic absorption spectrometry</i>)
HG-AFS	Espectrometria de fluorescência atômica acoplada a geração de hidretos (do inglês, <i>hydride generation atomic fluorescence spectrometry</i>)
ICP	Plasma indutivamente acoplado (do inglês, <i>Inductively coupled plasma</i>)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>)
INAA	Análise por ativação com nêutrons instrumental (do inglês, <i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i>)
LIBS	Espectroscopia com emissão ótica com plasma induzido por laser (do inglês, <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>)
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MSPE	Extração em fase solida magnética (do inglês, <i>Magnetic solid phase extraction</i>)
NPs	Nanopartículas
RDC	Resolução de diretoria colegiada
res	Resíduos ordinários
rp	Resíduos padronizados internamente
rs	Resíduos padronizados externamente
SD	Desvio Padrão (do inglês, <i>Standard deviation</i>)
SPE	Extração em fase sólida (do inglês, <i>Solid phase extraction</i>)
SPME	Microextração em fase sólida (do inglês, <i>Solid phase microextraction</i>).
XRD	Difração de raios X (do inglês, <i>X-ray diffraction</i>)
yp	Valores preditos

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de incidência de raios-X
τ	Tamanho do cristalito
β	Largura à meia altura do pico principal de difração
λ	Comprimento de onda da radiação incidente
θ_{β}	Ângulo de difração
K	Fator de forma das partículas

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
	OBJETIVOS	18
	Objetivo geral	18
	Objetivos específicos	18
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.1	Componentes tóxicos em maquiagem	19
1.2	Arsênio em maquiagem	21
1.3	Determinação de arsênio por AAS	24
1.4	Pré-concentração	27
1.5	Nanopartículas magnéticas para a pré-concentração de As	29
1.6	Métodos de preparo de amostras para determinação de elementos-traço em maquiagem	32
2	MATERIAIS E MÉTODOS	35
2.1	Instrumentação	35
2.2	Reagentes e soluções	36
2.3	Amostras	37
2.4	Determinações por ICP-OES	38
2.5	Preparo da solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si	39
2.6	Preparo das nanopartículas magnéticas de γ-Fe₂O₃	41
2.7	Caracterização das Nanopartículas magnéticas de γ-Fe₂O₃	41
2.8	Extração Magnética em Fase Sólida e pré-concentração	42
2.9	Determinação de As por FIA-HG-AAS	43
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1	Caracterização das nanopartículas magnéticas de γ-Fe₂O₃	46
3.2	Composição inorgânica das amostras	49
3.3	Otimização das condições experimentais para geração de hidretos por HG-AAS	50
3.4	Otimização das condições experimentais para adsorção de As em sombra em pó	57
3.5	Parâmetros de mérito	64

3.5.1	<u>Sensibilidade</u>	64
3.5.2	<u>Fator de enriquecimento</u>	66
3.5.3	<u>Limites de detecção e de quantificação</u>	67
3.5.4	<u>Adição e Recuperação</u>	68
3.6	Aplicação do método nas amostras	69
	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	71

INTRODUÇÃO

A exposição ao As apresenta diversos riscos à saúde humana, sendo associada à diferentes tipos de câncer e outras doenças (HONG; SONG; CHUNG, 2014). O nível de toxicidade do As varia dependendo da sua forma, são elas: As (III), As (V) e espécies orgânicas; sendo a forma inorgânica As (III) a mais tóxica (MARINOVICH et al., 2014).

Diversos países proíbem a utilização de As na fabricação de cosméticos e produtos de higiene pessoal. Contudo, sua presença em nível traço é admitida, sendo definida como contaminação inevitável do processo de produção (ANVISA, 2016). Em testes realizados pelo governo canadense foi detectada a presença de As em 20% das amostras de cosméticos analisadas, com concentrações até 70 ppm, sendo que o limite no país é de 3 ppm (LAVILLA; CABALEIRO; BENDICHO, 2018).

A determinação de As pode ser realizada por diferentes técnicas analíticas, dentre elas a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos acoplada (HG-AAS) apresenta algumas vantagens, não apenas pela possibilidade de separar o analito da matriz da amostra ao converte-los em hidretos voláteis, como também aumentando a eficiência de transporte do analito para o atomizador (HINEMAN, 2012).

A HG-AAS pode ser associada à análise por injeção em fluxo (FIA), sendo o acoplamento FIA-HG-AAS particularmente útil para análises que envolvem pré-concentração, pois permitem a introdução de pequenos volumes de amostra - na faixa de μL - além de rapidez e menor gasto de reagentes (WELZ; ŠUCMANOVÁ, 1993).

Acrescentar uma etapa de pré-concentração ao preparo de amostra permite melhorar os limites de detecção do método, tornando possível determinar quantidades antes indetectáveis. Desta forma, o emprego da pré-concentração na determinação de As em maquiagem significa a detecção de quantidades ainda menores, garantindo a segurança na utilização deste produto.

Dentre os métodos utilizados para a pré-concentração de elementos-traço está a extração em fase sólida (SPE). A SPE consiste em uma fase sólida adsorvente que permite a separação do analito da solução e sua dessorção com um eluente, possibilitando a pré-concentração. Este método possui grandes vantagens

para o preparo de amostras devido à sua simplicidade, sensibilidade, baixo limite de detecção, bem como alto fator de enriquecimento (BARANIK et al., 2018).

Atualmente, as nanopartículas vêm recebendo destaque como adsorventes no processo de pré-concentração, principalmente aquelas com propriedades magnéticas. A extração em fase sólida magnética (MSPE) se baseia na adsorção e eluição do analito como a SPE, porém possui a vantagem da separação magnética, além de grande área superficial e sítios altamente ativos, característicos de nanomateriais.

Entre as nanopartículas magnéticas utilizadas na MSPE, as nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possuem uma síntese simples, alta área superficial, propriedades superparamagnéticas, baixa toxicidade e alta capacidade de adsorção, sendo assim, uma opção econômica e atraente para a pré-concentração de As (NARIMANI-SABEGH; NOROOZIAN, 2019a).

OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é a síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para a pré-concentração de As em amostras de maquiagem infantil e determinação por FIA-HG-AAS.

Objetivos específicos

- Síntese e caracterização da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$);
- Otimização das condições de geração de hidreto;
- Otimização das condições de adsorção simulando a matriz da amostra;
- Obtenção dos parâmetros de mérito do método;
- Determinação da concentração de As em diferentes amostras;

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Componentes tóxicos em maquiagem

O uso de pintura corporal é datado desde antes do antigo Egito, sendo utilizada para rituais ou para proteção da pele (NONOMURA, 2017). Com o tempo e a evolução da sociedade a maquiagem passou a ter como principal propósito o embelezamento, com a função de tornar a aparência pessoal mais atraente (NAKAMURA, 2017).

Nos últimos 25 anos, o setor de beleza e cuidados pessoais vem crescendo com força. Em 2018 o setor já acumulava mais de US\$ 454 bilhões em vendas no varejo, mais que o dobro de seu valor em 1999, US\$ 211 bilhões (SANTOS et al., 2018). No Brasil o consumo chega a US\$ 30 bilhões, sendo o maior da América Latina (SIS, 2019), sendo que em 2017, sozinho, o mercado de maquiagem atingiu R\$ 6,97 bilhões - um crescimento de 2,2% em relação ao ano anterior (SIS, 2018).

Devido ao uso crescente de maquiagem surgiu a necessidade de investigar a possível presença de componentes tóxicos e prejudiciais à saúde em sua composição final. Diversos estudos reportam a presença de elementos como Sb, Pb, Ni, Co, Hg, As, Cd, Cr, Cu e Zn em diferentes tipos de cosméticos, mesmo que em baixa quantidade (ALSAFFAR; HUSSEIN, 2014; HEPP; MINDAK; CHENG, 2009; KAZI et al., 2019; MASSADEH; EL-KHATEEB; IBRAHIM, 2017; OMOLAOYE; UZAIRU; GIMBA, 2010; PEREZ et al., 2017; SAINIO et al., 2000; VOLPE et al., 2012).

Muitos componentes químicos possuem o seu uso restrito, mas podem estar presentes em produtos cosméticos por diferentes razões, por exemplo, devido a contaminação na cadeia de abastecimento, presença residual nas matérias-primas, formação como subproduto durante o processo de fabricação ou ser adicionado como um ingrediente (PEREZ et al., 2017). Desta forma, os metais de uso restrito podem estar presentes no produto final, mesmo que sua adição como ingrediente durante o processo de fabricação seja proibida, pois são considerados contaminações inevitáveis (PEREZ et al., 2017).

A concentração permitida desses metais é variável e muda dependendo do produto e do país, de acordo com o regulamento vigente estabelecido pelo órgão competente de cada país. No Brasil a regulamentação desses produtos é estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A resolução de diretoria colegiada (RDC), nº 83, de 17 de junho de 2016, dispõe sobre uma lista de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e estabelece que somente é permitida a presença dessas substâncias a nível traços “se forem tecnologicamente inevitáveis nos procedimentos de fabricação corretos, e com a condição de que o produto acabado seja comprovadamente seguro” (BRASIL, 2016).

Diversos produtos cosméticos, principalmente as maquiagens, levam em sua formulação corantes. A RDC nº 44, de 9 de agosto de 2012, da ANVISA, que dispõe sobre "Lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes" e determina a concentração máxima de metais como impureza, sendo para: bário solúvel em ácido clorídrico 0,001 mol/L (expresso como cloreto de bário), 500 ppm; arsênico (expresso como As_2O_3), 3 ppm; chumbo (expresso como Pb), 20 ppm; e outros metais pesados, 100 ppm (BRASIL, 2012).

Dentre as diversas legislações existentes a mais restrita é a da União Europeia onde arsênio, cádmio, cobalto, cromo, mercúrio, níquel e antimônio são proibidos a não ser em nível traço (abaixo de 100 ppm) como impurezas (LAVILLA; CABALEIRO; BENDICHO, 2018). A Administração de Alimentos e Medicamentos (*Food and Drug Administration* - FDA) do Canadá proíbe a utilização de As, Cd, Cr, Hg, Pb e Sb, enquanto a FDA dos Estados Unidos proíbe somente Hg e estipula um limite de concentração permitido em corantes para As, Hg e Pb (LAVILLA; CABALEIRO; BENDICHO, 2018).

Em 2011, a Defesa Ambiental do Canadá (*Environmental Defence of Canada*) realizou a análise de 49 maquiagens de uso facial, produzidas nos Estados Unidos, União Europeia, Canadá e Coreia (LAVILLA; CABALEIRO; BENDICHO, 2018). O resultado obtido mostrou que 100% dos produtos possuíam Ni (com concentração até 230 ppm), 96% possuíam Pb (até 110 ppm), 90% possuíam Be (até 8 ppm), 61% possuíam Tl (até 2 ppm), 51% possuíam Cd (até 3 ppm), 20% possuíam As (até 70 ppm) e 14% possuíam Se (até 40 ppm) (LAVILLA; CABALEIRO; BENDICHO, 2018).

Tanto a presença de tais contaminantes e o uso contínuo desses produtos devem ser averiguados adequadamente tendo em vista que a exposição e absorção

prolongada à metais e metaloides nocivos podem causar diversos efeitos prejudiciais à saúde dos consumidores com o tempo. Por exemplo, alguns metais podem causar erupção cutânea, assim como danos severos na pele e nas membranas mucosas, devido aos efeitos cumulativos desses metais, e quando absorvidos pela pele podem chegar à corrente sanguínea e atingir órgãos vitais (KALIČANIN; VELIMIROVIĆ, 2016).

Becker et al. (2010) observou que crianças são mais suscetíveis aos efeitos da exposição a substâncias químicas nocivas do que os adultos, devido a seus sistemas orgânicos ainda em desenvolvimento, taxas metabólicas mais altas e maiores proporções entre área superficial e massa corporal. Assim, o impacto causado por exposição a produtos tóxicos no início da vida, mesmo não sendo aparente imediatamente, pode levar a efeitos negativos ao longo dos anos (GRANDJEAN et al., 2008).

Em estudo realizado na Itália foi observada a relação entre a irritação na pele das crianças e a presença de cobalto, cromo e níquel em maquiagem de brinquedo. Eles descobriram que as crianças reagem a esses metais, especialmente se possuem propensão para alergias dermatológicas ou a pele danificada, com a presença de algum machucado (CORAZZA et al., 2009).

1.2 Arsênio em maquiagem

O arsênio é amplamente conhecido por sua toxicidade e riscos que apresenta a saúde humana. O nível de toxicidade varia entre as diferentes formas de arsênio, que inclui As (III), As (V) e espécies orgânicas contendo As, sendo a forma As (III) a mais tóxica, contudo a maioria dos dados sobre cosméticos ainda são relatados como arsênio total (MARINOVICH et al., 2014).

Durante o processo de fabricação de cosmético, As pode ficar retido em pigmentos, sendo as sombras um dos produtos de maquiagem que possuem quantidade significativa de pigmentos (SAINIO et al., 2000). A presença de arsênio em cosméticos deve ser encarada como um risco direto a saúde de seus consumidores, principalmente quando seu uso começa ainda na infância.

A exposição a longo prazo ao arsênio é associada a diferentes tipos de câncer e diversas doenças, como diabetes, trombose, entre outras (HONG; SONG; CHUNG, 2014). Sendo que pessoas com exposição durante a infância a concentrações relativamente baixas de arsênio (inferior a 10 ppm) possuem uma maior chance de ocorrência de câncer de pulmão (STEINMAUS et al., 2014).

Diversos estudos mostram que a exposição a arsênio antes e durante a gravidez pode ser a causa de diversas complicações, como a redução do peso do bebê, o aborto espontâneo, partos prematuros e mortalidade neonatal (AHMAD et al., 2001; HOPENHAYN et al., 2003; HUYCK et al., 2007; RAHMAN et al., 2007; RAQIB et al., 2009).

Rímel, delineador, sombras e lápis ou pós de sobrancelha são os tipos de maquiagem mais utilizadas na região do olhos, sendo considerados possíveis causadores de dermatoses nas pálpebras (SAINIO et al., 2000). As sombras não devem ser aplicadas à pele quando esta apresentar algum tipo de machucado ou fissura, porém este produto contém partículas com superfície irregular que podem, mecanicamente, causar lesões às pálpebras, permitindo a penetração de pigmentos e suas impurezas no corpo (SAINIO et al., 2000). Além disso, a umidade da pele pode promover a absorção percutânea de elementos tóxicos, principalmente quando estes formam compostos solúveis em água, permitindo a absorção através de pele saudável (SAINIO et al., 2000).

Considerando o tempo prolongado de contato entre produtos cosméticos e a pele, o fenômeno de absorção percutânea não pode ser ignorado. Estudos sobre absorção percutânea *in vivo* e *in vitro* usando compostos de As mostram que as porcentagens de absorção variam de <2% a 6,4% para As na água e de <1% a 4,5% para As no solo (BOCCA et al., 2014). Contudo o arsênio absorvido pode se ligar aos glóbulos vermelhos e se depositar no fígado, rins, músculos e ossos, além de possuir grande afinidade pela pele, cabelo e unhas o que pode gerar diversos efeitos adversos, incluindo erupções cutâneas, alopecia e câncer de pele (BOCCA et al., 2014; HONG; SONG; CHUNG, 2014).

Na Tabela 1 encontra-se resumido alguns trabalhos que realizaram a determinação de As em diferentes amostras de cosméticos, incluindo maquiagens. Em trabalho realizado por Sainio et al. (2000), foram analisadas 88 amostras de sombras de diferentes marcas e cores, arsênio foi detectado em apenas 15 e a concentração máxima determinada foi de 2,3 ppm. Em análises de 18 produtos de

maquiagem realizadas por Saadatzadeh et al. (2019), arsênio foi detectado na maioria das amostras, tendo a maior concentração de $14,186 \mu\text{g g}^{-1}$ em amostra de sombra.

Arsênio também é detectado em outras amostras de cosméticos além de maquiagem. A análise de condicionador, shampoos, gel para cabelo, hidratante corporal e óleo corporal realizada por Lavilla et al. (2009) revelou a presença de As em hidratante corporal, shampoo anticaspa e shampoo anticaspa para tratamento intensivo, sendo este último com a maior concentração de $234 \pm 20 \mu\text{g g}^{-1}$. Em análise de clareadores corporais, arsênio foi detectado em 33 da 34 amostras analisadas, com concentração máxima de $14,76 \pm 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ (ALQADAMI et al., 2013).

Tabela 1 - Concentração máxima de As determinada em diferentes tipos de cosméticos, a respectiva técnica analítica utilizada e o limite de detecção obtido.

Amostra	Técnica	Conc. máx. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOD	Referência
Sombra	ETAAS	2,3	$0,3 \mu\text{g g}^{-1}$	SAINIO et al., 2000
Condicionador, shampoo, gel para cabelo, hidratante corporal e óleo corporal	ICP-OES	234 ± 20	$0,03 \mu\text{g g}^{-1}$	LAVILLA et al., 2009
Clareador de pele	ICP-OES	$14,76 \pm 0,10$	$2,4 \mu\text{g L}^{-1}$	ALQADAMI et al., 2013
Batom, máscara para cílios, sombra e lápis de sobrancelha	ETAAS	14,186	$2,9 \mu\text{g L}^{-1}$	SAADATZADEH et al., 2019

Legenda: Conc. máx. - Concentração máxima; ICP-OES - Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado; ETAAS - Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

Fonte: A autora, 2021.

1.3 Determinação de arsênio por AAS

A determinação de As pode ser realizada por diferentes técnicas analíticas, dentre elas, as mais comumente usadas são ICP-OES (do inglês, *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*), ICP-MS (do inglês, *Inductively coupled plasma mass spectrometry*) e AAS (do inglês, *Atomic absorption spectrometry*), que possuem limites de detecção entre 0,5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SANKARARAMAKRISHNAN; MISHRA, 2018).

