



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

BRIYITTE SOFIA SALAZAR TORRES

**COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE
SABONETES COMERCIAIS E DETERMINAÇÃO DE Cd, Mg, Pb, Sr e Zn
POR ICP OES**

Recife

2022

BRIYITTE SOFIA SALAZAR TORRES

**COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE
SABONETES COMERCIAIS E DETERMINAÇÃO DE Cd, Mg, Pb, Sr e Zn
POR ICP OES**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestra
em Química

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof. Ana Paula Silveira Paim

Recife
2022

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

T693c Torres, Briyitte Sofia Salazar
Comparação de métodos de decomposição de amostras de sabonetes comerciais e determinação de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn por ICP OES / Briyitte Sofia Salazar Torres. – 2022.
91 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Ana Paula Silveira Paim.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN, Química, Recife, 2022.
Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Decomposição. 3. Preparo de amostra.
4. Sabonete. 5. Sabão. I. Paim, Ana Paula Silveira (orientadora).
II. Título.

BRIYITTE SOFIA SALAZAR TORRES

**COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE
SABONETES COMERCIAIS E DETERMINAÇÃO DE Cd, Mg, Pb, Sr e Zn
POR ICP OES**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre
em Química

Aprovada em: 04/02/2022.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Gisele Simone Lopes (Examinador externo)
Universidade Federal do Ceará

Drª. Lidiane Cristina Nunes (Examinadora externa)
Universidade Federal de Minas Gerais

Dedico este trabalho a Jeová Deus, minha família, principalmente aos meus pais, minha irmã, meu sobrinho e meu namorado por ser sempre o apoio que necessito.

AGRADECIMENTOS

Agradeço infinitamente a JEOVÁ DEUS por ser sempre meu guia e minha força em todo momento.

A toda minha família, tios, avós, primos e principalmente ao meu pai ALBERTO por sempre me dar força e apoio, à minha mãe ELIS por ser meu exemplo de vida e minha primeira professora, à minha irmã BRIANGIE e meu sobrinho CARLOS ARTURO por sempre estarem lá. A ALFONSO por ter sido meu apoio, meu cúmplice e meu confidente durante todo esse tempo. Aos meus amigos na Colômbia pela motivação e conselhos.

A professora Dr. ANA PAULA SILVEIRA PAIM, pela orientação, atenção, tempo e ajuda para o desenvolvimento deste trabalho e principalmente pela confiança que depositou em mim.

Ao laboratório LEA por me ajudar em minha pesquisa, aos amigos que fiz no DQF por me fazer sentir cômoda. Ao professor LICARION PINTO por sempre estar disposto a me ajudar cada vez que eu tinha dúvidas na sua área.

Ao país Brasil, a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Departamento de Química Fundamental (DQF) por me permitir estudar aqui, pela oportunidade de desenvolver a pesquisa e finalizar este trabalho, aos professores, administrativos e funcionários pela dedicação, ajuda, atenção e disposição que tiveram sempre em todo momento.

A CAPES pelo financiamento e disponibilização dos recursos para me permitir a estadia, estudo e desenvolvimento da minha pesquisa no Brasil.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados quatro métodos de preparo de amostras para posterior determinação de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn em oito amostras de sabonetes comerciais e uma amostra de sabão em pó. Os métodos avaliados foram: *i*) digestão por via úmida assistida por radiação micro-ondas *ii*) digestão por via úmida em sistema aberto com aquecimento convencional *iii*) decomposição por via seca usando forno tipo mufla *iv*) diluição da amostra (análise direta). A determinação dos elementos foi feita por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A avaliação da melhor condição para digestão das amostras foi escolhida a partir de um conjunto de testes realizados, onde o aquecimento convencional usando HNO_3 1 mol/L com adição de H_2O_2 (30 % v/v) mostrou ser o método mais eficiente. Após a avaliação dos métodos de preparo de amostra, foi verificada a exatidão da metodologia através de testes de adição e recuperação dos analitos obtendo valores entre 83 e 118,9 % e desvio padrão relativo de até 18%, os quais estão dentro da faixa de aceitação. Os limites de detecção (LD) variaram de 1×10^{-5} mg/L a 189 mg/L e o de quantificação (LQ) de 5×10^{-5} mg/L a 573 mg/L. Os valores de R^2 variaram de 0,9950 a 0,9998, mostrando que todas as curvas apresentaram linearidade e as concentrações máximas determinadas (em $\mu\text{g/g}$) foram: Zn (537,54), Sr (9,71) e Mg (1119,04), os metais Pb e Cd, apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção para todos os casos. Quanto aos elementos determinados, os sabonetes avaliados podem ser utilizados sem prejuízo à saúde pois os teores estão nos limites estabelecidos pela legislação.

Palavras-chave: decomposição; preparo de amostra; sabonetes; análise direta; sabão.

ABSTRACT

In this work, four sample preparation methods were evaluated for further determination of Pb, Cd, Sr, Mg and Zn in nine samples of commercial soaps. The methods evaluated were: i) wet digestion assisted by microwave radiation ii) wet digestion in an open system with conventional heating iii) dry decomposition using a muffle furnace iv) direct analysis. The determination of the elements was done by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma ICP OES. The evaluation of the best condition for digestion of the samples was chosen from a set of tests performed, where conventional heating using 1 mol/L HNO₃ with the addition of H₂O₂ (30 % v/v) proved to be the most efficient method. After evaluating the sample preparation methods, the analyte recovery was evaluated through the addition of known concentrations of Zn, Cd, Pb and Mg, obtaining values between 83 and 118,9%, which are within the acceptance range. The limits of detection (LD) and quantification (LQ) obtained for all analyzed analytes were ≤ 0.04 mg/L. The maximum concentrations determined (µg/g) were: Zn (537,54), Sr (9,71) e Mg (1119,04), for the metals Pb and Cd, presented concentrations below the limit for all cases. As for the determined elements, the evaluated soaps can be used without harm to health because the contents are within the limits established by legislation.

Keywords: decomposition; sample preparation; soaps; direct analysis.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figura 1 – | Reação de saponificação..... | 19 |
| Figura 2 – | Representação esquemática da forma de um sabonete..... | 20 |
| Figura 3 – | Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via seca usando forno tipo mufla com diferentes concentrações, em mol/L, de HNO ₃ . a) 1 b) 2 e c) 5..... | 53 |
| Figura 4 – | Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via seca usando forno tipo mufla com adição de H ₂ O ₂ (30 % v/v) e diferentes concentrações, em mol/L, de HNO ₃ . a) 1 b) 2 e c) 5..... | 54 |
| Figura 5 – | Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via úmida usando aquecimento convencional com diferentes concentrações, em mol/L, de HNO ₃ . a) 1 b) 2 e c) 5..... | 56 |
| Figura 6 – | Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via úmida usando aquecimento convencional, com adição de H ₂ O ₂ (30 % v/v) e concentrações, em mol/L, de HNO ₃ a) 1, b) 2 e c) 5..... | 57 |
| Figura 7 – | Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via úmida por radiação micro-ondas, utilizando as concentrações, em mol/L, de HNO ₃ a) 1, b) 2 e c) 5..... | 58 |
| Figura 8 – | Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via úmida usando radiação micro-ondas, com adição de H ₂ O ₂ (30 % v/v) e concentrações, em mol/L, de HNO ₃ a) 1, b) 2 e c) 5.... | 59 |
| Figura 9 – | Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico dissolvido para os métodos de decomposição via seca usando forno tipo mufla e aquecimento convencional (AC) com adição H ₂ O ₂ (30 % v/v)..... | 60 |
| Figura 10 – | Representação gráfica das concentrações de acidez residual para os métodos de decomposição via seca usando forno tipo mufla e aquecimento convencional (AC) com adição de H ₂ O ₂ 30 % (v/v)..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 11 – Soluções obtidas após a diluição da amostra J2 em uma solução de HNO ₃ nas concentrações, em mol/L, de HNO ₃ a) 1, b) 2 e c) 5..... | 62 |
| Figura 12 – Distribuição de tamanho em intensidade de partícula obtida por DLS para a amostra J2 em solução com HNO ₃ , nas concentrações, em mol/L, a) 1, b) 2 e c) 5..... | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------------|---|----|
| Tabela 1 – | Programa de aquecimento das amostras de sabonetes usando radiação Micro-ondas..... | 45 |
| Tabela 2 – | Parâmetros instrumentais do ICP OES..... | 46 |
| Tabela 3 – | Tipos de amostras de sabonetes usados na decomposição..... | 47 |
| Tabela 4 – | Condições empregadas na decomposição das amostras de sabonetes nos diferentes métodos usados..... | 50 |
| Tabela 5 – | Condições empregadas na decomposição das amostras de sabonetes nos diferentes métodos usados com adição de H ₂ O ₂ (30 % v/v) | 51 |
| Tabela 6 – | Valores obtidos de carbono orgânico dissolvido e acidez residual na decomposição de amostra de sabonete por via seca usando forno tipo mufla a diferentes concentrações de HNO ₃ | 53 |
| Tabela 7 – | Valores obtidos de carbono orgânico dissolvido e acidez residual na decomposição de amostra de sabão por via seca usando forno tipo mufla a diferentes concentrações de ácido nítrico com adição de H ₂ O ₂ (30 % v/v) | 55 |
| Tabela 8 – | Valores obtidos de carbono orgânico dissolvido e acidez residual na decomposição de amostra de sabão por via úmida em aquecimento convencional a diferentes concentrações de HNO ₃ | 56 |
| Tabela 9 – | Valores obtidos de carbono orgânico dissolvido e acidez residual na decomposição de amostra de sabonete por via úmida com aquecimento convencional com adição de H ₂ O ₂ (30 % v/v) e concentrações, em mol/L, de HNO ₃ a) 1, b) 2 e c) 5..... | 57 |
| Tabela 10 – | Valores de limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e coeficientes de determinação (R ²) dos analitos, a partir da curva analítica no ICP OES..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Tabela 11 – Composição elementar, em mg/L, de amostras de sabonetes analisadas por ICP OES, após decomposição por aquecimento convencional usando ácido nítrico 1 mol/L e H ₂ O ₂ (30 % v/v)..... | 66 |
| Tabela 12 – Resultados dos testes de recuperação e desvio padrão relativo (RSD) obtidos nas amostras de sabonetes e sabão em pó, após a adição em dois níveis de concentração (1 e 6 mg/L) para os analitos Cd, Mg, Pb e Zn analisados por ICP OES com intervalo de confiança de 99%..... | 69 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------|--|
| AC | Aquecimento convencional |
| ANVISA | Agência Nacional de Vigilância Sanitária |
| DLS | Espalhamento de luz dinâmico (do inglês, Dynamic Light Scattering) |
| FAAS | Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, <i>flame atomic absorption spectroscopy</i>) |
| HCA | Análises de agrupamento hierárquico (do inglês, Hierarchical cluster analysis) |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| ICP OES | Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>) |
| ICP-MS | Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>) |
| INCI | Nomenclatura internacional de ingredientes cosméticos (do inglês, <i>International Nomenclature of Cosmetic Ingredients</i>) |
| LD | Limite de detecção |
| LQ | Limite de quantificação |
| MW | Micro-ondas |
| RCC | Teor carbono residual (do inglês, <i>residual carbon content</i>) |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 17 |
| 2.1 | Sabonetes | 17 |
| 2.2 | Reação de saponificação..... | 18 |
| 2.3 | Ação de limpeza do sabonete..... | 19 |
| 2.4 | Industrialização dos sabonetes..... | 20 |
| 2.5 | Agentes quelantes..... | 23 |
| 2.6 | Metais..... | 24 |
| 2.6.1 | Estrôncio | 25 |
| 2.6.2 | Magnésio | 26 |
| 2.7 | Metais tóxicos..... | 26 |
| 2.7.1 | Chumbo | 27 |
| 2.7.2 | Zinco | 27 |
| 2.7.3 | Cádmio..... | 28 |
| 2.8 | Intoxicação e importância dos metais..... | 28 |
| 2.9 | Método de decomposição de amostras..... | 29 |
| 2.9.1 | Digestão assistida por radiação micro-ondas..... | 35 |
| 2.9.2 | Mufla..... | 36 |
| 2.9.3 | Aquecimento convencional..... | 37 |
| 2.9.4 | Análise direta por ICP OES..... | 37 |
| 2.10 | Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente-ICP OES..... | 38 |
| 3 | OBJETIVOS..... | 42 |
| 3.1 | Objetivo Geral..... | 42 |
| 3.2 | Objetivos Específicos..... | 42 |
| 4 | METODOLOGIA..... | 43 |
| 4.1 | Materiais e reagentes..... | 43 |
| 4.2 | Limpeza de material..... | 43 |
| 4.3 | Equipamento | 44 |
| 4.3.1 | Forno tipo Mufla..... | 44 |
| 4.3.2 | Placa de aquecimento..... | 44 |

| | | |
|--------------|---|----|
| 4.3.3 | <i>Forno de Micro-ondas.....</i> | 44 |
| 4.3.4 | <i>Espectrometria de emissão óptica com plasma.....</i> | 45 |
| 4.4 | Aquisição e pré-tratamento das amostras..... | 46 |
| 4.4.1 | <i>Via úmida.....</i> | 48 |
| 4.4.2 | <i>Via seca.....</i> | 49 |
| 4.4.3 | <i>Análise direta e medição do tamanho de partícula através do espalhamento dinâmico de luz (DLS).....</i> | 49 |
| 4.5 | Avaliação das condições empregadas no preparo das amostras. | 49 |
| 4.6 | Limite de quantificação (LQ) e detecção (LD)..... | 51 |
| 4.7 | Avaliação da eficiência da digestão das amostras..... | 52 |
| 4.7.1 | <i>Carbono orgânico dissolvido.....</i> | 52 |
| 4.7.2 | <i>Acidez residual.....</i> | 52 |
| 4.8 | Método de adição e recuperação..... | 52 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 53 |
| 5.1 | Método de decomposição..... | 53 |
| 5.1.1 | <i>Decomposição por via seca em forno tipo mufla.....</i> | 53 |
| 5.1.2 | <i>Decomposição por aquecimento convencional.....</i> | 55 |
| 5.1.3 | <i>Decomposição por radiação micro-ondas.....</i> | 58 |
| 5.1.4 | <i>Análise direta e medição do tamanho de partícula através do espalhamento de luz dinâmico (DLS).....</i> | 61 |
| 5.2 | Avaliando o método | 64 |
| 5.2.1 | <i>Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e coeficiente de determinação (R^2)</i> | 65 |
| 5.3 | Teores de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn obtidos nas amostras de sabonete..... | 65 |
| 5.4 | Método de adição e recuperação..... | 68 |
| 6 | CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... | 70 |
| | REFERÊNCIAS..... | 71 |

1 INTRODUÇÃO

Em nossas atividades comuns no dia a dia e nas circunstâncias atuais com respeito à pandemia, a necessidade do sabonete é mais evidente. Estamos em contato com este produto de higiene sempre que precisamos fazer a higienização da pele. Do ponto de vista da saúde este é um produto que sempre vai pertencer às necessidades básicas de uma família. Por isso, é de grande importância ter conhecimento da composição elementar e dos elementos potencialmente tóxicos que estão presentes neste produto.

A pele, maior órgão do corpo humano, e as mucosas formam uma proteção natural e local do corpo contra a presença invasiva e a proliferação de microrganismos presentes na superfície cutânea que constituem a biota natural de defesa ou contaminante. Existem vários tipos de bactérias, aquelas que vivem como parasitas e as transitórias que podem colonizar a pele. Portanto, se faz necessário usar substâncias antissépticas que promovam a eliminação ou redução deste tipo de microrganismos. Estas substâncias ao se combinarem com o processo simples de lavagem favorecem a descontaminação e envelhecimento da pele de seus consumidores (HALL *et al.*, 2007; SOMAVILLA, 2013; AVELAR *et al.*, 2015). Levando em consideração que a higiene e a limpeza são essenciais para a saúde e o cuidado com a pele, os sabonetes fazem parte do tipo de cosméticos de higiene pessoal mais usados.