As técnicas com ICP usam o plasma para excitar ou ionizar o analito. A alta temperatura alcançada pelo plasma permite a excitação (e ionização) do As presente na amostra. O ICP pode ser usado em conjunto com detectores de emissão ótica (OES) ou detectores de espectrometria de massa (MS).

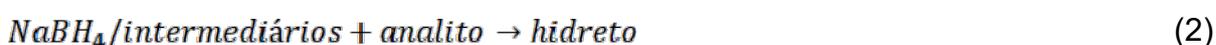
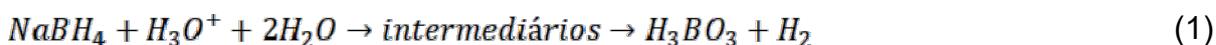
A técnica ICP-OES é menos utilizada para a determinação de As, quando comparada com ICP-MS, sendo o ICP-MS a técnica mais amplamente aplicada em protocolos para a determinação de As (HUNG; NEKRASSOVA; COMPTON, 2004). As vantagens do ICP-MS sobre ICP-OES incluem alta precisão, ampla faixa linear de calibração e possibilidade de análise de razão isotópica utilizando instrumentos multicoletores. No entanto, o ICP possui baixa eficiência de ionização de As, o que acarreta em uma menor sensibilidade na determinação em amostras reais com baixas concentrações (HUNG; NEKRASSOVA; COMPTON, 2004).

A AAS consiste na absorção seletiva de uma linha estreita de radiação por elétrons de átomos livres no estado fundamental em fase gasosa. Os átomos do analito são excitados ao absorver a energia emitida por uma fonte de radiação incidente que possui comprimento de onda específico para o elemento e para a transição eletrônica. Tipicamente, são utilizadas como fonte de radiação lâmpadas de cátodo oco (HCL, do inglês, *hollow cathode lamp*) ou lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL, do inglês, *electrodeless discharge lamp*). Os átomos dentro das lâmpadas são excitados a partir de uma diferença de potencial (HCL) ou por radiofrequência (EDL), ao retornarem ao seu estado fundamental, emitem a energia armazenada na forma de radiação eletromagnética e com comprimento de onda característico.

Para que o analito seja convertido para seu estado fundamental gasoso é necessário que a amostra seja introduzida em um atomizador. Isso pode se dar por

diferentes técnicas de introdução de amostra e atomizadores, como ocorre, por exemplo, na FAAS (do inglês, *Flame atomic absorption spectrometry*), ETAAS (do inglês, *Electrothermal atomic absorption spectrometry*) e HG-AAS (do inglês, *Hydride generation atomic absorption spectrometry*). A atomização é a etapa mais crítica da AAS, o sucesso na determinação está diretamente ligado à sua eficiência e irá determinar a sensibilidade e a precisão da análise.

A HG-AAS consiste na combinação da introdução de amostras através de geração de hidretos com a atomização dos mesmos em um tubo de quartzo aquecido. A geração de hidretos permite separar o analito da matriz, convertendo-o em hidretos voláteis através da reação da amostra em meio ácido com um agente redutor (WELZ; SPERLING, 1999). A proposta mais atual para esta reação é chamada de mecanismo do hidrogênio não-nascente e apresenta a formação do hidreto a partir da formação de um composto intermediário – hidroborano – através do hidrogênio ligado ao boro, como mostram as equações (1) e (2) (D'ULIVO et al., 2007).



Este tipo de sistema de introdução de amostras promove o aumento da eficiência de transporte do analito para o atomizador em comparação com a FAAS, sendo assim particularmente útil para a determinação de As, dado que o seu comprimento de onda de absorção está abaixo de 200 nm, em uma área do espectro eletromagnético sujeita a intensa interferência espectral dos radicais de chama que podem afetar significativamente os limites de detecção (HINEMAN, 2012). A chama mais utilizada em AAS é a de ar-acetileno, esta chama é completamente transparente em uma ampla faixa espectral, mas começa a absorver radiação abaixo de 230 nm aumentando em cerca de 65% a absorção no comprimento de onda do As (WELZ; SPERLING, 1999).

A HG-AAS pode ser associada à técnica de injeção em fluxo (FIA-HG-AAS do inglês, *Flow injection analysis hydride generation atomic absorption spectrometry*). Esta técnica permite a análise de pequenos volumes de amostra de forma breve, através da injeção rápida da amostra em um fluxo contínuo dos reagentes

(SAMANTA et al., 1999), assim sendo uma escolha propícia após o processo de pré-concentração. O acoplamento FIA-HG-AAS permite uma concentração menor de agente redutor, além de apresentar uma menor interferência proveniente dos metais de transição quando comparado ao sistema por batelada (WELZ; SPERLING, 1999). A redução da interferência por parte dos metais está ligada à cinética das reações, sendo a reação de redução do As para hidretos mais rápida que a redução de íons de metal de transição para as espécies interferentes (WELZ; SPERLING, 1999).

Com este sistema, Coelho et al. (2002) alcançou limites de detecção de 0,3 ng mL⁻¹ para As(III) e 0,5 ng mL⁻¹ para As(V) na análise de amostras de água. Quando associado a um método de pré-concentração a técnica pode apresentar um limite de detecção de 0,15 µg L⁻¹ para As (BORTOLETO; CADORE, 2005), chegando à 0,005 µg L⁻¹ dependendo do método de pré-concentração utilizado (SHIRKHANDLOO; ROUHOLLAHI; MOUSAVI, 2011).

Na Tabela 2 encontra-se alguns trabalhos realizados para determinação de As, assim como a técnica analítica utilizada e o limite de detecção (LOD) obtido. Análises de pó fácil realizadas por Capelli et al. (2014) por ICP-OES e ICP-MS apresentaram uma faixa de limite de detecção entre 0,05 e 0,7 µg L⁻¹, sendo que para o As o limite de quantificação obtido foi 2,4 µg L⁻¹. Enquanto que análise de água realizada utilizando somente HG-AAS apresentou LOD de 0,5 a 1,1 mg L⁻¹ (QUINÁIA; ROLLEMBERG, 2001) valores estes bem maiores que aqueles obtidos nos trabalhos utilizando FIA-HG-AAS (COELHO; DA SILVA; DA SILVA, 2002; HINEMAN, 2012; SIGRIST; BELDOMÉNICO, 2004).

Desta forma, a FIA-HG-AAS oferece um caminho alternativo para a determinação de elementos-traço e permite alcançar excelentes níveis de detecção.

Tabela 2 - Limites de detecção obtidos na determinação de As em diferentes amostras por diferentes técnicas analíticas.

Analitos	Análise	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Amostra	Referência
As, Cd, Co, Cr, Ni e Pb	ICP-OES	0,05–0.7	Pó facial	CAPELLI et al., 2014
As, Hg e Se	FIA-HG-AAS	0,020	Água	HINEMAN, 2012
As	FIA-HG-AAS	0,06	Água	SIGRIST; BELDOMÉNICO, 2004
As(III)	FIA-HG-AAS	0,3	Água	COELHO; DA SILVA;
As(V)		0,5		DA SILVA, 2002
As(III)	HG-AAS	600	Água	QUINÁIA;
As(III) + DMA		1100		ROLLEMBERG, 2001
As(III) + As(V)		500		

Legenda: DMA - ácido dimetilarsínico; ICP-OES - Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado; ICP-MS - Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado; FIA-HG-AAS - Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto e injeção em fluxo; HG-AAS - Espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto.

Fonte: A autora, 2021.

1.4 Pré-concentração

Pré-concentração é uma etapa utilizada durante o preparo de amostra quando há a necessidade de aumentar a concentração do analito na solução que será analisada, ao passo que este é isolado da matriz, o que se dá por um processo de extração.

O arsênio pode ser removido de uma solução de diversas formas como, por exemplo, co-precipitação, extração em ponto nuvem, separação por membrana, extração líquido-líquido, coagulação/floculação, troca iônica, adsorção, entre outras. Entre esses métodos, a adsorção é amplamente utilizada pois oferece diversas vantagens, como alta eficiência de remoção, baixo custo, fácil operação e manuseio, etc. (HABUDA-STANIĆ; NUJIĆ, 2015). O processo de adsorção irá depender principalmente das características físicas e químicas do analito, das propriedades de superfície do adsorvente, e das condições experimentais, como pH, temperatura e concentração de analitos.

Dentre os métodos utilizados para adsorção a SPE (do inglês, *Solid phase extraction*) vem chamando atenção em sua aplicação para a pré-concentração de elementos-traço, este método possui grandes vantagens para o preparo de amostras devido à sua simplicidade, sensibilidade, baixo limite de detecção, bem como alto fator de enriquecimento (BARANIK et al., 2018).

A SPE é uma técnica de tratamento de amostra onde os analitos da solução são adsorvidos a um adsorvente sólido, permitindo sua concentração e purificação. O método se baseia na transferência dos analitos de uma fase móvel para uma fase sólida, onde ficam retidos. Em seguida, os analitos são recuperados do adsorvente por um processo de eluição com o uso de um solvente adequado.

No entanto, o design da coluna, a lixiviação do adsorvente, entupimentos, entre outros fatores, podem levar a um maior tempo de extração (HAGAROVÁ, 2020). Por este motivo, com o tempo, a técnica convencional de SPE passou a sofrer modificações visando sua melhoria. Foram desenvolvidas novas técnicas que demandam menos tempo e trabalho, como: μ -SPE (do inglês, *Micro SPE*), DSPE (do inglês, *Dispersive SPE*), MSPE (do inglês, *Magnetic SPE*) e SPME (do inglês, *Solid phase microextraction*).

A DSPE, por exemplo, possibilita contornar problemas relacionados à coluna, pois se baseia na adição de um adsorvente sólido a uma solução agitada por um determinado tempo. A suspensão formada passa por um processo de centrifugação e o sobrenadante com o analito adsorvido é separado da solução e então é feita a eluição.

Desta forma, nanopartículas e nanocompósitos vêm recebendo destaque como adsorventes no processo de pré-concentração devido à sua alta área de superfície, alta atividade química, alta capacidade de adsorção, dinâmica de adsorção rápida e boa estabilidade mecânica e química (HAGAROVÁ, 2020). A sua maior área superficial proporciona um maior contato entre analito e adsorvente que leva a maiores rendimentos de extração em relação à SPE tradicional.

Contudo, a etapa de centrifugação e/ou filtração pode apresentar dificuldades e/ou ser muito demorada. Por isso, uma solução que vem sendo muito explorada é a utilização de nanopartículas magnéticas, pois combinam a grande área superficial e os sítios altamente ativos das nanopartículas com a facilidade de separação magnética utilizando um campo magnético. Quando a SPE é realizada utilizando nanopartículas magnéticas, ela é chamada de MSPE e apresenta diversas

vantagens como facilidade de operação, baixo custo e velocidade, além de não ser necessário nenhum procedimento de centrifugação ou filtração (NARIMANI-SABEGH; NOROOZIAN, 2019a).

1.5 Nanopartículas magnéticas para a pré-concentração de As

A partir da década de 1980, novas tecnologias de instrumentação e caracterização possibilitaram o desenvolvimento de rotas sintéticas e tratamentos elaborados de estruturas em nanoescala, o que possibilitou estabelecer a produção de nanomateriais magnéticos (CAPEK, 2019). Os nanomateriais magnéticos podem ser produzidos em diferentes formas, como: nanopartículas (NPs); arranjos mono, bi ou tridimensionais; aglomerados de nanopartículas (clusters); dispersões em matrizes não magnéticas (nanocompósitos); entre outras (SELLMYER; SKOMSKI, 2006).

Entre os nanomateriais magnéticos preparados, destacam-se aqueles produzidos a partir de Fe, como as ferritas puras - magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) - e ferritas mistas - de cobalto (CoFe_2O_4), níquel (NiFe_2O_4), manganês (MnFe_2O_4), zinco (ZnFe_2O_4) e cobre (CuFe_2O_4) (GIAKISIKLI; ANTHEMIDIS, 2013). Estas partículas se comportam como pequenos ímãs permanentes quando expostas a um campo magnético, formando uma rede ou agregado, já as partículas que apresentam propriedade superparamagnética não retêm nenhum magnetismo após o campo ser removido (GIAKISIKLI; ANTHEMIDIS, 2013).

Na última década o uso de NPs magnéticas para a determinação de elemento-traço vem crescendo e diferentes métodos têm sido propostos para pré-concentração e análise de diversas amostras. Diferentes materiais têm sido usados como adsorventes para remoção de arsênio, no entanto os nanomateriais à base de Fe, como a maghemita, têm recebido muita atenção devido à alta capacidade de adsorção, separação simples e rápida, não produção de poluentes secundários, menor quantidade de produtos químicos utilizados e por serem facilmente sintetizadas ou poderem ser obtidas comercialmente (TUUTIJÄRVI et al., 2009).

O óxido de ferro em escala nano é de 5 a 10 vezes mais eficaz na remoção de arsênio que aqueles em escala micro (HABUDA-STANIĆ; NUJIĆ, 2015).

Tuutijärvi et al. (2009) reportam uma capacidade de adsorção de até 50 mg g^{-1} para As(V) em nanopartículas de maghemita. De acordo com Ambashta & Sillanpää (2010), a eficiência de remoção é dependente da área superficial, pH e do campo magnético aplicado.

Em trabalho realizado por López-García, Marín-Hernández e Hernández-Córdoba (2018) utilizando nanopartículas magnéticas de ferrita para a pré-concentração e especiação de As e determinação por ETAAS, obteve um LOD de 20 ng L^{-1} e um fator de enriquecimento de 98. Enquanto que Abdolmohammad-Zadeh, Jouyban e Amini (2013) utilizando hidróxido ternário de camada dupla de Mg-Al-Fe alcançaram um LOD de $4,6 \text{ pg mL}^{-1}$ e um fator de enriquecimento de 300.

Métodos utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto (HG-AFS do inglês, *hydride generation atomic fluorescence spectrometry*) combinada com extração empregando diferentes adsorventes de Fe apresentaram LOD que variam de 2 à 29 ng L^{-1} (CHEN et al., 2015; YANG et al., 2018; ZHOU et al., 2016).

Na Tabela 3 encontra-se a relação dos trabalhos mencionados para determinação de As utilizando diferentes métodos de pré-concentração, assim como o adsorvente e a técnica analítica utilizada, o LOD obtido e o fator de enriquecimento (EF).

Tabela 3 - Limite de detecção (ng L^{-1}) e fator de enriquecimento obtidos na determinação de As por diferentes métodos de pré-concentração e materiais adsorventes e a respectiva técnica analítica utilizada.

Extração	Material	Análise	LOD	EF	Observações	Referência
DLLME	Líquido Iônico	FIA-HG- AAS	5	10	Extração de As(III); Redução do A(V) para a determinação de As totais	SHIRKHANLOO; ROUHOLLAHI; MOUSAVI, 2011
SPE	Al_2O_3	FIA-HG- AAS	150	7	Método de pré- concentração <i>on-line</i> .	BORTOLETO; CADORE, 2005
SPE	Mg-Al- $\text{Fe}(\text{NO}_3^-)$ LDH	ETAAS	4,6	300	Processo de síntese com etapa de 18 h.	ABDOLMOHAMM AD-ZADEH; JOUYBAN; AMINI, 2013
SPME	Ferrita	ETAAS	20	98	Extração seletiva de As(V)+MMA e As(V)+As(III).	LÓPEZ-GARCÍA; MARÍN- HERNÁNDEZ; HERNÁNDEZ- CÓRDOBA, 2018
MSPE	Fe@PEI	HG-AFS	2	75	Extração não seletiva	ZHOU et al., 2016
SPE	β - FeOOH $@\text{GO-}$ COOH	HG-AFS	29	-	Separação por filtração; Extração não seletiva.	CHEN et al., 2015
MSPE	$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ MnO_2	HG-AFS	2,9	-	Síntese de 8 h; Extração não seletiva.	YANG et al., 2018

Legenda: HG-AFS - Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto; DLLME - Microextração líquido-líquido dispersiva; Mg-Al- $\text{Fe}(\text{NO}_3^-)$ LDH - Hidróxido ternário de camada dupla de Mg-Al-Fe; Fe@PEI - Fe@ polietilenoimina; β - FeOOH@GO-COOH - óxido de grafeno carboxílico decorado com akaganeita.

Fonte: A autora, 2021.

1.6 Métodos de preparo de amostras para determinação de elementos-traço em maquiagem

Devido a composição de sua matriz, cosméticos podem representar um desafio para a determinação de elementos-traço. Seus componentes podem incluir cera, óleos e corantes, além dos pigmentos que podem conter minerais refratários como alumina, sílica, óxido de titânio e mica (BOCCA et al., 2014). Desta forma, diferentes procedimentos são utilizados no preparo de amostra, principalmente em condições drásticas que possibilitam a degradação de amostras difíceis de dissolver.

Em geral, para a determinação por FAAS, ICP-OES e ICP-MS, são realizados diferentes métodos que se baseiam em procedimentos de dissolução ou decomposição (principalmente da porção orgânica da amostra) empregando-se ácidos inorgânicos. Em alguns casos é feita a análise direta em cosméticos sólidos com a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA do inglês, *Instrumental Neutron Activation Analysis*) ou espectroscopia com emissão óptica por plasma induzido por laser (LIBS do inglês, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), a fim de evitar processos de preparo de amostra (BOCCA et al., 2014).

A digestão, ou decomposição por via úmida, é o método de preparo de amostra realizado na maioria dos trabalhos envolvendo cosméticos. Este método consiste na decomposição da amostra em seus elementos constituintes empregando ácidos minerais e aquecimento. Sendo comumente utilizado HNO_3 , HClO_4 , HCl , H_2SO_4 e HF , isoladamente ou combinados, por exemplo, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ e HNO_3/HCl .