Considerando que os sabonetes são produtos que estão em contínuo contato com a pele, é de vital importância saber que não tem em sua composição compostos ou elementos tóxicos que sejam prejudiciais para a saúde humana. Devido que poderiam desencadear em casos mais leves; irritações, dermatites, inflamações, entre outros, quando absorvidos pelo corpo humano podem provocar; intoxicações, substituição dos oligoelementos essenciais, problemas neuronais, entre outros. De acordo com a legislação nacional (ANVISA) e internacional (ISSO 22716, FDA), limitam ou proíbem o uso de elementos como As, Cd, Ni, Pb em cosméticos ou produtos de higiene pessoal.

A primeira etapa de uma determinação química consiste, de maneira geral, em submeter à amostra a adequado tratamento para posterior determinação dos analitos (ARRUDA e SANTELLI, 1997; FLORES, E *et al.*, 2007; GONZALEZ *et al.*, 2009). Entre as diferentes estratégias de preparo de amostras podem ser citados o aquecimento convencional em placas de aquecimento, o aquecimento em forno tipo mufla e o

emprego de radiação micro-ondas. O método escolhido dependerá da natureza da amostra, reagentes, analitos, quantidade de amostra, técnica escolhida, entre outros, bem como da exatidão e precisão desejadas.

Existem relatos na literatura que demonstram as diferentes técnicas que podem ser usadas para a determinação da composição elementar de diferentes tipos de amostras. Entre as técnicas analíticas mais amplamente usadas está a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (BENTLIN *et al.*, 2009; DE SOUZA *et al.*, 2015; PEREIRA *et al.*, 2019). A ICP OES permite a determinação multielementar simultânea ou sequencial de elementos principais, secundários e traços em diferentes amostras complexas. Além destas características, combina qualidades como baixos limites de detecção, rapidez e precisão, minimiza os custos de análises quando se precisa determinar vários elementos e os custos de manutenção do equipamento também são relativamente baixos (NOLTE, 2003; FROES *et al.*, 2008; TOŠIC *et al.*, 2015; DONATI *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2019).

Neste trabalho foi avaliado o melhor método de decomposição de amostras de sabonetes (em barra e líquido) e um sabão em pó comercializados na região metropolitana de Recife. Para isso foram comparados três tipos de aquecimento (em placas de aquecimento, forno tipo mufla e radiação micro-onda) e a análise direta, onde as amostras de sabonete líquido somente foram diluídas. Após a decomposição foram determinados os elementos Cd, Mg, Pb, Sr e Zn por ICP OES.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sabonetes

Os sabonetes são sais de ácidos carboxílicos de origem vegetal ou animal, de cadeia longa, formados pela reação de saponificação. A reação de saponificação consiste na reação a quente, entre um composto alcalino (NaOH ou KOH) e os ácidos graxos superiores. Esses ácidos graxos compostos de sais de sódio ou potássio possuem propriedades detergentes, daí o nome saponificação. As longas moléculas formadas apresentam uma cadeia apolar e uma extremidade polar. Estas características facilitam a interação do sabonete com ambientes polares e apolares, através da formação de micelas, que permitem a limpeza (KUNTOM, 2004; FERNANDES, 2009; WADE 2012, GOMES *et al.*, 2021). Os sabões empregados na lavagem de roupas, superfícies e outros, são formados pela mesma reação química, no entanto, os sabonetes são formados por gorduras de melhor qualidade, perfumes, corantes e outras substâncias.

Os sabonetes podem ser classificados como grau 1 aqueles produtos mais simples sem riscos e grau 2, os produtos com indicação específica que deve ser comprovada a segurança e eficácia (ANVISA, 2021). Existe uma grande variedade de sabonetes de acordo com cores, odores e formas, em pedra, líquido e pó, também para distintos tipos de pele (oleosa, seca e semisseca). Os aditivos são os materiais encarregados de fornecer a variedade nos sabonetes e outros tipos de cosméticos. São substâncias que agem como doadores de propriedades específicas ao produto final. Sendo de grande importância para o consumidor a fragrância, formação de espuma, pouca deterioração e ausência da formação de rachaduras durante o uso.

O processo de remoção da sujeira é praticamente o mesmo para todos os sabonetes, tanto em pedra, quanto os líquidos e os sabão em pó. O processo principal consiste na presença de moléculas com maior afinidade com a água e outras com a sujeira. A maior diferença é o processo de fabricação e sua composição (DA SILVA, 2006; DA SILVA, 2008; MONTEIRO e SANTOS, 2019).

Considerando que a indústria de sabonetes tem grande solidez no mercado e está orientada a satisfazer os consumidores e complementar as necessidades domésticas e industriais, os sabonetes devem ter boas propriedades em diferentes temperaturas, com distintas substâncias e em águas com diferentes teores de dureza (KUNTOM, 2004).

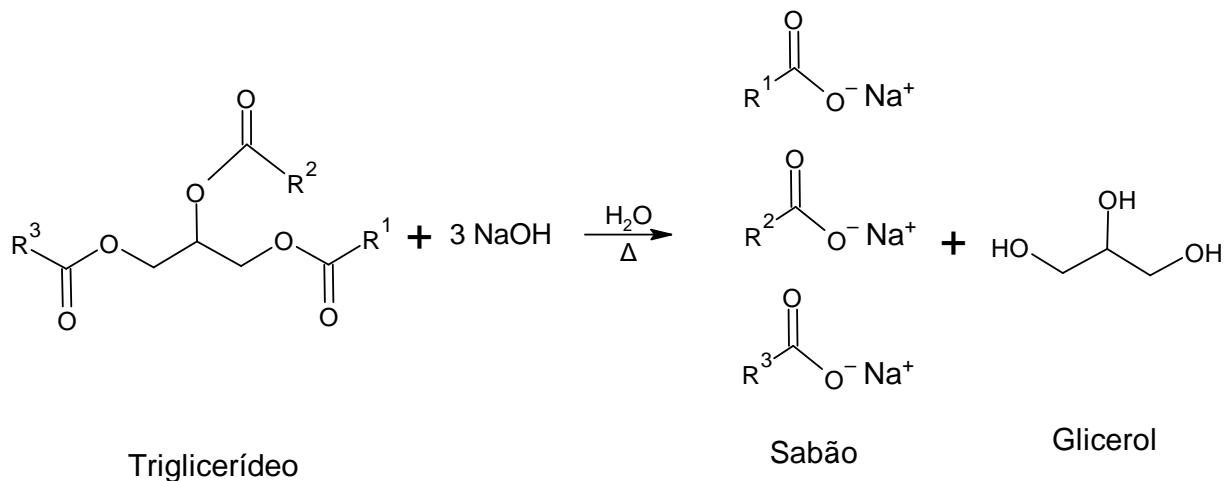
Para a fabricação de sabonetes, são necessários aditivos, antioxidantes, derivados do petróleo (BOM *et al.*, 2019; FITRIHIDAJATI *et al.*, 2020), agentes potenciadores e branqueadores e agentes quelantes (KUNTOM, 2004) em muitos casos são usados metais como Hg e Cd para uso clareador na pele (OYEKUNLE *et al.*, 2021). Também são adicionados compostos usados na fabricação de detergentes, ou seja, surfactantes e construtores (por exemplo, fosfatos, silicatos, zeólitos, entre outros) bem como aditivos para melhorar a qualidade do produto, como amaciantes, enzimas, iluminadores ópticos e agentes espessantes (ACHAW e DANSO, 2021). Portanto, existem duas fontes de exposição a metais: as intencionais onde são usados para produção de produtos com melhores propriedades como antibacterianos e antifúngicos e as acidentais que resultam do uso de matérias primas (plantas e minerais) que não estão isentas de contaminação (BRZÓSKA *et al.*, 2018).

Concentrações altas de metais e outras substâncias podem afetar a saúde humana, provocando irritações, dermatites, inflamação, reações alérgicas, entre outras doenças da pele. Podem também provocar lesões ósseas, distúrbios renais, acumulação nos ossos, câncer, insuficiência pulmonar e respiratória, entre outros. Alguns destes metais como As, Cd, Hg e Pb têm a capacidade de substituir elementos essenciais em macromoléculas e enzimas, garantindo altas toxicidades, mesmo em pequenas concentrações (MIRINK *et al.*, 2002; MCGRATH, 2003; DE SOUSA *et al.*, 2015; BRZÓSKA *et al.*, 2018). Daí o interesse em conhecer a composição elementar dos sabonetes.