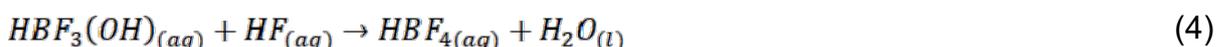
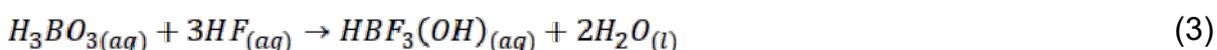
As digestões podem ser realizadas em frascos abertos, nestes casos, além dos ácidos, são empregados sistemas de aquecimento, como: placa de aquecimento, sistema de banho de areia e bloco digestores (ALSAFFAR; HUSSEIN, 2014; BATISTA; AUGUSTO; PEREIRA-FILHO, 2015; MASSADEH; EL-KHATEEB; IBRAHIM, 2017; OMOLAOYE; UZAIRU; GIMBA, 2010; SAINIO et al., 2000). Porém esse método apresenta grandes desvantagens devido ao alto risco de contaminação, perda do analito por volatilização, utilização de grandes volumes de ácidos e o poder oxidante limitado à pressão atmosférica (LAVILLA; CABALEIRO; BENDICHO, 2018).

Além disso, esse tipo de digestão é frequentemente incompleta quando aplicada à cosméticos que apresentam silicatos em sua composição (ALSAFFAR;

HUSSEIN, 2014; MASSADEH; EL-KHATEEB; IBRAHIM, 2017; OMOLAOYE; UZAIRU; GIMBA, 2010), como é o caso das sombras e outros cosméticos em pó. Após a digestão dessas amostras, os resíduos de sílica presentes são frequentemente filtrados, porém metais podem ficar detidos nesses resíduos o que poderia resultar em uma quantificação duvidosa do analito (LAVILLA; CABALEIRO; BENDICHO, 2018).

À vista disso, sistemas fechados de digestão, como micro-ondas com frascos fechados, são frequentemente empregados para o preparo de amostras no caso de cosméticos, por possibilitar uma degradação mais rápida e eficiente da matriz em comparação com os procedimentos convencionais de dissolução. Seu uso permite alcançar altas temperaturas na fase líquida, possibilitando melhorar de forma significativa o processo, aumentando a reatividade dos ácidos, evitando perda de analito e alcançando uma digestão completa com mais frequência (PEREZ et al., 2017; VOLPE et al., 2012), além de evitar a utilização de grandes volumes de ácidos (LAVILLA; GONZÁLEZ-COSTAS; BENDICHO, 2007).

Ainda, é importante ressaltar que para uma digestão completa de matrizes contendo minerais refratários é, muitas vezes, empregado o HF (PEREZ et al., 2017; VOLPE et al., 2012). Contudo, vapores de HF são tóxicos e seu excesso deve ser cuidadosamente removido com ácido bórico antes da análise para evitar a corrosão de peças de vidro (CAPELLI et al., 2014), como mostra as equações (3) e (4) (GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012). O uso de sistemas fechados permite a aplicação mais segura de HF, porém sua presença não garante a solubilização completa da amostra (CORAZZA et al., 2009).



A Tabela 4 fornece uma visão geral dos trabalhos mencionados sobre preparo de amostra de cosméticos para a determinação de elementos-traços. Dentre os elementos determinados, o Cr foi o com maior concentração, variando de 91 ppm (BATISTA; AUGUSTO; PEREIRA-FILHO, 2015) a 5470 ppm (SAINIO et al., 2000). O Ni também foi encontrado na maioria das amostras, tendo uma concentração máxima de 4148 ppm (VOLPE et al., 2012) e 359,44 ppm (OMOLAOYE; UZAIRU;

GIMBA, 2010). Enquanto a determinação de As nos trabalhos de Perez et al. (2017) e Sainio et al. (2000) mostrou que a maioria das amostras possuíam concentração abaixo do limite de detecção, contudo o máximo de As quantificado respectivamente foi de 0,53 e 2,3 ppm. No mais, o método desenvolvido por Corazza et al. (2009) utilizando digestão assistida por forno micro-ondas e uma mistura de HNO₃, HF e H₂O₂ obteve uma recuperação entre 95% e 105%.

Tabela 4 - Preparo de amostra para a determinação de metais e metaloides em sombra e outros cosméticos.

Analitos	Matriz	Preparo de Amostra	Referência
As, Co, Cr, Ni, Pb	Sombra	Decomposição por via úmida e sistema de banho de areia	SAINIO et al., 2000
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb	Diferentes cosméticos	Decomposição por via úmida e placa de aquecimento	MASSADEH; EL-KHATEEB; IBRAHIM, 2017
Cd, Cu, Ni, Pb	Diferentes cosméticos	Decomposição por via úmida e placa de aquecimento	ALSAFFAR; HUSSEIN, 2014
Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, Cr, Co, Mn	Sombra	Decomposição por via úmida	OMOLAOYE; UZAIRU; GIMBA, 2010
Cd, Co, Cr, Cu, Ni	Sombra	Decomposição por via úmida e bloco digestor	BATISTA; AUGUSTO; PEREIRA-FILHO, 2015
As, Cd, Pb, Ni, Cr, Sb, Co, Ag	Batom, <i>body paints</i> , sombra	Decomposição por via úmida e <i>oven bomb</i>	PEREZ et al., 2017
Ni, Co, Cr	<i>Toy Make-up</i>	Digestão assistida por micro-ondas	CORAZZA et al., 2009
Cd, Cr, Co, Ni, Pb	Sombra	Digestão assistida por micro-ondas	VOLPE et al., 2012

Fonte: A autora, 2021.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Instrumentação

Uma balança analítica com precisão de 0,0001 g modelo M214A (Bel Engineering, Itália) foi utilizada para as medidas de massa.

Para a digestão assistida por micro-ondas da amostra foi utilizado um forno micro-ondas com vasos de digestão fechado, modelo “Microwave Reaction System / Multiwave PRO” (Anton Paar, Graz, Áustria) com auxílio de um rotor 8NXF100, com capacidade para 8 tubos de Teflon® com volume interno de 100 mL.

O ajuste de pH foi realizado com um medidor de pH modelo 350M (Analyser instrumentação analítica, Brasil), com eletrodo modelo 2A13.

Para a etapa de agitação durante os processos de adsorção e dessorção foi utilizado agitador orbital, modelo SK-O180-Pro (Scilogex, EUA).

A determinação multi-elementar foi realizada usando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo iCAP 6000 (Thermo Analytica, EUA). Argônio de alta pureza 99,95% (Air Liquide, Brasil) foi utilizado.

Para as determinações de As foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo iCE 3000 Series (Thermo Analytica, EUA), acoplado ao acessório de geração de hidretos modelo VP 100 (Thermo Scientific, EUA). Utilizando argônio, com pureza mínima de 99,95% (Air Liquide, Brasil), como gás de arraste e lâmpada de deutério para correção de fundo. A chama foi gerada utilizando uma mistura de gás acetileno (Messer, Brasil) e ar comprimido. A fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de catodo oco de As/Pb (Photron Lamps, EUA).

A introdução da amostra foi realizada utilizando uma seringa plástica com volume de 5 mL e uma válvula comutadora com 8 portas de entrada. Tubos Tygon® foram utilizados para acoplar a válvula comutadora ao acessório de geração de hidretos e para o descarte do excesso de solução.

2.2 Reagentes e soluções

Água ultrapura, obtida de um sistema purificador Gehaka (Brasil), foi utilizada no preparo de todas as soluções.

Para a síntese das nanopartículas foram utilizados $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99% m/m, NEON, Brasil), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% m/m, NEON, Brasil) e NH_4OH (28% m/m, VETEC, Brasil).

As amostras de maquiagem foram digeridas com HNO_3 (65% v/v, Quimis, Brasil), purificado por destilação abaixo do seu ponto de ebulição em um sistema de Teflon®, modelo BSB-939-IR (Berghof, Alemanha) e HF (48% m/m, VETEC, Brasil). Para a etapa de eliminação do HF, foi realizada complexação com solução de H_3BO_3 (99,5% m/m, VETEC, Brasil).

Os ajustes de pH foram realizados utilizando NaOH (lentilhas P.A, NEON, Brasil) e HNO_3 (65% v/v, Quimis, Brasil).

A eluição foi realizada utilizando uma solução de ácido etilenodiaminotetraacético, EDTA P.A. ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, 98% m/m, VETEC, Brasil) na presença de NaOH (lentilhas P.A, NEON, Brasil).

Para a geração de hidreto foram utilizadas soluções de HCl (37% m/m P.A, Quimis, Brasil) e de NaBH_4 (Merck, Brasil) em meio de NaOH.

As soluções de arsênio foram preparadas a partir da solução padrão de As 1000 mg/L (Merck, Alemanha). Para as determinações por ICP-OES foram utilizados os seguintes padrões no preparo das curvas analíticas: Al (Specsol®, Brasil), Bi (SPEX CertiPrep, EUA), Ca (Specsol®, Brasil), Cu (Specsol®, Brasil), Fe (SCP Science, Canadá), K (Merck, Alemanha), Mn (SCP Science, Canadá), S (SPEX CertiPrep, EUA), Si (SCP Science, Canadá), Ti (SPEX CertiPrep, EUA) e Zn (Specsol®, Brasil).

A solução de interferentes utilizada na otimização da adsorção e na curva analítica foi preparada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98% m/m, NEON, Brasil), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14 \text{ a } 19)\text{H}_2\text{O}$ (98% m/m, VETEC, Brasil), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99% m/m, VETEC, Brasil), KHSO_4 (98,5% m/m, VETEC, Brasil), TiO_2 (98% m/m, VETEC, Brasil) e sílica gel 60 (Merck, Alemanha).

2.3 Amostras

Vinte estojos idênticos, de mesmo lote, de maquiagem infantil foram obtidos no comércio local da cidade do Rio de Janeiro. O estojo era composto por quatro cores de sombra em pó, das cores amarelo, vermelho, rosa e azul. As sombras foram separadas por cor, homogeneizadas e armazenadas. Totalizando 4 amostras, uma de cada coloração (Figura 1).

Figura 1 - Amostras de sombra em pó infantil após homogeneização e separação por coloração.



Legenda: Cores (da esquerda para a direita) - vermelho, azul, amarelo e rosa.
Fonte: A autora, 2021.

A digestão assistida por micro-ondas das amostras foi conduzida baseada no estudo realizado por Capelli et al. (2014). Uma massa de 120 mg de cada amostra foi pesada, em triplicata, diretamente em tubos de teflon, onde 4,60 mL de HNO_3 e 1,40 mL HF foram adicionados, os tubos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento por micro-ondas: rampa de aquecimento de 10 min até 1500 W, mantido a 1500 W por 40 min e resfriado até 60 °C.

A eliminação do HF foi feita adicionando 12 mL de H_3BO_3 5% m/v aos tubos e estes foram submetidos ao programa de complexação sugerido pelo manual do forno micro-ondas: rampa de aquecimento de 5 min até 1500 W, mantido a 1500 W por 15 min e resfriado até 70 °C. Por fim as amostras foram transferidas

quantitativamente para um tubo de polipropileno. Água ultrapura foi utilizada para que todas as amostras tivessem o mesmo volume final de 40 mL.

2.4 Determinações por ICP-OES

A fim de obter informações sobre os componentes da matriz das amostras, que possam interferir no processo de adsorção, a composição inorgânica das amostras foi determinada utilizando ICP-OES. Os elementos determinados foram selecionados de acordo com a literatura (OMOLAOYE; UZAIRU; GIMBA, 2010; SANTOS et al., 2018), foram eles: Al, Bi, Ca, Cu, Fe, K, Mn, S, Si, Ti e Zn. O comprimento de onda e a faixa de concentração utilizados para cada elemento encontram-se dispostos na Tabela 5. Na Tabela 6 encontra-se listada as condições de operação do ICP-OES.

Tabela 5 - Comprimento de onda e faixa de concentração das curvas analíticas utilizados nas determinações por ICP-OES.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa de concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Al	394,401	5,00 - 40,00
Bi	223,061	0,10 - 2,00
Ca	422,673	5,00 - 40,00
Cu	327,396	0,10 - 2,00
Fe	259,940	5,00 - 40,00
K	769,896	5,00 - 40,00
Mn	257,610	0,10 - 2,00
S	180,731	2,00 - 15,00
Si	251,611	5,00 - 40,00
Ti	336,121	5,00 - 40,00
Zn	334,502	2,00 - 15,00

Fonte: A autora, 2021.

Tabela 6 - Parâmetros operacionais do ICP-OES.

Parâmetro	Valor
Potência do Plasma	1300
Velocidade da bomba (rpm)	65
Tempo de estabilização da bomba (s)	2
Fluxo de gás auxiliar (L min ⁻¹)	1
Fluxo de gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,39
Tempo de transferência (s)	20
Vista do Plasma	Axial
Replicatas	3
Tipo de câmara de aerossol	Ciclônica
Tipo de nebulizador	Concêntrico

Fonte: A autora, 2021.

2.5 Preparo da solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si

Para o preparo das curvas analíticas e para o processo de otimização das condições de adsorção foi utilizada uma solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si, a fim de simular a matriz das amostras. As concentrações dos íons obedeceram a média obtida na determinação da composição inorgânica da amostra (item 3.2), considerando uma massa de amostra igual a 0,12 g, a concentração final aproximada de cada íon em mg L⁻¹ na solução preparada encontra-se disposta na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentração final dos íons na solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si, utilizada com a finalidade de simular a matriz da amostra.

Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)
Al	70
K	30
Fe	20
Ca	10
Ti	10
Si	300

Fonte: A autora, 2021.

Titânio e Si foram obtidos a partir da decomposição de TiO₂ e sílica gel, respectivamente. Para isso foi realizada a digestão assistida por micro-ondas de aproximadamente 0,02 g de TiO₂ e 1,1 g de sílica gel. A massa de sílica foi dividida entre os frascos do micro-ondas, cada frasco contendo aproximadamente 0,15 g.

Aos frascos foram adicionados 2 mL de HF e 4 mL de HNO₃ concentrados, os frascos foram fechados e submetidos ao seguinte programa de aquecimento por micro-ondas: rampa de aquecimento de 10 min até 1500 W, mantido a 1500 W por 40 min e resfriado até 60 °C. Em seguida foram adicionados 17,5 mL de H₃BO₃ 5% (m/v) para a complexação com o HF e submetidos ao programa de complexação sugerido pelo manual do forno micro-ondas: rampa de aquecimento de 5 min até 1500 W, mantido a 1500 W por 15 min e resfriado até 70 °C. Ao final do processo de digestão as soluções foram avolumadas para 30 mL.

Durante a decomposição da sílica utilizando HF podem ocorrer perdas devido a formação de SiF₄, por se tratar de uma substância volátil, como mostra as equações (5) e (6) (GARCIA PINTO; ESCALFONI; SAINT'PIERRE, 2012). Por isso, após o processo de digestão foi realizada a determinação de Si por ICP-OES. Para tal, foram retiradas alíquotas de 100 µL de cada solução de Si, cada alíquota foi então diluída até 10,0 mL. Para a determinação foi preparada uma curva analítica na faixa de 5 a 30 mg/L. A partir da concentração obtida foi calculado o volume necessário para o preparo da solução.





Al, Ca, Fe e K foram obtidos a partir de seus respectivos sais, $Al_2(SO_4)_3 \cdot (14 \text{ a } 19)H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $KHSO_4$. A massa adequada de cada sal foi medida e solubilizada em água ultrapura, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL. Ao balão também foi adicionada a solução contendo Ti resultante da digestão de TiO_2 e o volume calculado das soluções contendo Si. Por fim a solução do balão foi avolumada até a marcação de 1000 mL.

2.6 Preparo das nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

As nanopartículas foram sintetizadas de acordo com o método descrito por Luo et al. (2017). Em um balão de duas bocas com 250 mL de água deionizada sob agitação e purga de nitrogênio, foram adicionados separadamente 6,25 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 18,18 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, previamente dissolvidos em 25,0 mL de água deionizada cada, a solução foi mantida sob agitação de 5 min após cada adição. Em seguida, 30 mL de NH_4OH foram adicionados gota a gota com auxílio de uma bureta. Após agitação de trinta minutos, a solução foi lavada com água deionizada até pH neutro através de separação magnética. O material foi secado em estufa a 50 °C.

2.7 Caracterização das Nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Caracterização por difração de raios X, XRD (do inglês, *X-ray diffraction*), (Rigaku Miniflex II, Japão) foram realizadas utilizando radiação $Cu\text{-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), na faixa de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ e tamanho do passo de $0,05^\circ$. Os espectros no infravermelho médio com transformada de Fourier, FT-IR (do inglês, *Fourier transform infrared*), (Perkin Elmer Spectrum One, EUA) foram obtidos no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. As determinações

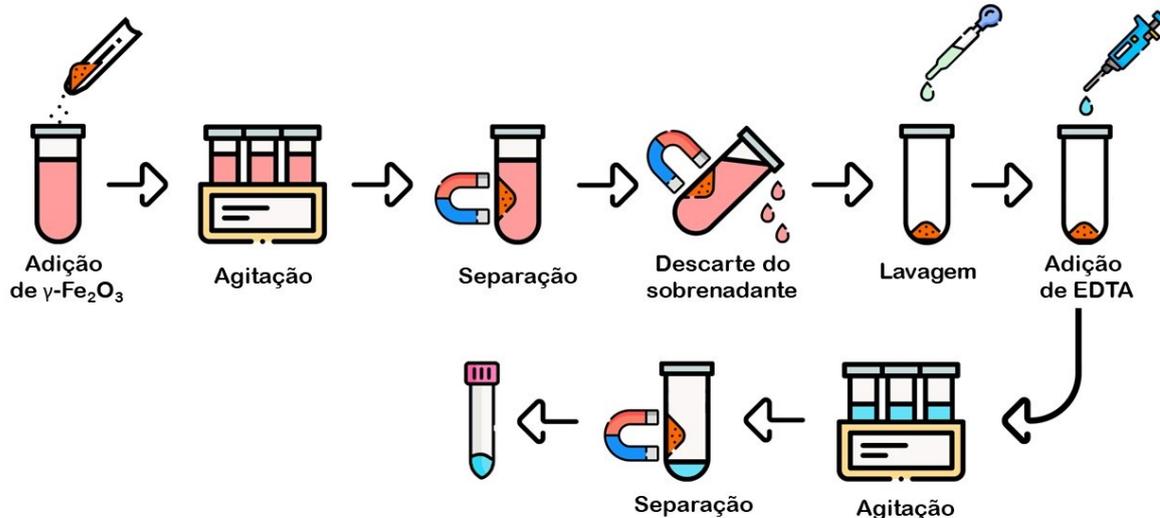
de área superficial (Quantachrome Nova 1200e, EUA) foram realizadas com adsorção de N₂ a 77,3 K. As amostras foram desgaseificadas a 200 °C por 19 h antes da análise. As microscopias eletrônicas de varredura por emissão de campo, FEG-SEM (do inglês, *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*), (Jeol JSM-7100F, Japão) foram obtidas com detector de elétrons secundário em alto vácuo, com uma tensão de aceleração de 15 kV, sem cobertura metálica.