2.2 Reação de saponificação

De um modo geral e quimicamente falando, uma reação de saponificação, Figura 1, é uma reação de neutralização que envolve um material graxo insolúvel com uma base da forma (MOH) que transforma a gordura em sabão de limpeza. A reação do óleo com a solução básica forma glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos conhecidos como sabões ou sabonetes, sendo estes últimos os produtos principais. Esta reação ocorre com aquecimento, o qual é encarregado da catálises do processo (FERNANDES, 2009; ALBARRACÍN, 2010; BARBOSA, 2012; WADE, 2012; MIROCZNIK *et al.*, 2014).

Figura 1- Reação de saponificação.



Fonte: Wade (2012, p. 1205)

Na figura 1, pode se observar a quebra das ligações da molécula de triglycerídeos pela hidrólise alcalina, após esta quebra são liberados o álcool (glicerol) e o composto graxo, que é neutralizado formando um sal pela presença de MOH em solução, produzindo o sabão/sabonete (FERNANDES, 2009). A quantidade de MOH necessária para formar sais alcalinos de ácidos graxos depende da natureza e proporção dos ácidos graxos presentes na gordura, portanto a quantidade de base vai ser maior se o peso molecular for pequeno (ALBARRACÍN, 2010).

A molécula de triglycerídeo é formada por um grupo carboxila com carga negativa onde os átomos de oxigênio compartilham essa carga e participam da formação das ligações por pontes de hidrogênio. Esta extremidade é hidrofílica, ou seja, tem atração pela água. O triglycerídeo possui também uma longa cadeia de hidrocarbonetos hidrofóbica (que rejeita água) ou lipofílica (que são atraídos por óleos), que não podem participar nas ligações por pontes de hidrogênio com a água (WADE, 2012; CLAYDEN, 2012).

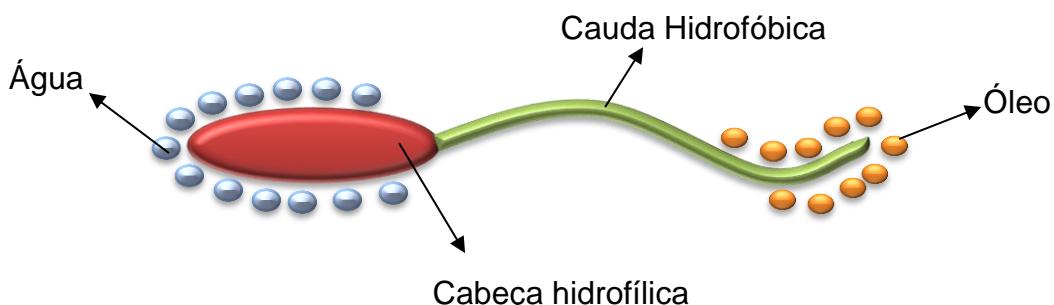
2.3 Ação de limpeza do sabonete

Os sabonetes podem limpar por causa dessa afinidade que apresentam os extremos das suas moléculas. Como não possuem ação de limpeza por si só, necessitam de uma diminuição de tensão superficial que permite maior contato dos

corpos com os líquidos, estes se encarregam da limpeza (SILVA *et al.*, 2006; DA SILVA, 2008; FERNANDES, 2009).

Como já foi descrito, o sabonete possui uma cadeia longa de hidrocarbonetos alifáticos que não tem carga e interage com a sujeira ou a gordura com capacidade de dissolvê-la. Essa parte hidrofílica, como mostra a Figura 2, é orientada para a superfície solvatada por moléculas de água. Quando a superfície da molécula graxa é coberta por muitas moléculas de sabonete, elas formam uma estrutura semelhante a uma esfera, que é chamada de micela. Quando a micela é formada, cada extremidade tem uma interação com as moléculas correspondentes à sua afinidade, então ocorre uma redução no número de interações entre as moléculas do solvente, e como resultado há uma diminuição em sua tensão superficial. No centro da micela, admite-se a presença de substâncias apolares, graças à baixa polaridade das cadeias de hidrocarbonetos. Finalmente, forma-se uma solução emulsionada onde se originam gotículas suspensas, como consequência da mistura de duas fases insolúveis. Desse modo, pode-se dizer que a gordura foi emulsionada pela solução de sabonete e é facilmente levada com a água (NETO E PINO, 2001; FERNANDES, 2009; DALTON, 2011; WADE, 2012; REGLA, 2014; DA SILVA, 2016).

Figura 2 - Representação esquemática da forma de um sabonete.



Fonte: Adaptada da figura de Regla (2014)

2.4 Industrialização dos sabonetes

Segundo a literatura, o sabão começou a ser produzido na era cristã, mas há indícios de que já era usado em 2500 a.C., mas naquela época as pessoas não conheciam o processo de produção ou o que acontecia quimicamente (REGLA, 2014).

O historiador romano Plínio (23-79 d.C) foi o primeiro a mencionar o sabão em sua "História Naturalis" por volta de 70 d.C. Ele indicou que os romanos conseguiam o sabão dos gauleses e descreveu em detalhes o procedimento do banho romano. Os humanos usavam substitutos do sabonete ou "sabonetes naturais" desde os tempos primitivos. Em geral, eram substâncias vegetais "saponinas", detergentes de limpeza produzidos naturalmente por algumas plantas (SPITZ, 2010).

Uma vez que a produção de sabão depende da fervura de gorduras e óleos com um álcali, a fabricação começou em países ao redor do Mediterrâneo, onde azeite de oliva e uma planta carnuda chamada Barilla eram encontradas em abundância (SPITZ, 2010). No século XX, os alemães foram os primeiros a produzir sabões sintéticos ou detergentes durante a primeira Guerra Mundial. Eles eram compostos de sulfonatos de naftaleno de cadeia curta, que eram bons agentes umectantes, mas não apresentavam ação detergente.

Em Marselha, a industrialização do sabão foi possível graças às investigações científicas de Nicolas Leblanc, no século XVIII, que conseguiu obter carbonato de sódio a partir do cloreto de sódio. Assim, ficou mais fácil a produção de sabão, pois a gordura era facilmente extraída de plantas ou animais e agora o álcali era obtido a baixo custo.

Em 1783, Scheele descobriu uma substância doce quando fervia o azeite de oliva com óxido de chumbo, chamando-lhe ölsus, que hoje conhecemos como glicerina. Como no princípio do século XIX se pensava que o sabão fosse formado por uma simples mistura mecânica de gordura e álcali, o químico francês Michel-Eugène Chevreul, mostrou que se tratava de uma reação química, a reação de saponificação. Todas as investigações mais os acontecimentos durante a Segunda Guerra Mundial fizeram as pessoas perceberem que o uso de sabonete é muito importante, pode salvar vidas, prevenir muitas doenças, evitar infecções ou doenças virais (FERNANDES, 2009; REGLA, 2014). Além disso, o mundo inteiro passa por uma situação inusitada que aumentou o uso de sabonete devido à pandemia causada pelo covid-19, a boa higienização das mãos garante a saúde das pessoas (ROSA *et al.*, 2020).

Na segunda metade do século XX, ocorreu o desenvolvimento de vários produtos químicos de limpeza. Algumas inovações foram os pós de máquinas de lavar louça, amaciadores de roupas, detergentes com alvejantes, enzimas em pó, removedor de

manchas, detergentes concentrados, entre outros. Com a entrada destes produtos no mercado consumidor, surgiu a preocupação da contaminação do meio ambiente e possíveis efeitos no organismo, a inclusão de alguns compostos químicos prejudiciais, como fosfatos, incentivou os desenvolvimentos de ingredientes biodegradáveis, que são facilmente removidos e podem ser assimilados por algumas bactérias (GIBBS, 1939; SPITZ, 2010, REGLA, 2014).

Hoje, a fabricação de produtos de higiene é uma área muito concorrida, por isso as empresas recorrem ao desenvolvimento de produtos que fazem a diferença, por exemplo, o uso de produtos hidratantes, controle de acne, ressecamento da pele, controle de oleosidade, aditivos, atividade antibacteriana, anti envelhecimento, entre outros (GIBBS, 1939; FERNANDES, 2009; BARBOSA, 2012; REGLA, 2014).

Não ficando para trás, a indústria do sabão possui uma grande variedade de sabonetes de acordo com sua utilidade e função, não só pela sua finalidade, mas também pelas propriedades que possuem. Os sabões podem ser:

- Sabões comuns: São sólidos e espumosos, podem ser usados para todos os tipos de pele, são feitos à base gordura e à base de sódio ou potássio.
- Sabonetes hidratantes: Geralmente são feitos com óleos vegetais. Eles são muito úteis para peles secas.
- Sabonetes suaves: Sua composição principal são as fontes termais, são úteis para peles sensíveis.
- Sabonetes aromáticos: São aqueles que possuem essências florais ou de frutas, não recomendados para peles sensíveis ou alérgicas.
- Sabonetes dermatológicos: Este tipo de sabonetes possui agentes de limpeza sintéticos muito suaves, além de vegetais que ajudam a fechar os poros, aliviando irritações e prevenindo o aparecimento de acne ou manchas pretas.
- Sabões líquidos: Vêm na forma de loção de limpeza. Seu poder efetivo não é o mesmo em todos e também nem todos têm a mesma eficácia.
- Sabonetes de glicerina: São neutros, não umedecem, pelo contrário, são indicados para peles oleosas (BARBOSA, 2012).

Cada material utilizado no processo de fabricação do sabão requer um prévio estudo em função da disponibilidade de custos, matéria prima natural e de primeira qualidade (óleos vegetais, ervas e óleos essenciais), gosto do consumidor, finalidade de

uso, características, legislação, entre outros. É importante levar esses atributos em consideração, uma vez que o processo de fabricação pode variar de acordo com as condições climáticas, o país, a empresa de produção ou função de suas aplicações (CASTRO, 2009; BARBOSA, 2012).

2.5 Agentes quelantes

Os agentes quelantes são compostos orgânicos ou inorgânicos capazes de se ligar a íons metálicos para formar uma estrutura complexa semelhante a um anel chamada de quelatos. Os quelatos são complexos hidrossolúveis. Átomos como S, N e O funcionam como átomos de ligação na forma de grupos químicos como -SH, -S-S, -NH₂, =NH, -OH, -OPO₃H e C=O. No caso dos ligantes bidentados, eles formam estruturas em anel que incluem o íon metálico e os átomos de dois ligantes fixados ao metal. Sabe-se que muitos doadores agem como ligantes bidentados, há também anéis quelatos estáveis de cinco membros, ou ligantes hexadentados, como o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Existem outros sequestrantes, como polifosfatos, ácidos aminocarboxílicos e alguns ácidos carboxílicos (BURGESS, 1991; GING-HAO *et al.*, 2008; FLORA e PACHAURI, 2010; RAVN e MEYER, 2014).

Uma boa e eficaz quelação pode ser alcançada combinando as propriedades básicas de íons metálicos e agentes quelantes resultando no complexo metálico. Esses agentes quelantes que geralmente ocupam, mais de uma posição de coordenação de um íon metálico, darão um complexo mais estável. Foi relatado que os agentes quelantes ao complexar com determinados metais tóxicos, inativam o efeito maléfico dos elementos na formulação final. No caso particular do arsênio, se interagir com agentes quelantes, torna-se solúvel, podendo ser excretada com mais facilidade. No caso dos sabões, os agentes quelantes ajudam a sequestrar os possíveis metais traços neles presentes, formando complexos hidrossolúveis, além disso, melhora as propriedades físicas do produto (KUNTOM, 2004; FLORA e PACHAURI, 2010; MEHTA *et al.*, 2015).

Entre as aplicações desses agentes estão as sínteses de radiofármacos (RAMOS *et al.*, 2013), evasão da homeostase, morte neuronal por intoxicação (FLORA *et al.*, 2007), terapia de quelação (STANISLAV, 2020), tratamentos em águas residuais (KUNKEL & MANAHAN, 1973; PROAÑO *et al.*, 2018) fermentação de cerveja,

fitorremediação de solo e águas subterrâneas (QING-HAO *et al.*, 2008) e na indústria de sabão (KUNTOM, 2004).

Burgess, fez um estudo para a seleção de um agente quelante apropriado para fins de conservação de papel. Foram estudados quatro agentes quelantes: EDTA (ácido etilenodiaminetetra-acético), DPTA (ácido dietilenetriaminepenta-acético), NTA (ácido nitrilotri-acético) e HEDTA (N(hidroxietil)ácido etilenodiaminetri-acético), o estudo foi centrado no EDTA. O EDTA foi empregado para remoção de ferro do papel, em procedimentos de branqueamento, bem como para a inclusão em soluções de sabão e detergentes (BURGESS, 1991).

Theptat e colaboradores estudaram a remoção da espuma do sabão usando uma solução surfactante adequada com agente quelante. Devido à baixa biodegradabilidade do agente quelante convencional, o EDTA, foram avaliados outros dois agentes quelantes biodegradáveis, o ácido etilenodiamino di-succínico (EDDS) e ácido diacético glutâmico (GLDA). Os resultados mostraram que o uso de GLDA como surfactante anfotérico resultou na solubilidade de equilíbrio mais alta da espuma de sabão (THEPTAT *et al.*, 2013).

2.6 Metais

Os elementos metálicos são os mais abundantes na crosta terrestre. Os metais são quimicamente definidos como elementos que possuem a capacidade de conduzir eletricidade e calor, são dúcteis, maleáveis, com altas densidades e fisicamente brilhantes, podendo também ser definidos pela capacidade de perder elétrons e formar íons positivos. Na tabela periódica é possível encontrar uma grande diversidade de elementos com aspectos parecidos onde apenas 25 dos 118 existentes são não metálicos, por isso é necessário fazer uma classificação dos mesmos. Portanto, encontramos distintas classificações dos metais, como metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais de transição e metais de transição interna (DICKSON, 1975; RICHARD e DICKERSON, 1992; ATKINS e JONES, 1997; WILLIAMS *et al.*, 2000; DUFFUS, 2002; BURNS, 2003):

Considerando que neste trabalho foram determinados os elementos Cd, Mg, Sr, Pb e Zn serão comentados algumas características e usos deles em diferentes áreas.

2.6.1 Estrôncio

O estrôncio (Sr) pertence ao grupo 2 e ao quinto período da tabela periódica dos elementos químicos. É um metal alcalino-terroso, pode ser encontrado no estado sólido à temperatura ambiente.

Foi descoberto em 1790 em uma mina de grafite Strontian (Gales) daí a origem do seu nome, e foi isolado em 1808 por eletrólise. Este metal não foi encontrado na forma livre na natureza devido à sua fácil oxidação. Pode ser encontrado no corpo humano devido a sua afinidade com os ossos, além disso, é possível que uma dieta forneça de 2 a 4 mg de estrôncio por dia, mas a quantidade pode ser maior se a dieta for rica em cereais e vegetais. O Sr tem menor absorção intestinal do que o cálcio (QUESADA, 2004, CANNATA-ANDÍA *et al.*, 2010; GALICH, 2011; SANCHEZ, 2016).

O uso medicinal do Sr foi descrito pela primeira vez em 1884, sendo posteriormente introduzido nas farmácias, um medicamento contendo este elemento misturado com outros compostos (por exemplo, salicilato de estrôncio) para tratamentos de várias doenças como por exemplo, para pacientes com câncer administraram cinamato de estrôncio. Outros estudos revelam que a estroncianita não é venenosa para os animais (SKORYNA, 1981).

O Sr é comumente usado para o tratamento da osteoporose. Em 1952 pesquisadores demonstraram que a adição de uma quantidade moderada de lactato de estrôncio melhora a deposição de cálcio nos ossos (CANNATA-ANDÍA *et al.*, 2010; GALICH, 2011). Existem estudos que indicam que tem efeitos no osso *in vivo*, mas existem efeitos positivos e negativos dependendo da dose administrada aos animais tratados. No entanto, com base em evidências experimentais em animais, baixas doses de estrôncio reduz a reabsorção óssea e aumenta a formação óssea, sugerindo que o estrôncio pode ter benefícios potenciais no tratamento de doenças osteopênicas (MARIE *et al.*, 2001; MEUNIER *et al.*, 2004).