2.8 Extração Magnética em Fase Sólida e pré-concentração

O processo de MSPE foi otimizado utilizando um planejamento composto central com 2³ pontos na porção fatorial, seis pontos axiais e quatro réplicas no ponto central. Foram estudados os níveis dos fatores massa de γ -Fe₂O₃, pH e tempo de agitação.

Após a digestão, o pH das amostras foi ajustado para 5,3 utilizando NaOH. Posteriormente foram adicionados 0,190 g de γ -Fe₂O₃ à solução e, em seguida, a mistura foi agitada por 41 min em agitador orbital à 500 rpm. As nanopartículas foram separadas a partir da aplicação de um campo magnético e o sobrenadante foi descartado. As nanopartículas foram brevemente lavadas com 10,0 mL de água ultrapura e em seguida, foram adicionados 400 μ L de uma solução de EDTA 0,1 mol L⁻¹ com NaOH 5% m/v. A mistura foi mantida em agitação por 20 min à 500 rpm. A solução foi separada com o auxílio de um ímã de neodímio e coletada com o auxílio de uma micropipeta. O processo descrito encontra-se ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquemática das etapas do processo de pré-concentração.

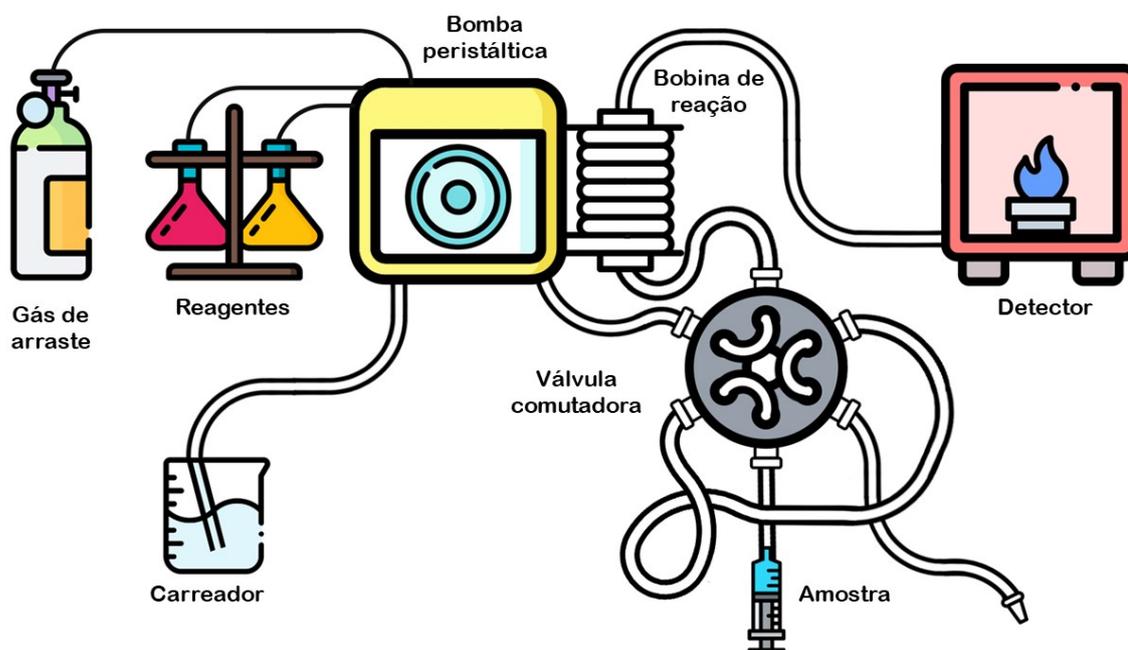


Fonte: A autora, 2021.

2.9 Determinação de As por FIA-HG-AAS

A determinação de As foi realizada empregando um sistema de geração de hidretos e injeção em fluxo utilizando uma válvula comutadora, o sistema encontra-se ilustrado na Figura 3. O processo de geração de hidreto foi otimizado utilizando um planejamento composto central com 2^3 pontos na porção fatorial, seis pontos axiais e cinco réplicas no ponto central. Foram estudados os níveis dos fatores concentração de HCl, concentração NaBH_4 e a vazão do gás carreador.

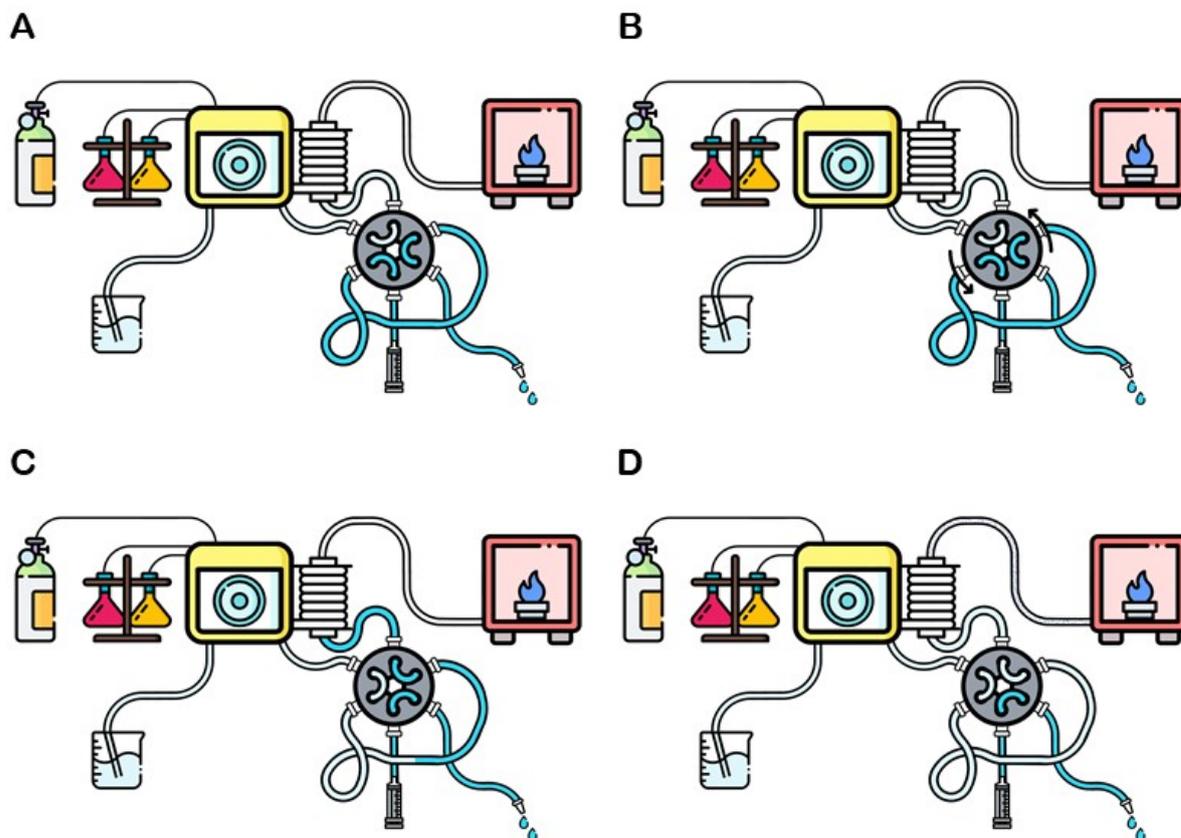
Figura 3 - Esquemática do sistema de introdução de amostra utilizando geração de hidreto e injeção em fluxo.



Fonte: A autora, 2021.

Com o auxílio de uma seringa plástica foi adicionado 400 μL da amostra pré-concentrada na válvula comutadora acoplada ao acessório de geração de hidreto de modo a preencher o *loop*. A válvula funciona de forma que na posição 1 (Figura 4A) apenas o carreador seja direcionado para a bobina de reação enquanto é realizado o preenchimento do *loop* com a amostra. Ao girar a válvula (Figura 4B) para a posição 2, o carreador é direcionado ao *loop*, carreando a amostra para a bobina de reação (Figura 4C).

Figura 4 - Esquematização das etapas do processo de introdução de amostra por geração de hidreto e injeção em fluxo.



Legenda: A - Preenchimento do *loop* com a amostra; B - Válvula é girada para a posição 2; C - Amostra é carregada para a bobina de reação; D - O hidreto formado é carregado até a célula de atomização.

Fonte: A autora, 2021.

Na bobina de reação, a amostra entra em contato com os reagentes, HCl (4 mol L^{-1}) e NaBH_4 (1,1% m/v), possibilitando a formação de hidretos voláteis. Os hidretos são carregados a uma vazão de 145 mL min^{-1} pelo gás de arraste (Figura 4D) para uma cela de atomização - de quartzo em formato de T - do instrumento de AAS. Após a obtenção do sinal analítico, a válvula é girada novamente para a posição inicial. Por tratar-se de um sinal transiente, os valores utilizados foram aqueles resultantes da área do pico.

O tempo de medida foi de 60 s e a área foi calculada entre 5 e 40 s. O comprimento de onda foi de 193,7 nm e a abertura de fenda de 0,2 nm. A chama foi obtida utilizando gás acetileno e ar comprimido em um queimador do tipo mistura prévia e uma vazão de $0,8 \text{ L min}^{-1}$ do combustível. A velocidade de operação da bomba peristáltica foi de 40 rpm.

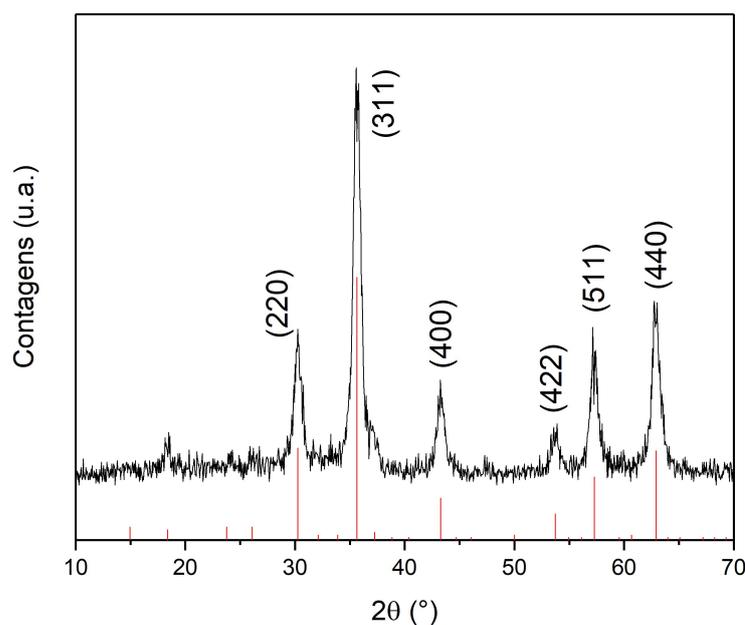
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

O difratograma obtido por XRD apresentou os picos característicos da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como pode ser observado na Figura 5 ao comparar o difratograma com o padrão referente à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF #39-1346). Para o cálculo do tamanho do cristalito foi utilizada a Equação de Scherrer (7). Esta equação apresenta o tamanho do cristalito (τ) em função da largura à meia altura do pico principal de difração (β), do comprimento de onda da radiação incidente (λ), do ângulo de difração (θ_β) e do fator de forma das partículas (K) que, para cristalitos esféricos, é de aproximadamente 0,89. O tamanho de cristalito foi calculado usando o pico de maior intensidade ($2\theta=35,6^\circ$) e o valor de τ obtido foi de 9,1 nm.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_\beta} \quad (7)$$

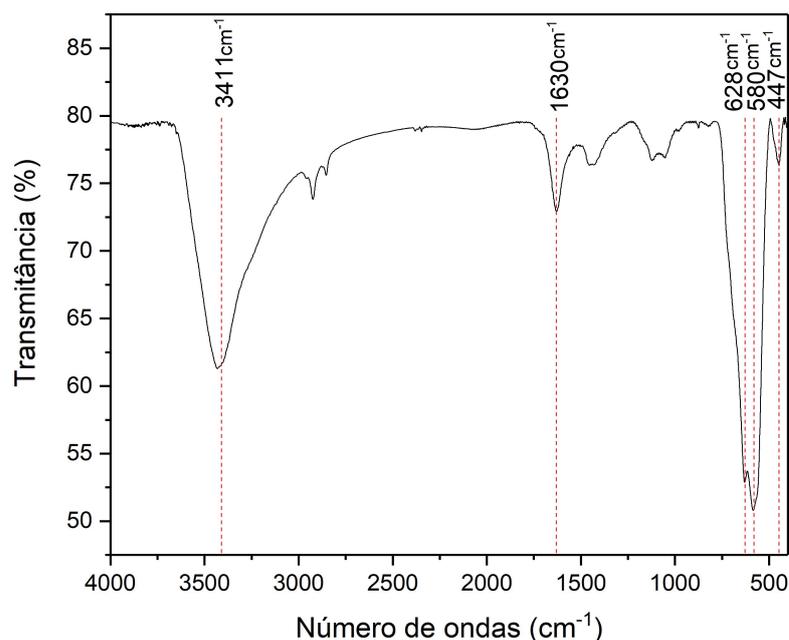
Figura 5 - Padrão de difração de raios X da amostra de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em comparação com o padrão de referência PDF #39-1346.



Fonte: A autora, 2021.

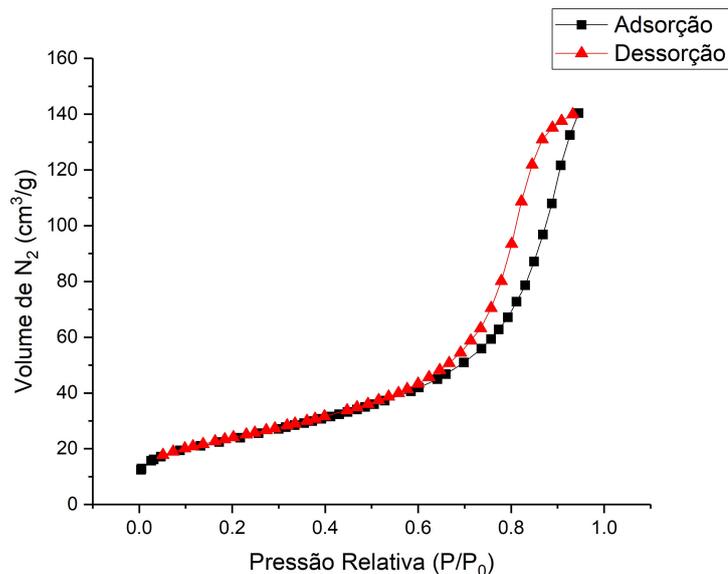
O espectro da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtido por espectroscopia no infravermelho apresenta bandas em 628, 580 e 447 cm^{-1} típicas da ligação Fe-O presente (Figura 6). Enquanto a banda em 3411 cm^{-1} é referente à vibração de estiramento H-O-H da água e a banda em 1630 cm^{-1} é referente à vibração de flexão da ligação O-H da água (NARIMANI-SABEGH; NOROOZIAN, 2019b).

Figura 6 - Espectro de infravermelho com transformada de Fourier da amostra de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



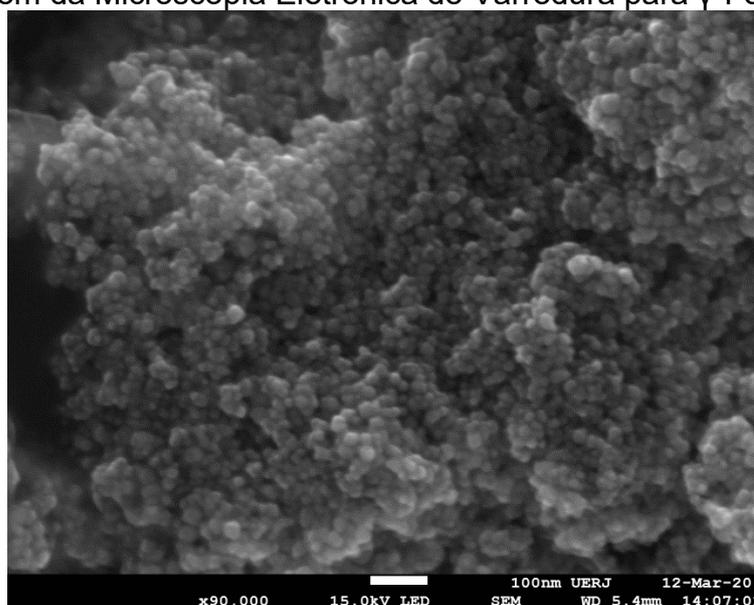
Fonte: A autora, 2021.

Para determinar a área específica do nanomaterial e o tamanho de poros foram aplicados os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da nanopartícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ são mostradas na Figura 7. Como se pode ver, a isoterma é semelhante àquelas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos (tamanho de poros entre 20-500 Å). Os mesoporos são atribuídos aos vazios entre as partículas de maghemita não porosas, o que resulta em uma histerese fraca (RAJPUT et al., 2017). De fato, como confirmado pelo método BJH, o material apresenta mesoporos com diâmetro de poro igual a 101,783 Å. A área de superfície obtida pelo método BET foi de 106,165 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Ainda, o material apresentou um volume específico de poros igual a 0,274 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Figura 7 - Isotermas de adsorção e dessorção BET de γ -Fe₂O₃.

Fonte: A autora, 2021.

Com imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do material (Figura 8) é possível observar uma morfologia irregular, aproximadamente esférica e, também, que sua superfície apresenta um grande número de pequenas partículas agregadas de γ -Fe₂O₃, o que é característico dos nanomateriais. Além disso, fica evidenciado que as partículas obtidas estavam de fato na faixa de nanômetros.

Figura 8 - Imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura para γ -Fe₂O₃.

Fonte: A autora, 2021.

3.2 Composição inorgânica das amostras

Devido à natureza do processo de adsorção, íons presentes na matriz da amostra podem competir pela superfície do material, isso se deve ao fato que o processo de adsorção ocorre principalmente por atração eletrostática (TUUTIJÄRVI et al., 2009).

De acordo com a literatura, a presença de Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- não apresenta efeito sobre a capacidade de adsorção de As na $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, contudo, o íon PO_4^{3-} reduz significativamente a adsorção devido sua estrutura eletrônica similar às espécies de As (LIN; LU; LIU, 2012). Estudos mostram que silicatos também competem com o As durante a adsorção na superfície do óxido de ferro, pois, assim como os fosfatos, possuem geometria tetraédrica, formando oxiânions em água (TUUTIJÄRVI et al., 2012). Ainda, em estudo realizado com cimento Portland como adsorvente, a remoção do arsênio diminuiu com quantidades crescentes de Mg^{2+} e Ca^{2+} (KUNDU et al., 2004).

Foi, então, determinado quais seriam os componentes majoritários da amostra após a digestão assistida por micro-ondas, para isto foram selecionados 11 elementos previamente relatados na literatura como presentes em amostras similares (OMOLAOYE; UZAIRU; GIMBA, 2010; SANTOS et al., 2018). A concentração encontrada de todos os elementos determinados está disposta na Tabela 8. Assim foi possível estabelecer os componentes majoritários da matriz da amostra, sendo selecionados Al, Ca, Fe, K, Ti e Si para compor o estudo de interferência no processo de adsorção.

Tabela 8 - Concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$ de componentes inorgânicos da matriz da amostra.

	Amarelo	Rosa	Azul	Vermelho	Média	SD _c
Al	24388 ± 658	24032 ± 1139	22671 ± 852	23958 ± 975	23762	753
Ca	3733 ± 153	4813 ± 141	3657 ± 43	3000 ± 83	3801	93
Fe	6925 ± 284	6185 ± 112	6129 ± 80	7028 ± 102	6567	136
K	11061 ± 419	10883 ± 163	10706 ± 88	11129 ± 128	10945	195
Ti	2505 ± 43	3344 ± 17	2781 ± 43	3267 ± 56	2974	35
Si	106158 ± 18248	120334 ± 3751	126071 ± 2129	111519 ± 5414	110396	6217
S	98 ± 10	141 ± 15	115 ± 7	6027 ± 125	1595	52
Mn	64 ± 1	67 ± 1	60 ± 0	61 ± 1	63	0,6
Bi	93 ± 3	119 ± 7	128 ± 7	127 ± 0	117	4
Cu	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Zn	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Legenda: < LOD - abaixo do limite de detecção; SD_c - Desvio padrão combinado.

Fonte: A autora, 2021.

3.3 Otimização das condições experimentais para geração de hidretos por HG-AAS

As concentrações de ácido clorídrico, agente redutor (NaBH_4) e a vazão do gás carreador para a geração de hidreto foram obtidas utilizando um planejamento composto central com 2^3 pontos na porção fatorial, seis pontos axiais e cinco réplicas no ponto central. Para obtenção do sinal de todos os experimentos foi utilizada uma única solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 \% (m/v) , para simular a mesmas condições da solução após o processo de pré-concentração. O planejamento completo com os valores reais e codificados, assim como o sinal obtido, encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Planejamento fatorial composto, com valores reais e codificados, e respectivos sinais obtidos da geração de hidreto utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).

Experimento	HCl (mol/L)	NaBH ₄ (%m/v)	Vazão (mL/min)	Sinal
1	2,00 (-1)	0,40 (-1)	150,00 (-1)	0,138
2	6,00 (1)	0,40 (-1)	150,00 (-1)	0,168
3	2,00 (-1)	1,00 (1)	150,00 (-1)	0,647
4	6,00 (1)	1,00 (1)	150,00 (-1)	0,492
5	2,00 (-1)	0,40 (-1)	400,00 (1)	0,140
6	6,00 (1)	0,40 (-1)	400,00 (1)	0,066
7	2,00 (-1)	1,00 (1)	400,00 (1)	0,171
8	6,00 (1)	1,00 (1)	400,00 (1)	0,239
9	4,00 (0)	0,70 (0)	275,00 (0)	0,227
10	4,00 (0)	0,70 (0)	275,00 (0)	0,332
11	4,00 (0)	0,70 (0)	275,00 (0)	0,319
12	4,00 (0)	0,70 (0)	275,00 (0)	0,260
13	4,00 (0)	0,70 (0)	275,00 (0)	0,227
14	0,64 (-1,682)	0,70 (0)	275,00 (0)	0,000
15	7,36 (1,682)	0,70 (0)	275,00 (0)	0,421
16	4,00 (0)	0,20 (-1,682)	275,00 (0)	0,019
17	4,00 (0)	1,20 (1,682)	275,00 (0)	0,508
18	4,00 (0)	0,70 (0)	64,75 (-1,682)	0,443
19	4,00 (0)	0,70 (0)	485,25 (1,682)	0,221

Fonte: A autora, 2021.

O modelo antes do refinamento ($0,27 + 0,05A + 0,14B - 0,09C - 0,03A_1^2 - 0,00B^2 + 0,02C^2 - 0,00AB + 0,01AC - 0,08BC + 0,04ABC$) apresentou R^2 ajustado igual a 0,638 e p-valor de 0,027 (Tabela 10). O modelo foi refinado, retirando os fatores que não apresentaram significância estatística ($\alpha > 0,1$).

Tabela 10 - Sumário do modelo quadrático completo sem refinamento da geração de hidretos utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).

Fator	Valor Estimado	Erro padrão	t-valor	p-valor
Intercepto	0,273	0,047	5,755	0,000
A	0,046	0,029	1,591	0,150
B	0,136	0,029	4,734	0,001
C	-0,088	0,029	-3,061	0,016
A ²	-0,028	0,029	-0,991	0,351
B ²	-0,005	0,029	-0,157	0,879
C ²	0,020	0,029	0,687	0,512
AB	-0,005	0,038	-0,136	0,895
AC	0,015	0,038	0,395	0,703
BC	-0,079	0,038	-2,092	0,070
ABC	0,041	0,038	1,087	0,309
$R^2 = 0,839$ R^2 ajustado = 0,638 Teste F = 4,174 p-valor = 0,027				

Legenda: A - Concentração de HCl (mol L^{-1}); B - Concentração de NaBH₄ (%m/v); C - Vazão de argônio (mL min^{-1}).

Fonte: A autora, 2021.

O modelo refinado ($0,26 + 0,14B - 0,10C - 0,08BC + 0,04ABC$) apresentou R^2 ajustado igual a 0,952 e p-valor de $6,288 \times 10^{-08}$ (Tabela 11). De acordo com R^2 obtido o novo modelo é capaz de explicar 96,49% dos dados experimentais. A concentração de NaBH₄ e a vazão de gás carreador apresentaram significância estatística (p-valor < 0,10), assim como o termo de interação entre eles e o termo de interação dos três fatores.

Tabela 11 - Sumário do modelo quadrático refinado da geração de hidretos utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).

Fator	Valor Estimado	Erro padrão	t-valor	p-valor
Intercepto	0,264	0,010	27,689	$1,59 \times 10^{-11}$
B	0,136	0,010	13,310	$3,98 \times 10^{-08}$
C	-0,104	0,012	-9,019	$2,05 \times 10^{-06}$
BC	-0,079	0,013	-5,884	$1,06 \times 10^{-04}$
ABC	0,041	0,013	3,056	$1,09 \times 10^{-02}$
$R^2 = 0,965$	R^2 ajustado = 0,952	Teste F = 75,610	$p\text{-valor} = 6,288 \times 10^{-08}$	

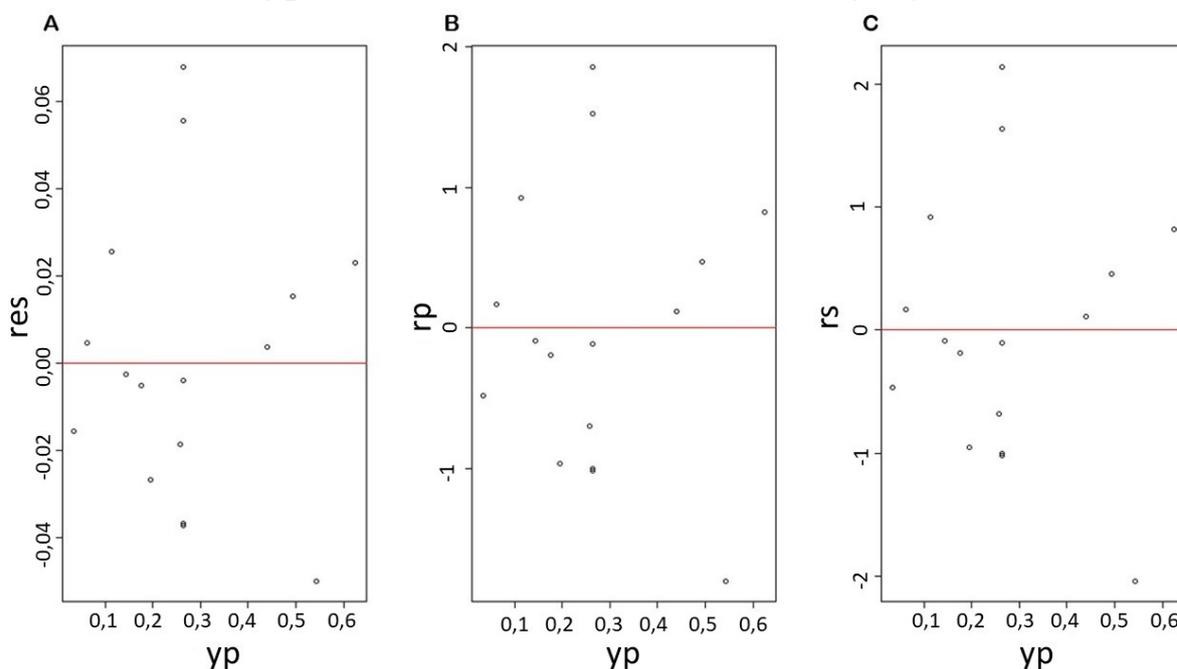
Legenda: A - Concentração de HCl (mol L^{-1}); B - Concentração de NaBH_4 (%m/v); C - Vazão de argônio (mL min^{-1}).

Fonte: A autora, 2021.

Para o modelo refinado foram calculados os resíduos ordinários (res), padronizados internamente (rp) e padronizados externamente (rs) e construídos os gráficos de dispersão dos resíduos vs. os valores preditos (yp), o histograma, o gráfico de caixa e o gráfico da distribuição normal quantil-quantil (Q-Q) dos resíduos.

Apesar do pequeno número de experimentos, os gráficos de dispersão (Figura 9) mostram os resíduos dispersos aleatoriamente em torno de zero e com variância constante. Visualmente, pelo gráfico, as variâncias são homogêneas e possuem homoscedasticidade.

Figura 9 - Gráficos de dispersão dos resíduos vs. os valores preditos (yp) para o modelo quadrático refinado da geração de hidretos utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).

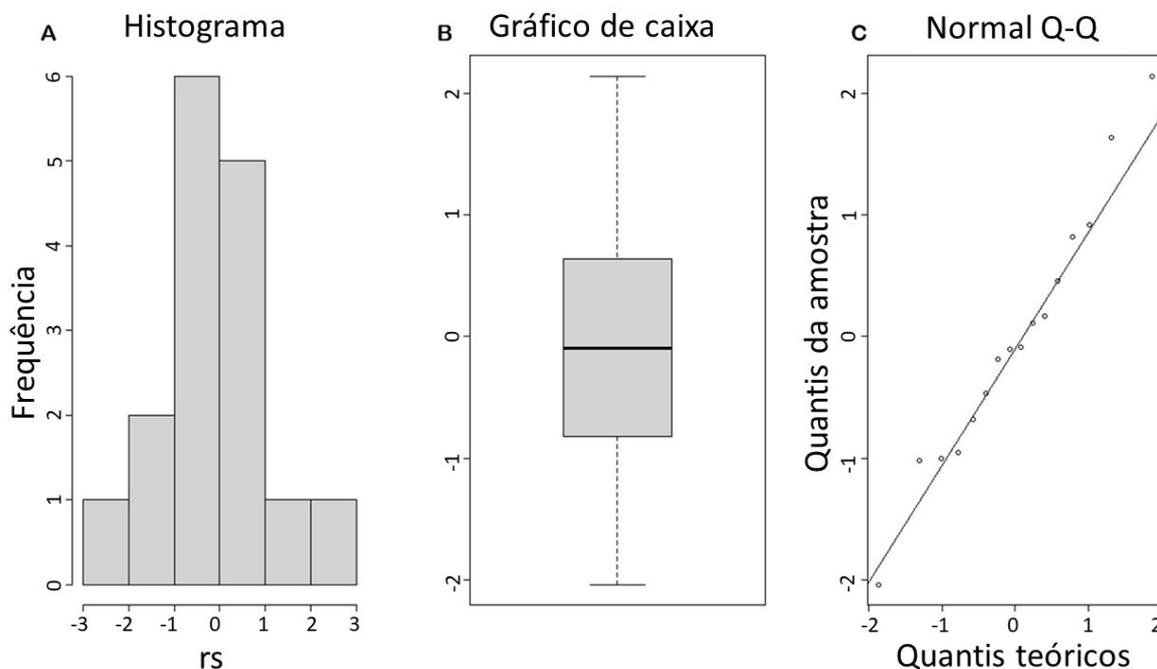


Legenda: A - resíduos ordinários (res) vs. os valores preditos (yp); B - resíduos padronizados internamente (rp) vs. os valores preditos (yp); C - resíduos padronizados externamente (rs) vs. os valores preditos (yp).

Fonte: A autora, 2021.

O histograma (Figura 10A) apresenta formato de sino característico e simetria, revelando uma distribuição normal dos dados, enquanto o gráfico de distribuição normal Q-Q mostra os pontos próximos à reta, significando que os dados aderem à distribuição normal (Figura 10C). No gráfico de caixa é possível observar que a mediana se encontra no centro da caixa, significando uma distribuição simétrica (Figura 10B).

Figura 10 - Histograma, gráfico de caixa e gráfico da distribuição normal Q-Q dos resíduos para o modelo quadrático refinado da geração de hidretos utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).



Legenda: A - Histograma; B - Gráfico de caixa; C - gráfico da distribuição normal Q-Q.
Fonte: A autora, 2021.

Foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk para verificar a normalidade dos resíduos do modelo. Neste teste a hipótese nula é que a distribuição provém de uma distribuição normal, ou seja, a normalidade é confirmada quando p-valor é maior que 0,05. A resposta do teste Shapiro-Wilk para o modelo refinado encontra-se na Tabela 12, sendo p-valor superior a 0,05 para todos os resíduos, admitindo que os resíduos seguem uma distribuição normal.

Tabela 12 - A resposta do teste Shapiro-Wilk para o modelo quadrático refinado da geração de hidretos utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 % (m/v).

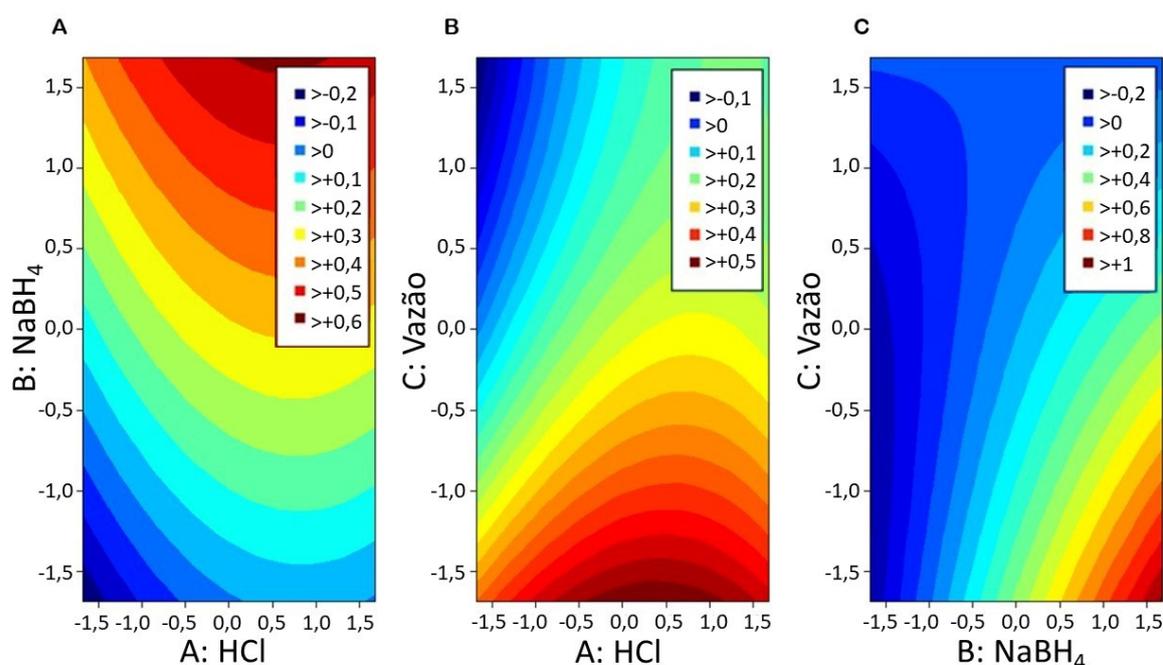
Data	w	p-valor
res	0,961	0,677
rp	0,978	0,946
rs	0,978	0,946

Legenda: res - resíduos ordinários; rp - resíduos padronizados internamente; rs - resíduos padronizados externamente.