Além disso, o ranelato de estrôncio também pode reduzir a progressão das características radiográficas da dor na coluna e nas costas em mulheres com osteoporose (BRUYERE, 2007).

2.6.2 Magnésio

O magnésio (Mg) pertence ao grupo 2 e ao terceiro período da tabela periódica dos elementos químicos, trata-se de um metal alcalino-terroso, que se apresenta como um sólido nas condições ambientais. O Mg é o quarto cátion mais abundante no corpo humano e o segundo em importância intracelular depois do potássio. É muito importante para o funcionamento de muitas enzimas, também têm intervenção nos processos de fotossínteses. É amplamente distribuído no organismo em quantidades entre 0 e 28 g, onde aproximadamente 65 % está acumulado nos ossos, 27 % nos músculos, entre 6-7 % em outras células e aproximadamente 1 % no fluido extracelular. A absorção desse elemento é de 90% no intestino delgado, e o restante se encontra no estômago e no intestino grosso. Para prevenir a deficiência desses elementos, os humanos devem consumir o magnésio constantemente (ARANDA *et al.*, 2000; BLANCHARD, 2007; PÉREZ *et al.*, 2009; FRANCISCO e RODRIGUEZ, 2013).

2.7 Metais tóxicos

Também denominados elementos traço por serem elementos metálicos que possuem densidade superior a 5 g/cm³. Também são capazes de formar sulfetos e entre suas principais propriedades estão os elevados níveis de reatividade e bioacumulação. Estes elementos podem estimular inúmeras reações químicas não metabolizáveis, ou seja, os organismos vivos não podem degradá-los e o corpo não é capaz de eliminá-los de forma rápida e eficiente, isso quer dizer que, eles permanecem por muito tempo no corpo ao longo da cadeia alimentar (WILLIAMS *et al.*, 2000; DUFFUS, 2002; SOUZA *et al.*, 2018).

Entre os metais tóxicos podemos citar: chumbo (Pb), cobalto (Co), cádmio (Cd), Zinco (Zn), níquel (Ni), ferro (Fe), prata (Ag), cobre (Cu), arsênio (As) e mercúrio (Hg). Inclui metais de transição, alguns semimetáis, lantanídeos e actinídeos. Muitos deles são micronutrientes, o que indica que são essenciais para os seres vivos em geral, mas a maioria deles são perigosos e muito tóxicos para animais e pessoas. Porém, nem todos são densos ou totalmente metálicos (DUFFUS, 2002).

2.7.1 Chumbo

O chumbo (Pb) pertence ao grupo 14 da tabela periódica dos elementos químicos. É um metal tóxico, macio, maleável e não é um bom condutor elétrico. Quando recém cortado, apresenta uma cor branco-azulada, mas quando oxida é apenas acinzentado (FERREIRA, 2009).

O Pb pode ser absorvido por via transdérmica, por inalação ou por injeção, alguns sais de chumbo são absorvidos mais rápida e completamente, levando à doença aguda mais rápida. Cabe salientar que a deficiência de outros elementos, como ferro, pode ajudar e aumentar o risco de intoxicação por chumbo. Além disso, compostos com características lipossolúveis também podem penetrar no organismo através da pele (GRAEME e POLLACK., 1998; SCHIFER *et al.*, 2013). Este metal, é usado como aditivo anti-knock na gasolina, baterias, tintas, torneiras, pigmentos, joias, telas de televisão, latas, cosmetologia, ligas, cerâmicas, inseticidas, soldagem, óleos, entre outros (CILLIERS *et al.*, 2019).

2.7.2 Zinco

O zinco (Zn) elemento químico que pertence ao grupo 12 do quarto período da tabela periódica dos elementos químicos, é um metal de transição, pesado e tóxico e com grande abundância na crosta terrestre.

O Zn é um pequeno metal com seu orbital d completo (d^{10}), tornando impossível as reações de oxidação-redução. Mas a tendência de se comportar como um ácido de Lewis facilita sua passagem pelas membranas biológicas, tornando-se o segundo oligoelemento essencial mais abundante no organismo, sendo necessário para atividades com mais de 300 enzimas dos 6 tipos de classes existentes. Por isso, é considerado muito importante em todos os aspectos do metabolismo e é essencial no corpo humano. Por ser abundante, é possível encontrar até 85% de sua totalidade em músculos e ossos (VALLEE e AULD, 1990; SAPER e RASH, 2009; HENRIQUES, 2003). Este elemento pode ser usado em fertilizantes, cosméticos, baterias, tintas, plásticos, produtos farmacêuticos, complexos vitamínicos, rodas de veículos, borrachas, entre outros (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984).

2.7.3 Cádmio

O cádmio (Cd) é um metal de transição pertencente ao grupo 12 e quinto período da tabela periódica dos elementos químicos.

O Cd é considerado um agente tóxico e poluente industrial, principalmente em áreas onde ocorre a fundição de zinco e há tráfego intenso de veículos. Pode ser absorvido pelo organismo por meio das vias respiratória e intestinal, além disso, esse elemento também pode se acumular no fígado e rins. Os sintomas de envenenamento incluem náuseas intensas, salivação, vômitos, dor abdominal e diarreia, também foi demonstrado que o cadmio ambiental pode ser um fator de risco para a osteoporose. As concentrações de cádmio podem ser medidas em amostras biológicas como urina, sangue, cabelo, unha e saliva. Este metal tem influência no desenvolvimento não só dos humanos, mas também das plantas. Sabe-se que a exposição das plantas aos íons Cd pode afetar o desenvolvimento do cloroplasto e inibir o processo de fotossíntese por meio de alterações bioquímicas e estruturais que modificam a membrana do cloroplasto e de sua composição, ao qual é atribuída uma elevada toxicidade (DJEBALI, 2005; FILEK, 2010; GENCHI *et al.*, 2020). Este elemento pode ser usado em fungicidas, produção de pigmentos, baterias, indústrias de galvanoplastia, tratamento de borrachas, tratamentos terapêuticos de quelação, entre outros (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984; RAHIMZADEH *et al.*, 2017)

2.8 Intoxicação e importância dos metais

Praticamente todos os metais apresentam certo grau de toxicidade, mas em diferentes quantidades, porém, alguns que são de especial interesse por suas concentrações no meio ambiente, como Pb, As e tálio (Tl), onde às vezes são usados em intoxicações criminais. No caso dos metais tóxicos, estas são as toxinas mais antigas produzidas pela crosta terrestre (WILLIAMS *et al.*, 2000; IBRAHIM *et al.*, 2006).

Uma intoxicação por metais tóxicos como Pb, As, Cd ou compostos que contenham esses elementos pode provocar sérios danos à saúde que podem até levar à morte. Os metais tóxicos podem modificar as estruturas das células, as enzimas e substituir cofatores metálicos para a atividade enzimática. A intoxicação pode surgir de uma variedade de situações, incluindo terapêutica, ambiental, industrial, acidental ou intencional. As exposições a metais tóxicos podem ocorrer em níveis baixos como

contato com pinturas, baterias, água, alimentação, maquiagem, entre outros (BALDWINE e MARSHALL, 1999; MOREIRA e MOREIRA, 2004; IBRAHIM *et al.*, 2006; HASAN *et al.*, 2007; VIRGA *et al.*, 2007; FERREIRA, 2009; SCHIFER *et al.*, 2013).

Os elementos Zn, Cr, Cu, Mg e Sr são encontrados na natureza e são considerados essenciais para todos os organismos vivos, muitos desses elementos são usados em medicamentos para tratar deficiências (PRASAD, 2008; BHOWMIK *et al.*, 2010), para diabetes (SONG *et al.*, 2006; MASOOD *et al.*, 2009), para o tratamento da osteoporoses (MCCASLIN e JANES, 1959; REGINSTER *et al.*, 2003), suplementação e nutriente (ANDERSON, 2003; FALCÃO, 2016), angiogênese (GHOSH *et al.*, 2015; XIE e KANG, 2009), mas é importante saber que o excesso ou carência desses elementos pode provocar danos severos ao metabolismo. A sua eliminação pode demorar entre semanas e anos e vai depender do local onde se encontra no organismo e o tipo de metal alojado, por exemplo se está no sangue, órgãos parenquimatosos, ossos, pele ou músculo (MOREIRA e MOREIRA, 2004; VIRGA *et al.*, 2007; FERREIRA, 2009; SCHIFER *et al.*, 2013).