Fonte: A autora, 2021.

A Figura 11 apresenta o gráfico de contorno obtido para todos os fatores. Os contornos neste tipo de gráfico representam valores de resposta, por padrão, as áreas mais escuras representam valores de resposta mais alta. Nota-se a diminuição do sinal com a diminuição do NaBH_4 , resultado possível de uma reação parcial, não quantitativa, devido à baixa concentração de NaBH_4 . Também é possível perceber a diminuição do sinal com o aumento da vazão do gás carreador, isso ocorre pois o aumento da vazão acarreta a diluição da fase gasosa e, principalmente, influencia no tempo de residência da espécie absorvente, causando difusão do transporte de massa.

Figura 11 - Gráficos de contorno para todos os domínios estudados na otimização da geração de hidreto utilizando solução de As $200 \mu\text{g L}^{-1}$ em EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 5 \% (m/v) .



Legenda: A - concentração de NaBH_4 vs. concentração de HCl; B - Vazão vs. concentração de HCl; C - Vazão vs. concentração de NaBH_4 .

Fonte: A autora, 2021.

A condição otimizada obtida para a geração de hidreto foi em concentração de HCl igual a aproximadamente $4,0 \text{ mol L}^{-1}$, NaBH_4 $1,1 \text{ \% (m/v)}$ e vazão de 145 mL min^{-1} . Em trabalho publicado por Mohammed, Mohammed e Mohammed (2018) onde foram otimizadas as condições da geração hidreto para As de forma univariada foram obtidos os valores de $0,6 \text{ \% (m/v)}$ para NaBH_4 , 5 mol L^{-1} para HCl e uma vazão de 2 L min^{-1} . Contudo, outros trabalhos utilizando o acoplamento FIA-HG-AAS

utilizam valores próximos aos obtidos neste trabalho, demonstrando que a presença de EDTA e NaOH não influenciaram o processo de geração de hidretos para As (Tabela 13).

Apesar da velocidade da reação de geração de hidreto não ser influenciada pelas concentrações de NaBH₄ e HCl, a conversão da espécie As(V) em AsH₃ não ocorre em pH acima de 5 (WELZ; SPERLING, 1999). Desta forma, quando se trata da determinação de As totais, a alta concentração de HCl pode ser explicada como uma maneira de garantir o pH usual abaixo de 1 - onde ocorre a redução de ambas as espécies de As - independente do meio da amostra. Contudo, a reação do As(III) à AsH₃ é mais rápida que a do As(V), devido essa diferença é necessário que todo o As presente na amostra esteja na mesma forma (WELZ; SPERLING, 1999).

Tabela 13 - Concentrações de HCl e de NaBH₄ e vazão de gás carreador utilizados em trabalhos empregando FIA-HG-AAS na determinação de As.

HCl (mol L ⁻¹)	NaBH ₄ (% m/v)	Vazão (mL min ⁻¹)	Referência
4	1,1	145	Este trabalho
5	1	200	SAMANTA; CHAKRABORTI, 1997
5	1,25	130	SAMANTA et al., 1999
3	1	90	BORTOLETO; CADORE, 2005

Fonte: A autora, 2021

3.4 Otimização das condições experimentais para adsorção de As em sombra em pó

Os domínios dos fatores massa de nanopartícula, tempo e pH foram otimizados utilizando um planejamento composto central com 2³ pontos na porção fatorial, seis pontos axiais e quatro réplicas no ponto central. Para as medidas foi feita uma curva analítica na faixa de 50 a 500 µg L⁻¹, preparada em EDTA 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 5 %(m/v). O planejamento experimental completo com os valores reais e codificados, assim como o sinal obtido e a concentração calculada, encontra-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Planejamento fatorial composto, com valores reais e codificados, e respectivos sinais e concentrações obtidos para a otimização do processo de adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.

Exp.	Tempo (min)	pH	Massa (mg)	Sinal	Conc. ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1	12,00 (-1)	4,00 (-1)	50,00 (-1)	1,262	277
2	46,00 (1)	4,00 (-1)	50,00 (-1)	0,812	193
3	12,00 (-1)	10,00 (1)	50,00 (-1)	0,324	102
4	46,00 (1)	10,00 (1)	50,00 (-1)	0,252	88
5	12,00 (-1)	4,00 (-1)	150,00 (1)	0,970	222
6	46,00 (1)	4,00 (-1)	150,00 (1)	0,991	226
7	12,00 (-1)	10,00 (1)	150,00 (1)	0,314	100
8	46,00 (1)	10,00 (1)	150,00 (1)	0,628	158
9	29,00 (0)	7,00 (0)	100,00 (0)	1,215	268
10	29,00 (0)	7,00 (0)	100,00 (0)	1,187	263
11	29,00 (0)	7,00 (0)	100,00 (0)	1,007	230
12	29,00 (0)	7,00 (0)	100,00 (0)	1,042	236
13	0,41 (-1,682)	7,00 (0)	100,00 (0)	0,627	158
14	57,59 (1,682)	7,00 (0)	100,00 (0)	0,988	226
15	29,00 (0)	1,95 (-1,682)	100,00 (0)	0,795	190
16	29,00 (0)	12,05 (1,682)	100,00 (0)	0,147	68
17	29,00 (0)	7,00 (0)	15,09 (-1,682)	0,745	180
18	29,00 (0)	7,00 (0)	184,10 (1,682)	1,358	295

Legenda: Exp. - Experimento; Conc. - Concentração.

Fonte: A autora, 2021.

Para os experimentos foi preparada uma solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si a fim de simular a matriz da amostra (item 2.5). O pH foi ajustado de acordo com o planejamento utilizando NaOH, o volume final de cada amostra foi de 40 mL com concentração de As igual a $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Após a adição da massa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e agitação em conformidade com o planejamento disposto na Tabela 14, a eluição do analito foi realizada com 400 μL de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH 5 % (m/v) e agitação por 20 min a 500 rpm. Em seguida foi realizada a determinação de As por FIA-HG-AAS como descrito no item 2.9.

O modelo com todos os fatores ($249,89 + 5,77A - 49,47B + 17,59C - 22,75A^2 - 45,02B^2 - 6,59C^2 + 15,73AB + 20,1AC + 11,20BC - 1,98ABC$) apresentou R^2

ajustado igual a 0,762 e p-valor de 0,011 (Tabela 15). O modelo foi refinado, retirando os fatores que não apresentaram significância estatística ($\alpha > 0,1$).

Tabela 15 - Sumário do modelo quadrático completo sem refinamento da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.

Fator	Valor Estimado	Erro padrão	t-valor	p-valor
Intercepto	249,886	16,781	14,891	$1,48 \times 10^{-06}$
A	5,767	9,094	0,634	0,546
B	-49,469	9,094	-5,440	$9,67 \times 10^{-04}$
C	17,595	9,094	1,935	0,094
A ²	-22,754	9,449	-2,408	0,047
B ²	-45,020	9,449	-4,765	0,002
C ²	-6,594	9,449	-0,698	0,508
AB	15,731	11,883	1,324	0,227
AC	20,100	11,883	1,691	0,135
BC	11,197	11,883	0,942	0,377
ABC	-1,982	11,883	-0,167	0,872
R ² = 0,902		R ² ajustado = 0,762		Teste F = 6,436
				p-valor = 0,011

Legenda: A - Tempo (min); B - pH; C - Massa de nanopartícula (mg).

Fonte: A autora, 2021.

O modelo refinado ($242,78 - 49,47B + 17,59C - 21,37A^2 - 43,63B^2 + 20,1AC$) apresentou R² ajustado igual a 0,790 e p-valor de $1,254 \times 10^{-04}$ (Tabela 16). De acordo com o R² obtido o novo modelo é capaz de explicar 85,21% dos dados experimentais, valor este inferior ao R² obtido antes do refinamento. Contudo, nota-se que o R² ajustado é maior no modelo refinado, o que significa que as variáveis removidas aperfeiçoaram o modelo.

O pH e a massa de nanopartícula apresentaram significância estatística (p-valor < 0,1), assim como os termos quadráticos de tempo e pH e o termo de interação entre tempo e massa. A alta influência do pH no processo de adsorção e o resultado obtido estão em concordância com o previsto na literatura (CHOWDHURY; YANFUL, 2010; DIXIT; HERING, 2003; RAVEN; JAIN; LOEPPERT, 1998; YEAN et al., 2005). A diminuição da adsorção do As em pH elevado é atribuído à repulsão eletrostática entre a carga negativa da superfície do material e a carga negativa das espécies de As (PRASAD et al., 2011).

De acordo com Hu, Chen e Lo (2006), a superfície da maghemita é neutra em pH igual a 6,3 e quando o pH é inferior a 6,3, a superfície encontra-se carregada positivamente e ocorre a adsorção de ânions e quando o pH é superior a 6,3 a superfície possui carga negativa e ocorre a adsorção de cátions. Essa relação entre a carga da superfície e o pH se dá pois óxidos metálicos em solução aquosa se encontram cobertos por grupos hidroxilas que variam na forma de acordo com o pH (HU; CHEN; LO, 2006), a carga na superfície do óxido de ferro será estabelecida pela dissociação ou ionização desses grupos (CHOWDHURY; YANFUL; PRATT, 2011).

Em pH entre 2,3 e 6,9 a forma predominante de As(V) em solução é H_2AsO_4^- , enquanto em pH abaixo de 9,17 o As(III) encontra-se principalmente na forma de H_3AsO_3 (CHOWDHURY; YANFUL; PRATT, 2011). A presença de As(V) ou As(III) irá depender das condições redox do meio, sendo a presença de As(V) predominante em meio oxidante e de As(III) em meio redutor (CHOWDHURY; YANFUL; PRATT, 2011). Desta forma, a atração eletrostática é o principal mecanismo que possibilita a remoção de As de soluções aquosas utilizando maghemita, sendo depende da concentração inicial, pH e temperatura (TUUTIJÄRVI et al., 2009). Caso o As esteja na forma de As(III) a adsorção se dará principalmente por interação ácido-base de Lewis (CHOWDHURY; YANFUL; PRATT, 2011).

De forma geral, a adsorção de As aumenta com a diminuição do pH, pois quanto mais ácido o meio, mais a superfície estará carregada positivamente e maior será a atração pelas espécies negativas de As (TUUTIJÄRVI et al., 2009). Ao passo que a adsorção do As(III) no óxido de ferro é independente entre os pH de 4 a 10 (DIXIT; HERING, 2003) e a adsorção do As(V) diminui com o aumento do pH (RAVEN; JAIN; LOEPPERT, 1998), portanto a adsorção do As em nanopartículas de ferro é realizada em pH abaixo de 9 e sua dessorção ocorre em pH acima de 10 (YEAN et al., 2005).

Tabela 16 - Sumário do modelo quadrático refinado da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.

Fator	Valor Estimado	Erro padrão	t-valor	p-valor
Intercepto	242,785	12,517	19,397	$1,99 \times 10^{-10}$
B	-49,469	8,530	-5,799	$8,48 \times 10^{-05}$
C	17,595	8,530	2,063	0,061
A ²	-21,372	8,666	-2,466	0,030
B ²	-43,638	8,666	-5,036	$2,91 \times 10^{-04}$
AC	20,100	11,146	1,803	0,096
R ² = 0,852	R ² ajustado = 0,790	Teste F = 13,820	p-valor = $1,254 \times 10^{-04}$	

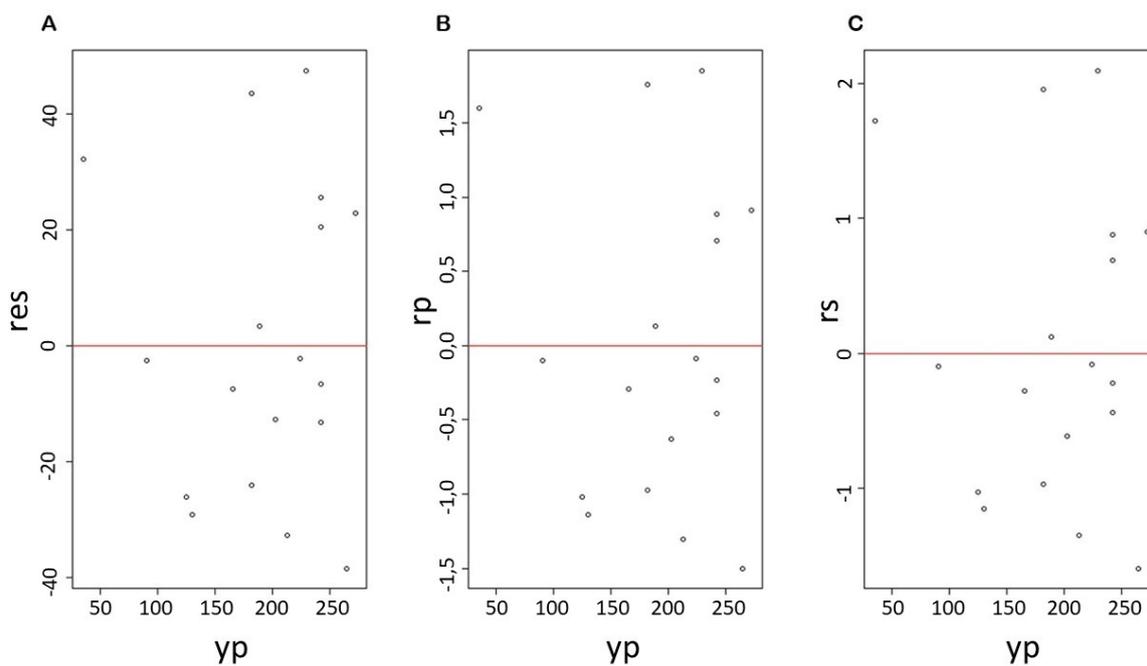
Legenda: A - Tempo (min); B - pH; C - Massa de nanopartícula (mg).

Fonte: A autora, 2021.

Para o modelo refinado foram calculados os resíduos ordinários (res), padronizados internamente (rp) e padronizados externamente (rs) e construídos os gráficos de dispersão dos resíduos vs os valores preditos (yp), o histograma, o gráfico de caixa e o gráfico da distribuição normal Q-Q dos resíduos.

Os gráficos de dispersão (Figura 12) mostram os resíduos dispersos aleatoriamente em torno de zero e com variância constante. Visualmente, pelo gráfico, as variâncias são homogêneas e possuem homoscedasticidade.

Figura 12 - Gráficos de dispersão dos resíduos vs os valores preditos (yp) para o modelo quadrático refinado da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.

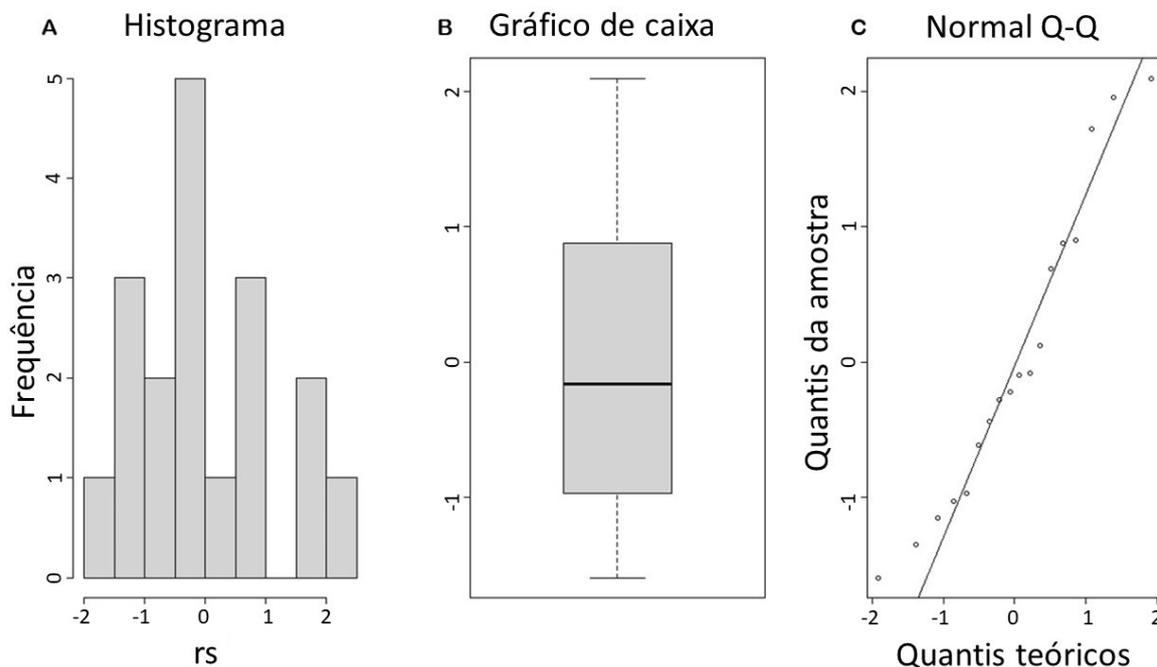


Legenda: A - resíduos ordinários (res) vs. os valores preditos (yp); B - resíduos padronizados internamente (rp) vs. os valores preditos (yp); C - resíduos padronizados externamente (rs) vs. os valores preditos (yp).

Fonte: A autora, 2021.

O histograma (Figura 13A) aponta para uma distribuição normal dos dados, enquanto o gráfico de distribuição normal Q-Q mostra os pontos próximos à reta, significando que os dados aderem à distribuição normal (Figura 13C). No gráfico de caixa é possível observar que a mediana se encontra no centro da caixa, significando uma distribuição simétrica (Figura 13B).

Figura 13 - Histograma, gráfico de caixa e gráfico da distribuição normal Q-Q dos resíduos para o modelo quadrático refinado da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.



Legenda: A - Histograma; B - Gráfico de caixa; C - gráfico da distribuição normal Q-Q.
Fonte: A autora, 2021.

Foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk para verificar a normalidade dos resíduos do modelo. Neste teste a hipótese nula é que a distribuição provém de uma distribuição normal, ou seja, a normalidade é confirmada quando p-valor é maior que 0,05. A resposta do teste Shapiro-Wilk para o modelo refinado encontra-se na Tabela 17, sendo p-valor superior a 0,05 para todos os resíduos, admitindo que os resíduos seguem uma distribuição normal.

Tabela 17 - A resposta do teste Shapiro-Wilk para o modelo quadrático refinado da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.

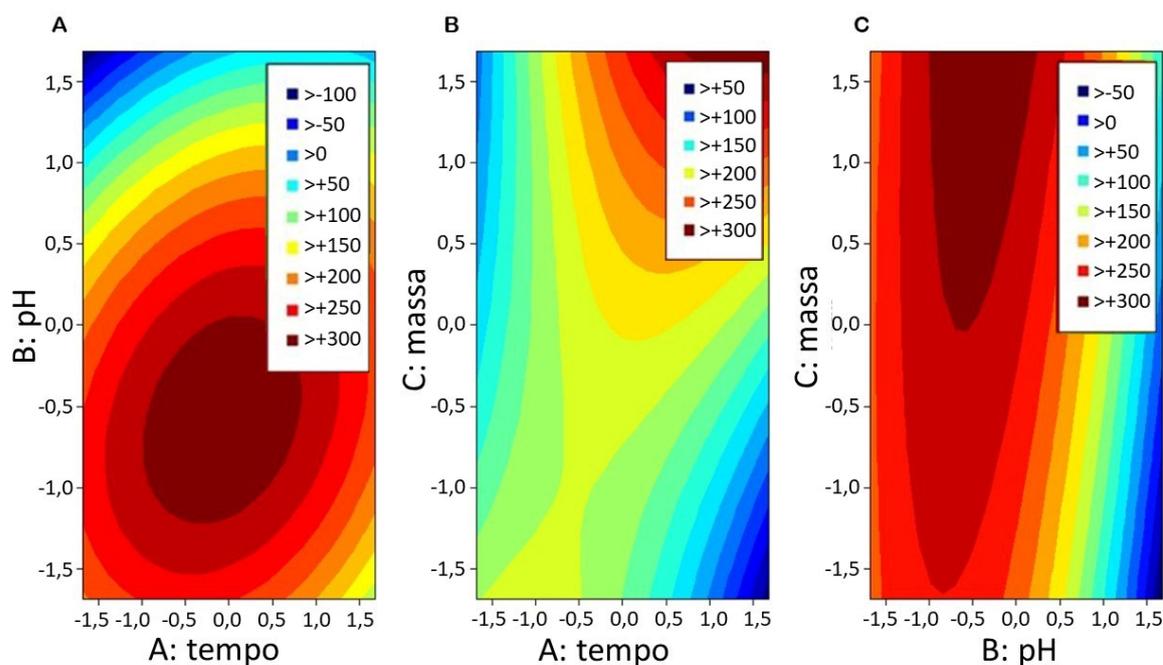
Data	w	p-valor
res	0,945	0,359
rp	0,936	0,252
rs	0,940	0,293

Legenda: res - resíduos ordinários; rp - resíduos padronizados internamente; rs - resíduos padronizados externamente.

Fonte: A autora, 2021.

A Figura 14 apresenta os gráficos de contorno obtidos para todos os fatores. A condição otimizada obtida para o processo de adsorção foi em pH igual a 5,3, massa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 190 mg e tempo de agitação de 41 min.

Figura 14 - Gráficos de contorno para todos os domínios estudados na otimização da adsorção utilizando solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.



Legenda: A - pH vs. tempo; B - Massa vs. tempo; C - Massa vs. pH.
Fonte: A autora, 2021.

3.5 Parâmetros de mérito

3.5.1 Sensibilidade

A sensibilidade de uma curva de um método está relacionada com a capacidade que este tem de discriminar entre pequenas variações na concentração do analito. Este parâmetro é numericamente igual ao coeficiente angular da curva analítica, ou seja, quanto maior for a inclinação da curva, mais sensível será o método.

Desta forma, a fim de avaliar a influência da matriz na sensibilidade do método, foram construídas duas curvas analíticas, uma somente em água ultrapura e outra em solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si para simular a matriz da amostra (item 2.5). Todos os pontos da curva passaram pelo processo de pré-concentração (item 2.8) e pela determinação por FIA-HG-AAS (item 2.9) nas condições otimizadas.

A Tabela 18 apresenta os valores de coeficiente angular, linear, R^2 e a faixa de concentração para ambas as curvas analíticas. Os resultados mostram que os valores de coeficiente angular das curvas são iguais, o que indica que ambas possuem a mesma sensibilidade.

Os resultados sugerem que nas condições otimizadas a matriz não afeta a sensibilidade do método, sendo possível a construção da curva em água ultrapura. Além disso, os resultados mostram que a otimização do processo permitiu que a extração não fosse influenciada pela presença de Al, Ca, Fe, K, Ti e Si nas amostras.

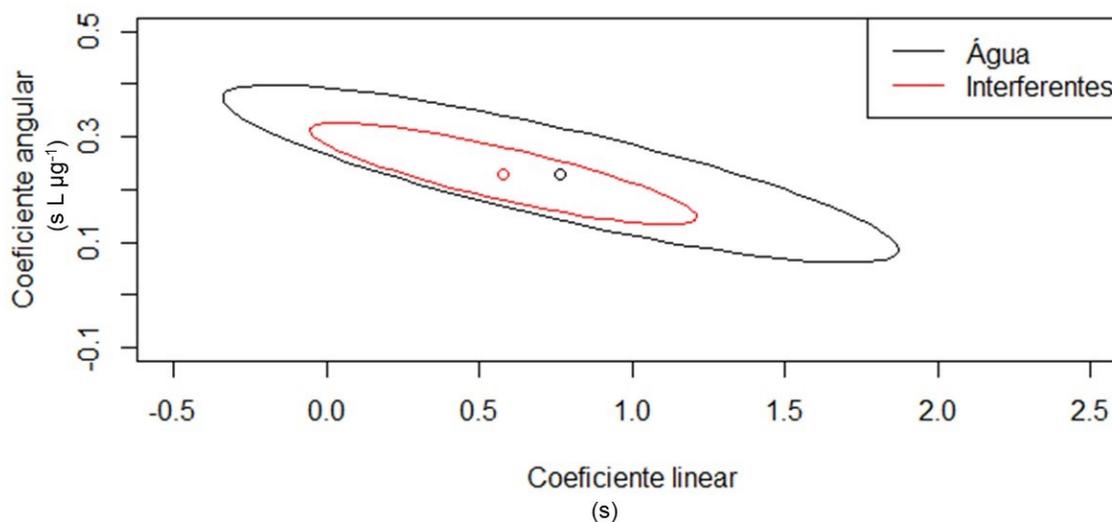
Tabela 18 - Parâmetros da curva analítica de As em água ultrapura e em solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si.

Parâmetros	Em água ultrapura	Com Al, Ca, Fe, K, Ti e Si
Coeficiente angular ($s L \mu g^{-1}$)	0,230	0,230
Coeficiente linear (s)	0,765	0,578
R^2	0,922	0,973
Faixa de concentração ($\mu g L^{-1}$)	4,00 - 10,00	4,00 - 10,00

Fonte: A autora, 2021.

A Figura 15 apresenta as elipses de confiança para os coeficientes angular e linear das curvas analíticas de As em água ultrapura e em solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si com intervalo de confiança de 95%. A sobreposição das elipses indica semelhança entre os parâmetros, enquanto que uma maior largura da elipse aponta uma menor precisão (TAVARES et al., 2020), indicando maior precisão para curva em solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si .

Figura 15 - Elipses de confiança para os coeficientes angular e linear das curvas analíticas de As em água ultrapura e em solução contendo Al, Ca, Fe, K, Ti e Si (interferentes) com intervalo de confiança de 95%.



Fonte: A autora, 2021.

3.5.2 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento é frequentemente empregado para determinar a eficiência de um método de pré-concentração. O EF é calculado a partir da razão entre a inclinação da curva utilizando o método de pré-concentração e a da curva sem pré-concentração (NARIMANI-SABEGH; NOROOZIAN, 2019b).

Para o cálculo do EF foi utilizada uma curva construída em água ultrapura passando pelo método de pré-concentração, com concentrações entre 2 e 6 $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva sem pré-concentração foi produzida em meio de EDTA 0,1 mol L^{-1} em NaOH 5 % (m/v) com concentrações entre 200 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ambas as curvas passaram pela determinação de As nas condições otimizadas (item 2.9).

As inclinações obtidas para a curva com pré-concentração e sem pré concentração foram 0,284 e 0,006 respectivamente, resultando em um EF de 50 vezes. Na Tabela 19 encontra-se os valores de EF obtidos para diferentes métodos de pré-concentração de As, nota-se que o valor obtido neste trabalho está relativamente abaixo daqueles obtidos com outros materiais, porém utilizando matrizes simples, em sua maioria água. Ao comparar com trabalho realizado

utilizando sague e urina, que possuem matrizes mais complexas (SHIRKHANLOO; ROUHOLLAHI; MOUSAVI, 2011), o EF obtido foi consideravelmente superior.

Tabela 19 - Fator de enriquecimento de As em diferentes amostras e seus respectivos materiais adsorventes.

Amostra	Adsorvente	EF	Referência
Sombra em pó	Maghemita	50	Este Trabalho
Urina e sangue	Líquido lônico	10	SHIRKHANLOO; ROUHOLLAHI; MOUSAVI, 2011
Água	Al ₂ O ₃	7	BORTOLETO; CADORE, 2005
Água	Mg-Al-Fe(NO ₃ ⁻) LDH	300	ABDOLMOHAMMAD-ZADEH; JOUYBAN; AMINI, 2013
Água e Chá de ervas	Ferrita	98	LÓPEZ-GARCÍA; MARÍN-HERNÁNDEZ; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, 2018
Água	Fe@PEI	75	ZHOU et al., 2016

Legenda: Mg-Al-Fe(NO₃⁻) LDH - Hidróxido ternário de camada dupla de Mg-Al-Fe; Fe@PEI - Fe@polietilenoimina.

Fonte: A autora, 2021.

3.5.3 Limites de detecção e de quantificação

Limite de detecção é a menor concentração do analito que pode ser detectada pela técnica instrumental, enquanto o limite de quantificação (LOQ) é a menor concentração que pode ser quantificada em uma amostra pelo método com precisão e exatidão aceitáveis.

Para o cálculo do LOD e do LOQ foram preparados dez brancos em água ultrapura que passaram pelo processo de pré-concentração (item 2.8) e pela determinação por FIA-HG-AAS (item 2.9) nas condições otimizadas. O LOD foi calculado multiplicando por 3,29 o desvio padrão das medidas do branco e dividido pelo coeficiente angular da curva analítica, feita em paralelo com os brancos. O valor de LOD obtido para o método foi igual a 0,9 µg g⁻¹ e o de LOQ do método foi 2,7 µg

g^{-1} . Os resultados obtidos assim como a sensibilidade e a faixa de concentração da curva analítica utilizada estão resumidos na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores dos limites de detecção e de quantificação do método e sensibilidade e faixa de concentração da curva analítica.

Parâmetros	Valores
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,6
Limite de detecção do método ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,9
Limite de quantificação do método ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2,7
Sensibilidade ($\text{s L } \mu\text{g}^{-1}$)	0,230
Faixa de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,00 - 10,00

Fonte: A autora, 2021.

3.5.4 Adição e Recuperação

O teste de adição e recuperação consiste na dopagem de amostras com diferentes concentrações do analito. Este teste tem como objetivo avaliar a exatidão do método a partir da relação entre quantidade adicionada do analito e a quantidade recuperada durante o processo. Desta forma, foram preparadas 3 amostras reais idênticas dopadas com quantidades apropriadas de As (uma sem dopagem). Estas amostras passaram pelo processo de pré-concentração (item 2.8) e determinação por FIA-HG-AAS (item 2.9) descritos anteriormente. O resultado obtido variou entre 75% e 99% para concentrações de As de 8 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. O intervalo de recuperação obtido está dentro do intervalo aceitável para análise de resíduos segundo o GARP (Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas), entre 70 e 120% (RIBANI et al., 2004).

3.6 Aplicação do método nas amostras

As 4 amostras de maquiagem foram preparadas em triplicata juntamente com 4 brancos como descrito no item 2.3. Estas amostras passaram pelo processo de pré-concentração e determinação por FIA-HG-AAS descritos nos itens 2.8 e item 2.9, respectivamente. A concentração de As para todas as amostras ficou abaixo do limite de detecção do método, 0,9 ppm.

Atualmente não há estabelecido um padrão internacional para concentração de impurezas em cosméticos. Alguns países, como Brasil, Canadá e Estados Unidos estabelecem o limite para As em produtos cosméticos de até 3 ppm (BRASIL, 2012; CANADA, 2012; LAVILLA; CABALEIRO; BENDICHO, 2018).

Após realizar testes em pasta de dente e outros cosméticos, o governo federal da Alemanha concluiu que concentrações acima de 5 ppm para As são tecnicamente evitáveis (BGA, 1985 *apud* CANADA, 2012). No mais, o governo canadense afirma que o limite 3 ppm para As oferece “alto nível de proteção às subpopulações suscetíveis de consumidores”, como crianças (CANADA, 2012).

CONCLUSÃO

As nanopartículas utilizadas possuem uma síntese rápida e simples, além da facilidade de separação por campo magnético, apresentando-se assim como uma opção vantajosa para a pré-concentração de As. Os acessórios utilizados para análise por injeção em fluxo são de baixa obtenção e fácil operação, permitindo sua implementação para determinação de As com um custo baixo.

A otimização da geração de hidreto possibilitou a determinação de As totais mostrando que a presença de EDTA e NaOH não afetam a reação. Enquanto a otimização do processo de adsorção simulando a matriz permitiu estabelecer condições experimentais em que a matriz da amostra não influenciasse no processo, alcançando uma recuperação de 99% mesmo com a alta concentração de silicatos da amostra e sem haver perda de sensibilidade na presença da matriz da amostra.

O método desenvolvido para pré-concentração de As em cosméticos utilizando $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se mostrou eficiente para a determinação deste elemento em uma matriz complexa, com um fator de enriquecimento de 50. Além disso, os valores obtidos de LOD e LOQ do método, de $0,9 \mu\text{g g}^{-1}$ e $2,7 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, permitem averiguar a segurança do produto de acordo com a legislação vigente de diversos países, inclusive a do Brasil.

REFERÊNCIAS

- ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; JOUYBAN, A.; AMINI, R. Ultratrace determination of arsenic in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pre-concentration with Mg-Al-Fe ternary layered double hydroxide nano-sorbent. **Talanta**, [S. l.], v. 116, p. 604–610, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.040>> Acesso em: 08 ago. 2021.
- AHMAD, S. A.; SALIM ULLAH SAYED, M. H.; BARUA, S.; HAQUE KHAN, M.; FARUQUEE, M. H.; JALIL, A.; ABDUL HADI, S.; KABIR TALUKDER, H. Arsenic in drinking water and pregnancy outcomes. **Environmental Health Perspectives**, [S. l.], v. 109, n. 6, p. 629–631, 2001.
- ALQADAMI, A. A.; ABDALLA, M. A.; ALOTHMAN, Z. A.; OMER, K. Application of solid phase extraction on multiwalled carbon nanotubes of some heavy metal ions to analysis of skin whitening cosmetics using ICP-AES. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 361–374, 2013.
- ALSAFFAR, N. M.; HUSSEIN, H. jabber. Determination of heavy metals in some cosmetics available in locally markets. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, [S. l.], v. 8, n. 8, p. 09–12, 2014.
- AMBASHTA, R. D.; SILLANPÄÄ, M. Water purification using magnetic assistance: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 180, n. 1–3, p. 38–49, 2010.
- BARANIK, A.; GAGOR, A.; QUERALT, I.; MARGUÍ, E.; SITKO, R.; ZAWISZA, B. Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminium oxide supported on graphene oxide. **Talanta**, [S. l.], v. 185, p. 264–274, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.090>> Acesso em: 08 ago. 2021.
- BATISTA, É. F.; AUGUSTO, A. D. S.; PEREIRA-FILHO, E. R. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb in cosmetic samples using a simple method for sample preparation. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 329–335, 2015.
- BECKER, M.; EDWARDS, S.; MASSEY, R. I. Toxic chemicals in toys and children's products: Limitations of current responses and recommendations for government and industry. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 44, n. 21, p. 7986–7991, 2010.
- BGA. Mitteilung des bundesgesundheitsamtes: Technischvermeidbare gehalte an schwermetallen in Kosmetischen Erzeugnissen. **Bundesgesundheitsblatt**, [S. l.], v. 28, n. 7, p. 216, 1985.
- BOCCA, B.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; FORTE, G. Toxic metals contained in cosmetics: A status report. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [S. l.], v. 68, n. 3, p. 447–467, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.02.003>> Acesso em: 08 ago. 2021.

BORTOLETO, G. G.; CADORE, S. Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and hydride-generation atomic absorption spectrometry. **Talanta**, [S. l.], v. 67, n. 1, p. 169–174, 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de diretoria colegiada-RDC nº 44, de 9 de agosto de 2012. Lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, nº 155, 10 de ago. 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de diretoria colegiada-RDC nº 83, de 17 de junho de 2016. Regulamento Técnico MERCOSUL sobre lista de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, nº 116, 20 de jun. 2012

CANADA, H. **Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics**. 2012. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/guidance-heavy-metal-impurities-cosmetics.html>>. Acesso em: 08 ago. 2021.