2.9 Métodos de decomposição de amostras

Existem diferentes métodos de decomposição de amostra, que envolvem incineração, aquecimento em blocos digestores, placas de aquecimento ou por radiação micro-ondas, entre outros, para a posterior determinação de elementos (ARRUDA e SANTELLI, 1997; FLORES *et al.*, 2004; VOLPE *et al.*, 2012). A maioria dos métodos de decomposição tendem a obter os analitos em solução, possibilitando homogeneidade, manipulação e análises da amostra (ARRUDA e SANTELLI, 1997; SANI *et al.*, 2016). Vale salientar que o método escolhido dependerá da natureza da amostra, reagentes, analitos, precisão, exatidão, quantidade de amostra, técnica escolhida, entre outros (ARRUDA e SANTELLI, 1997; FLORES, E *et al.*, 2007; GONZALEZ *et al.*, 2009).

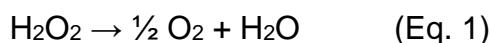
A decomposição por via úmida consiste em decompor compostos orgânicos e inorgânicos em seus elementos constituintes mediante minerais de caráter oxidante e aquecimento, destruindo a matriz para liberação dos analitos. Os minerais oxidantes utilizados, normalmente são concentrados, podendo ser utilizados apenas um ácido ou mistura de dois ou mais ácidos (BARRETT *et al.*, 1978; DE ARAÚJO, 2003; MATUSIEWICZ, 2003; DE SOUSA *et al.*, 2015; KRUG e ROCHA, 2019).

Equipamentos como bloco digestor, chapa de aquecimentos ou forno de micro-ondas são empregados para a digestão úmida. Este tipo de digestão é comumente realizado em qualquer tipo de recipientes, geralmente em vidro ou PTFE (béquer, frasco cônico, entre outros) com ou sem um condensador de refluxo (DE ARAÚJO, 2003; DE SOUSA *et al.*, 2015; KRUG e ROCHA, 2019).

Além disso, para a digestão úmida são usados ácidos que atuam na decomposição da fração orgânica da matriz da amostra, o poder de oxidação dependerá do ácido empregado. Os ácidos mais usados são ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido perclórico e ácido fluorídrico.

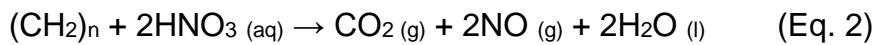
O ácido nítrico é o reagente oxidante mais usados para os processos de decomposição da matéria orgânica, pelo fato de não apresentar interferências nos digeridos para a determinação de elementos e além disso, pode ser obtido comercialmente com uma adequada pureza para as digestões (MATUSIEWICZ, 2003). Existem também, misturas de ácidos como $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ e HNO_3/HCl que favorecem a decomposição, melhorando a eficiência do processo, graças às suas características dielétricas que ajudam na corrente de convecção térmica destruindo os filmes superficiais das amostras e dessa maneira contribui com a sua dissolução.

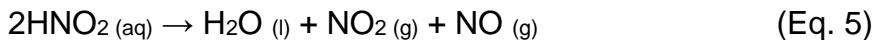
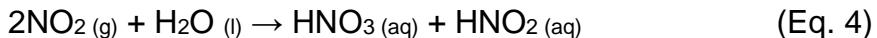
O emprego de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nas decomposições de amostras apresenta grande vantagem. O H_2O_2 é um forte agente oxidante e uma importante fonte de oxigênio, o qual que se forma após a decomposição, produzindo água e oxigênio, de acordo a Equação 1 (FIGUEIREDO *et al.*, 2011).



A geração de radicais hidroxila a partir do H_2O_2 , promove a decomposição da matéria orgânica. Os radicais HO^\cdot atacam a matéria orgânica que se encontra na amostra, degradando-a, para finalmente convertê-la em CO_2 (KRUG e ROCHA, 2019).

O emprego de H_2O_2 leva a regeneração ácida e ajuda a melhorar as condições de oxidação da matriz. As reações que explicam a regeneração de HNO_3 são mostradas abaixo:





Estas reações são dependentes do oxigênio gasoso presente no interior do frasco de reação ou no ar atmosférico. Na primeira reação (Equação 2) se dá a geração do NO(g), pela matéria orgânica presente na amostra susceptível à oxidação. Este reage com o oxigênio gasoso presente no meio, para promover a formação do NO₂ (Equação 3). Após a oxidação do NO, o NO₂ formado interage com as moléculas de água para formar HNO₃ e HNO₂ (Equação 4). Finalmente o HNO₂ é decomposto em NO₂ e NO gasosos (Equação 5). Mas o HNO₃ é o encarregado de iniciar um novo ciclo de oxidação da matéria orgânica de acordo com a Equação 2 (KRUG e ROCHA, 2019).

A reação de decomposição pode ocorrer em frascos abertos ou fechados. A principal vantagem do uso de frascos abertos é a aplicação a todos os tipos de amostras, com exceção de amostras que possuem compostos refratários (DE SOUSA *et al.*, 2015). Mas dentro das desvantagens de esta metodologia é que favorece a perda de analitos por volatilização. Quando são utilizados frascos fechados, o aumento da temperatura e pressão dentro do recipiente é mais eficiente o processo de decomposição. O emprego de ácido e a temperatura elevada, podem oxidar completamente a maioria dos compostos orgânicos presentes na amostra, sendo a solução ácida quem solubiliza os analitos (ARRUDA e SANTELLI, 1997; TWYMAN, 2005; DE SOUSA *et al.*, 2015).

A decomposição por via seca é provavelmente o mais simples de todos os métodos de decomposição e corresponde à fusão e à combustão. A fusão é a decomposição de materiais inorgânicos, que ocorre em altas temperaturas e pressão ambiente, já a combustão é a decomposição de materiais orgânicos, onde a queima da amostra é realizada por oxigênio presente no ar que atua como agente oxidante. Ambas ocorrem mediante o uso de um forno tipo mufla (DE ARAÚJO, 2003; OLIVEIRA, 2003, DE SOUSA *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2018).

A decomposição por via seca apresenta desvantagens como longa espera para queimar alguns materiais (varia entre 5 a 8 horas); alto gasto energético; dificuldade na dissolução de alguns materiais incinerados; possibilidade de contaminação e perdas de analitos devido à volatilização. Por outro lado, uma grande vantagem desta técnica é a facilidade de usar grandes volumes e massas de amostras, que ao serem incinerados

podem ser dissolvidos em um pequeno volume de ácido, proporcionando a pré-concentração. Isso faz com que seja mais fácil com que a concentração do analito esteja acima do limite de detecção da técnica analítica empregada. Outra é a simplicidade da decomposição de amostras complicadas, resultando em soluções com mínimo teor de carbono residual (GOUVEIA, S. *et al.*, 2000; BARIN, J. S., *et al* 2007; CHEN, L. *et al.*, 2008; OLIVEIRA, 2018).

Seifollah e Temelli fizeram um estudo comparativo usando um forno tipo mufla e um forno micro-ondas para o preparo de amostras de sucos cítricos usando ácido nítrico concentrado e água regia. Os resultados demonstraram que a digestão por radiação micro-ondas em frasco fechado foi uma maneira segura, simples, rápida e precisa de alcançar a extração mineral das amostras de suco cítrico (SEIFOLLAH e TEMELLI, 1987).

Hailing e Pierre avaliaram o processo de incineração a seco em forno mufla de resistência e forno micro-ondas para a análise de amostras de tecido vegetal. A comparação da eficácia da incineração entre as duas técnicas foi feita em seis amostras diferentes de tecido vegetal para a determinação de micro e macronutrientes por ICP OES. Os resultados mostraram que a técnica de incineração por micro-ondas pode acelerar significativamente a análise (HAILIN e PIERRE, 2008).