CAPEK, I. Nanotechnology and nanomaterials. In: **Nanocomposite Structures and Dispersions**. [s.l.] : Elsevier, 2019. p. 1–93.

CAPELLI, C.; FOPPIANO, D.; VENTURELLI, G.; CARLINI, E.; MAGI, E.; IANNI, C. Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Nickel, and Lead in Cosmetic Face-Powders: Optimization of Extraction and Validation. **Analytical Letters**, [S. l.], v. 47, n. 7, p. 1201–1209, 2014.

CHEN, M. L.; SUN, Y.; HUO, C. B.; LIU, C.; WANG, J. H. Akaganeite decorated graphene oxide composite for arsenic adsorption/removal and its preconcentration at ultra-trace level. **Chemosphere**, [S. l.], v. 130, p. 52–58, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.046>> Acesso em: 08 ago. 2021.

CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 91, n. 11, p. 2238–2247, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.003>> Acesso em: 08 ago. 2021.

CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K.; PRATT, A. R. Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite-maghemite nanoparticles. **Environmental Earth Sciences**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 411–423, 2011.

COELHO, N. M. M.; DA SILVA, A. C.; DA SILVA, C. M. Determination of As(III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 460, n. 2, p. 227–233, 2002.

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

D'ULIVO, A.; MESTER, Z.; MEIJA, J.; STURGEON, R. E. Mechanism of generation of volatile hydrides of trace elements by aqueous tetrahydroborate(III). Mass spectrometric studies on reaction products and intermediates. **Analytical Chemistry**,

[S. I.], v. 79, n. 7, p. 3008–3015, 2007.

DIXIT, S.; HERING, J. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals. **Environmental science & technology**, [S. I.], v. 37, n. 18, p. 4182–4189, 2003.

GARCIA PINTO, F.; ESCALFONI, R.; SAINT'PIERRE, T. D. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. **Analytical Letters**, [S. I.], v. 45, n. 12, p. 1537–1556, 2012.

GIAKISIKLI, G.; ANTHEMIDIS, A. N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review. **Analytica Chimica Acta**, [S. I.], v. 789, p. 1–16, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.021>> Acesso em: 08 ago. 2021.

GRANDJEAN, P.; BELLINGER, D.; BERGMAN, Å.; CORDIER, S.; DAVEY-SMITH, G.; ESKENAZI, B.; GEE, D.; GRAY, K.; HANSON, M.; VAN DEN HAZEL, P.; HEINDEL, J. J.; HEINZOW, B.; HERTZ-PICCIOTTO, I.; HU, H.; HUANG, T. T. K.; JENSEN, T. K.; LANDRIGAN, P. J.; MCMILLEN, I. C.; MURATA, K.; RITZ, B.; SCHOETERS, G.; SKAKKEBÆK, N. E.; SKERFVING, S.; WEIHE, P. The Faroes statement: Human Health effects of developmental exposure to chemicals in our environment. **Basic and Clinical Pharmacology and Toxicology**, [S. I.], v. 102, n. 2, p. 73–75, 2008.

HABUDA-STANIĆ, M.; NUJIĆ, M. Arsenic removal by nanoparticles: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. I.], v. 22, n. 11, p. 8094–8123, 2015.

HAGAROVÁ, I. Magnetic Solid Phase Extraction as a Promising Technique for Fast Separation of Metallic Nanoparticles and Their Ionic Species: A Review of Recent Advances. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, [S. I.], v. 2020, 2020.

HEPP, N. M.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. Determination of total lead in lipstick: Development and validation of a microwave-assisted digestion, inductively coupled plasma-mass spectrometric method. **Journal of Cosmetic Science**, [S. I.], v. 60, n. 4, p. 405–414, 2009.

HINEMAN, A. Determination of As, Se and Hg in Waters by Hydride Generation / Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy. **Application Note PerkinElmer, Inc.**, [S. I.], n. Cv, 2012.

HONG, Y. S.; SONG, K. H.; CHUNG, J. Y. Health effects of chronic arsenic exposure. **Journal of Preventive Medicine and Public Health**, [S. I.], v. 47, n. 5, p. 245–252, 2014.

HOPENHAYN, C.; FERRECCIO, C.; BROWNING, S. R.; HUANG, B.; PERALTA, C.; GIBB, H.; HERTZ-PICCIOTTO, I. Arsenic exposure from drinking water and birth weight. **Epidemiology**, [S. I.], v. 14, n. 5, p. 593–602, 2003.

HU, J.; CHEN, G.; LO, I. M. C. Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms. **Journal of Environmental Engineering**, [S. I.], v. 132, n. 7, p. 709–715, 2006.

HUNG, D. Q.; NEKRASSOVA, O.; COMPTON, R. G. Analytical methods for inorganic arsenic in water: A review. **Talanta**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 269–277, 2004.

HUYCK, K. L.; KILE, M. L.; MAHIUDDIN, G.; QUAMRUZZAMAN, Q.; RAHMAN, M.; BRETON, C. V.; DOBSON, C. B.; FRELICH, J.; HOFFMAN, E.; YOUSUF, J.; AFROZ, S.; ISLAM, S.; CHRISTIANI, D. C. Maternal arsenic exposure associated with low birth weight in Bangladesh. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, [S. l.], v. 49, n. 10, p. 1097–1104, 2007.

KALIČANIN, B.; VELIMIROVIĆ, D. A Study of the Possible Harmful Effects of Cosmetic Beauty Products on Human Health. **Biological Trace Element Research**, [S. l.], v. 170, n. 2, p. 476–484, 2016.

KAZI, T. G.; AFRIDI, H. I.; BHATTI, M.; AKHTAR, A. A rapid ultrasonic energy assisted preconcentration method for simultaneous extraction of lead and cadmium in various cosmetic brands using deep eutectic solvent: A multivariate study. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 51, p. 40–48, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.016>> Acesso em: 08 ago. 2021.

KUNDU, S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; MANDAL, M.; PAL, T. Removal of arsenic from water using hardened paste of portland cement. **Environmental Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 25, n. 3, p. 301–309, 2004.

LAVILLA, I.; CABALEIRO, N.; BENDICHO, C. Main Chemical Contaminants in Cosmetics: Regulatory Aspects and Analytical Methods. In: **Analysis of Cosmetic Products: Second Edition**. Second Edi ed. [s.l.] : Elsevier B.V., 2018. p. 331–383.

LAVILLA, I.; CABALEIRO, N.; COSTAS, M.; DE LA CALLE, I.; BENDICHO, C. Ultrasound-assisted emulsification of cosmetic samples prior to elemental analysis by different atomic spectrometric techniques. **Talanta**, [S. l.], v. 80, n. 1, p. 109–116, 2009.

LAVILLA, I.; GONZÁLEZ-COSTAS, J. M.; BENDICHO, C. Improved microwave-assisted wet digestion procedures for accurate Se determination in fish and shellfish by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 591, n. 2, p. 225–230, 2007.

LIN, S.; LU, D.; LIU, Z. Removal of arsenic contaminants with magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 211–212, p. 46–52, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.018>> Acesso em: 08 ago. 2021.

LÓPEZ-GARCÍA, I.; MARÍN-HERNÁNDEZ, J. J.; HERNÁNDEZ-CÓRDOBA, M. Magnetic ferrite particles combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of low concentrations of arsenic. **Talanta**, [S. l.], v. 181, n. November 2017, p. 6–12, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.086>> Acesso em: 08 ago. 2021.

LUO, Z.; LI, H.; YANG, Y.; LIN, H.; YANG, Z. Adsorption of 17 α -ethinylestradiol from aqueous solution onto a reduced graphene oxide-magnetic composite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 80, p. 797–804, 2017.

MARINOVICH, M.; BORASO, M. S.; TESTAI, E.; GALLI, C. L. Metals in cosmetics: An a posteriori safety evaluation. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [S. l.], v. 69, n. 3, p. 416–424, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.05.005>> Acesso em: 08 ago. 2021.

MASSADEH, A. M.; EL-KHATEEB, M. Y.; IBRAHIM, S. M. Evaluation of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb in selected cosmetic products from Jordanian, Sudanese, and Syrian markets. **Public Health**, [S. l.], v. 149, p. 130–137, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.puhe.2017.03.015>> Acesso em: 08 ago. 2021.

MOHAMMED, E.; MOHAMMED, T.; MOHAMMED, A. Optimization of instrument conditions for the analysis of mercury, arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectroscopy. **MethodsX**, [S. l.], v. 5, p. 824–833, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mex.2018.07.016>> Acesso em: 08 ago. 2021.

NAKAMURA, N. **Makeup cosmetics**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00034-3>> Acesso em: 08 ago. 2021.

NARIMANI-SABEGH, S.; NOROOZIAN, E. Magnetic solid-phase extraction and determination of ultra-trace amounts of antimony in aqueous solutions using maghemite nanoparticles. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 287, n. February, p. 382–389, 2019. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.112>> Acesso em: 08 ago. 2021.

NARIMANI-SABEGH, S.; NOROOZIAN, E. Magnetic solid-phase extraction with copper ferrite nanoparticles for the separation and preconcentration of ultra-trace amounts of tellurium (IV) ion in aqueous samples. **Journal of the Iranian Chemical Society**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 73–81, 2019. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13738-018-1482-0>> Acesso em: 08 ago. 2021.

NONOMURA, Y. **Powders and Inorganic Materials**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00014-8>> Acesso em: 08 ago. 2021.

OMOLAOYE, J. A.; UZAIRU, A.; GIMBA, C. E. Heavy metal assessment of some eye shadow products imported into.pdf. **Scholars Research Library Archives of Applied Science Research**, [S. l.], v. 2, n. 5, p. 76–84, 2010. Disponível em: <www.scholarsresearchlibrary.com> Acesso em: 08 ago. 2021.

PEREZ, A. L.; NEMBHARD, M.; MONNOT, A.; BATOR, D.; MADONICK, E.; GAFFNEY, S. H. Child and adult exposure and health risk evaluation following the use of metal- and metalloid-containing costume cosmetics sold in the United States. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [S. l.], v. 84, n. 2017, p. 54–63, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.yrtph.2016.12.005>> Acesso em: 08 ago. 2021.

PRASAD, B.; GHOSH, C.; CHAKRABORTY, A.; BANDYOPADHYAY, N.; RAY, R. K. Adsorption of arsenite (As³⁺) on nano-sized Fe₂O₃ waste powder from the steel industry. **Desalination**, [S. l.], v. 274, n. 1–3, p. 105–112, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.081>> Acesso em: 08 ago. 2021.

QUINÁIA, S. P.; ROLLEMBERG, M. D. C. E. Selective Reduction of Arsenic Species

by Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometry. Part 2 - Sample Storage and Arsenic Determination in Natural Waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 37–41, 2001.

RAHMAN, A.; VAHTER, M.; EKSTRÖM, E. C.; RAHMAN, M.; GOLAM MUSTAFA, A. H. M.; WAHED, M. A.; YUNUS, M.; PERSSON, L. Åk. Association of arsenic exposure during pregnancy with fetal loss and infant death: A cohort study in Bangladesh. **American Journal of Epidemiology**, [S. l.], v. 165, n. 12, p. 1389–1396, 2007.

RAJPUT, S.; SINGH, L. P.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Lead (Pb²⁺) and copper (Cu²⁺) remediation from water using superparamagnetic maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP). **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 492, p. 176–190, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.095>> Acesso em: 08 ago. 2021.

RAQIB, R.; AHMED, S.; SULTANA, R.; WAGATSUMA, Y.; MONDAL, D.; HOQUE, A. M. W.; NERMELL, B.; YUNUS, M.; ROY, S.; PERSSON, L. A.; ARIFEEN, S. EI; MOORE, S.; VAHTER, M. Effects of in utero arsenic exposure on child immunity and morbidity in rural Bangladesh. **Toxicology Letters**, [S. l.], v. 185, n. 3, p. 197–202, 2009.

RAVEN, K. P.; JAIN, A.; LOEPPERT, R. H. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 32, n. 3, p. 344–349, 1998. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es970421p>> Acesso em: 08 ago. 2021.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, [S. l.], v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500017&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt> Acesso em: 08 ago. 2021.

SAADATZADEH, A.; AFZALAN, S.; ZADEHDABAGH, R.; TISHEZAN, L.; NAJAFI, N.; SEYEDTABIB, M.; NOORI, S. M. A. Determination of heavy metals (lead, cadmium, arsenic, and mercury) in authorized and unauthorized cosmetics. **Cutaneous and Ocular Toxicology**, [S. l.], v. 38, n. 3, p. 207–211, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15569527.2019.1590389>> Acesso em: 08 ago. 2021.

SAINIO, E. L.; JOLANKI, R.; HAKALA, E.; KANERVA, L. Metals and arsenic in eye shadows. **Contact Dermatitis**, [S. l.], v. 42, n. 1, p. 5–10, 2000.

SAMANTA, G.; CHAKRABORTI, D. Flow injection atomic absorption spectrometry for the standardization of arsenic, lead and mercury in environmental and biological standard reference materials. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 357, n. 7, p. 827–832, 1997.

SAMANTA, G.; CHOWDHURY, T. R.; MANDAL, B. K.; BISWAS, B. K.; CHOWDHURY, U. K.; BASU, G. K.; CHANDA, C. R.; LODH, D.; CHAKRABORTI, D. Flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of arsenic in water and biological samples from arsenic-affected districts of West

Bengal, India, and Bangladesh. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 174–191, 1999.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; MISHRA, S. A Comprehensive Review on Various Analytical Methods for the Determination of Inorganic and Organic Arsenic in Environmental Samples. In: [s.l: s.n.]. p. 21–41.

SANTOS, B. V.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, J. M.; BONVENTI JÚNIOR, W.; HANAI-YOSHIDA, V. M. Assessment of chemical elements in cosmetics' eyeshadows by X-ray fluorescence and International Nomenclature of Cosmetic Ingredients characterization. **X-Ray Spectrometry**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 242–251, 2018.

SELLMYER, D.; SKOMSKI, R. (EDS.). **Advanced Magnetic Nanostructures**. Boston, MA: Springer US, 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/b101199>> Acesso em: 08 ago. 2021.

SHIRKHANLOO, H.; ROUHOLLAHI, A.; MOUSAVI, H. Z. Ultra-trace arsenic determination in urine and whole blood samples by flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry after preconcentration and speciation based on dispersive liquid-liquid microextraction. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, [S. l.], v. 32, n. 11, p. 3923–3927, 2011.

SIGRIST, M. E.; BELDOMÉNICO, H. R. Determination of inorganic arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 59, n. 7, p. 1041–1045, 2004.

SIS. **Beleza e bem-estar Sebrae**. [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://atendimento.sebrae-sc.com.br/inteligencia/relatorio-de-inteligencia/mercado-de-maquagem-em-crescimento>>. Acesso em: 08 ago. 2021.

_____. **Mercado de Cosméticos e Serviços Estéticos Sebrae**. [S.l: s.n.]. Disponível em: <<https://atendimento.sebrae-sc.com.br/inteligencia/cenario/mercado-de-cosmeticos-e-servicos-esteticos-2021-descubra-os-tres-possiveis-cenarios>>. Acesso em: 08 ago. 2021.

STEINMAUS, C.; FERRECCIO, C.; YUAN, Y.; ACEVEDO, J.; GONZÁLEZ, F.; PEREZ, L.; CORTÉS, S.; BALMES, J. R.; LIAW, J.; SMITH, A. H. Elevated lung cancer in younger adults and low concentrations of arsenic in water. **American Journal of Epidemiology**, [S. l.], v. 180, n. 11, p. 1082–1087, 2014.

TAVARES, K. do N.; LUCENA, I. O. De; TOALDO, I. M.; HAAS, I. C. da S.; LUNA, A. S.; DE GOIS, J. S. Optimized Sample Preparation for Sulfur Determination in Animal Feed by Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with Correlation to the Total Protein Content. **Analytical Letters**, [S. l.], v. 53, n. 14, p. 2252–2265, 2020. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00032719.2020.1736090>> Acesso em: 08 ago. 2021.

TUUTIJÄRVI, T.; LU, J.; SILLANPÄÄ, M.; CHEN, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 166, n. 2–3, p. 1415–1420, 2009.

TUUTIJÄRVI, T.; REPO, E.; VAHALA, R.; SILLANPÄÄ, M.; CHEN, G. Effect of competing anions on arsenate adsorption onto maghemite nanoparticles. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 505–514, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(11\)60212-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(11)60212-7)> Acesso em: 08 ago. 2021.

VOLPE, M. G.; NAZZARO, M.; COPPOLA, R.; RAPUANO, F.; AQUINO, R. P. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 101, p. 65–69, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2011.10.008>> Acesso em: 08 ago. 2021.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed. [S.l.] : Wiley, 1999. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=Z_nvAAAAMAAJ> Acesso em: 08 ago. 2021.

WELZ, B.; ŠUCMANOVÁ, M. L-cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry: Part 1. Optimization of the analytical parameters. **Analyst**, [S. l.], v. 118, n. 11, p. 1417–1423, 1993.

YANG, X. an; SHI, M. ting; LENG, D.; ZHANG, W. bing. Fabrication of a porous hydrangea-like Fe₃O₄@MnO₂ composite for ultra-trace arsenic preconcentration and determination. **Talanta**, [S. l.], v. 189, p. 55–64, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.06.065>> Acesso em: 08 ago. 2021.

YEAN, S.; CONG, L.; YAVUZ, C. T.; MAYO, J. T.; YU, W. W.; KAN, A. T.; COLVIN, V. L.; TOMSON, M. B. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. **Journal of Materials Research**, [S. l.], v. 20, n. 12, p. 3255–3264, 2005.

ZHOU, Q.; ZHENG, Z.; XIAO, J.; FAN, H. Sensitive determination of As (III) and As (V) by magnetic solid phase extraction with Fe@polyethyleneimine in combination with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, [S. l.], v. 156–157, p. 196–203, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.05.024>> Acesso em: 08 ago. 2021.