Em 2011, Yousefi e colaboradores, avaliaram a concentração do suco de romã por aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas em diferentes pressões operacionais, e os seus efeitos sobre a taxa de evaporação e atributos de qualidade do suco concentrado. Foram investigadas alterações na cor, teor de antocianina e capacidade antioxidante durante os processos de concentração. Os resultados mostraram que a degradação da cor, as antocianinas e a atividade antioxidante foram mais significativas no aquecimento convencional em comparação com o método de aquecimento por radiação micro-ondas e as taxas de degradação aumentavam com o aumento da pressão do processo (YOUSEFI *et al.*, 2011).

Elke avaliou o método EPA 3050B aquecido por radiação micro-ondas para a lixiviação de elementos (cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel e zinco) de importância ambiental. Foi testado e comparado ao método 3050B EPA aquecido por placa de aquecimento convencional. Os resultados mostraram a eficiência do método de

preparação de amostra por radiação micro-ondas, foram discutidos para a lixiviação de três materiais de referência padrão NIST:2704, 2710 e 2711. O estudo demonstrou que o aquecimento por micro-ondas resulta em maior controle de reação e leva a uma maior precisão em comparação com as fontes de aquecimento convencionais (ELKE, 1996).

De acordo com as considerações anteriores, a maioria dos procedimentos, mesmo sendo eficientes para a decomposição da amostra, envolvem métodos complexos e uso de ácidos com altas concentrações, estas metodologias além de aumentar o risco de contaminação podem provocar a perda de analitos por volatilização. A análise direta para amostras líquidas, onde se realiza apenas a diluição, segundo Oliveira e colaboradores (2018), é um método simples que reduz significativamente o tempo de pré-tratamento, além de contribuir com os princípios da química verde. É de fácil manipulação e grande eficiência, com menor risco de contaminação das amostras, menor quantidade de resíduos, menor periculosidade pelo fato de não precisar de reagentes tóxicos ou corrosivos, não precisa de aquecimento evitando a volatilização de analitos e permitindo maior precisão na determinação dos elementos (ARRUDA, 1997; SALVADOR *et al.*, 2000; ARMENTA *et al.*, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2018; KRUG e ROCHA, 2019). Um aspecto a ter em conta, é a quantidade de massa usada para as análises (relação m/v), pois pequenas massas podem favorecer o processo de determinação, mas também podem produzir elevados coeficientes de variação quando não existe homogeneidade na amostra (KRUG e ROCHA, 2019).

Em outro estudo, foram determinados o Zn e Mn em amostras de chocolate em pó, através do método espectrométrico de absorção atômica com chama de amostragem de polpa proposto, estudando as vantagens da amostragem em suspensão para análise direta sem a necessidade do uso de digestão da amostra, onde foi possível reduzir o tempo de análise e trabalho operacional, bem como a redução dos riscos de contaminação e perdas, os resultados foram comparados com os resultados obtidos após digestão das amostras e determinação usando FS-FAAS demonstrando que não existe diferença significativa (SILVA *et al.*, 2006).

Cabe salientar que um parâmetro muito importante para avaliar a eficiência dos resultados das digestões, é o teor de carbono residual (RCC, *Residual Carbon Content*). A quantidade de carbono presente nas amostras altera os sinais de alguns elementos, porém, para elementos como P, Zn e I não está reportado nenhum incremento dos sinais

(GOUVEIA *et al.*, 2001; GRINDLAY *et al.*, 2013). O aspecto das soluções após a digestão não é um indicador 100 % confiável, pois embora a solução tenha uma aparência límpida, indicativo que a oxidação das amostras foi elevada, podem ter compostos orgânicos altamente estáveis resistentes à oxidação presentes nas amostras ou formados após a decomposição. Por isso, se faz necessário usar o RCC para avaliar a eficiência do processo, que corresponde à fração de carbono orgânico que permaneceu na amostra após a digestão empregada. Destaca-se que, mesmo que as técnicas espectroanalíticas não sejam afetadas pelo teor de carbono residual, o desempenho desta técnica poderia ser limitado, pois a presença de carbono no plasma é uma fonte de interferências espectrais e não espectrais (GOUVEIA *et al.*, 2001; GRINDLAY *et al.*, 2013; KRUG e ROCHA, 2019).

Portanto, para determinar o RCC, relaciona-se o teor de carbono que se encontra solúvel no digerido (C_R), em relação à quantidade de carbono que havia originalmente (C_O) na amostra, Equação 6. Logo, quanto menor o teor de carbono residual, maior eficiência do método, portanto, melhor oxidação (KRACHLER *et al.*, 1996; GOUVEIA *et al.*, 2001; KRUG e ROCHA, 2019).

$$\%RCC = \frac{(Massa remanescente após digestão, C_R)}{(Massa de carbono original da amostra, C_O)} * 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Os ácidos estão frequentemente presentes nas soluções, porque são usados para digestão de sólidos, pré-tratamentos e armazenamento, conservação das amostras e estabilização dos analitos. No entanto, quando a intenção é estar em conformidade com os preceitos da química verde faz-se necessário o uso de ácidos diluídos que não geram muitos resíduos após a digestão. Todolí e Mermet destacaram a importância do uso de ácidos nas decomposições de amostras, explicaram o efeito dos ácidos na espectrometria atômica e estudaram as metodologias sugeridas na literatura para minimizar as interferências dos ácidos (TODOLÍ e MERMET, 1999; MAHAN, 1987).

As elevadas concentrações de ácidos presentes nas amostras digeridas podem comprometer o desempenho do equipamento usado na quantificação (TODOLÍ e MERMET, 1999). A acidez residual da amostra digerida deve ser inferior a 10% (KRUG e ROCHA, 2019). Por consequência, para avaliar o teor de acidez final (mol/L) presente nos digeridos, realiza-se uma titulação ácido-base utilizando solução de NaOH como titulante, Equação 7



Após a diluição feita à amostra, o fator de diluição (f) deve ser incluído no cálculo da molaridade final. O valor de f relaciona o volume total do digerido ($V(t)$) e o volume da alíquota tomada da amostra durante a titulação ($V(a)$). Para isso, é necessário usar a Equação 8.

$$f = \frac{V(t)}{V(a)} \quad (\text{Eq. 8})$$

Após obter o valor do fator de diluição, é possível determinar a concentração ($M_{(\text{digerido})}$, em mol/L) dos digeridos seguindo a Equação 9:

$$M_{(\text{digerido})} = f * M(NaOH) * V(NaOH) \quad (\text{Eq. 9})$$

$M_{(\text{digerido})}$ corresponde à concentração de acidez presente na amostra, f o fator de diluição obtido na titulação, $V_{(NaOH)}$ é a quantidade de hidróxido de sódio gasto durante a titulação de cada amostra e $M_{(NaOH)}$, a concentração da solução titulante.

2.9.1 Digestão assistida por radiação micro-ondas

A energia gerada pelo micro-ondas é a radiação eletromagnética não ionizante, o que significa que não possui a energia necessária para romper as ligações das moléculas (KRUG e ROCHA, 2019). A radiação eletromagnética se propaga no espaço apresentando velocidade constante no vácuo ($2,997 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e tem frequências na faixa de 300 MHz a 300 GHz. Este tipo de radiação causa movimento molecular por migração de íons e por rotação de espécies dipolares, e embora não cause mudanças na estrutura molecular como já mencionado, facilita que o processo atinja altas temperaturas em frascos fechados (SODRÉ *et al.*, 2004; TEIXEIRA, 2011; LEONEL, 2015; MORAES *et al.*, 2016; KRUG e ROCHA, 2019; DOS SANTOS, 2021). Esta é considerada uma vantagem sobre o aquecimento condutivo, como os frascos usados são transparentes à radiação, a solução é diretamente aquecida.

A radiação micro-ondas é a estratégia de preparação de amostras mais usada atualmente, pois proporciona uma digestão rápida, segura e eficiente da amostra em

comparação com o aquecimento convencional, por ser um sistema fechado (BIZZI *et al.*, 2011; BOMFIM, 2012; PEREIRA *et al.*, 2019).

A radiação micro-ondas também pode ser aplicada na digestão com micro-ondas focalizada em recipientes abertos. Segundo estudos, eles aumentam significativamente a eficiência da digestão ácida e supera muitas limitações que apresenta o micro-ondas em vaso fechado (BIZZI *et al.*, 2011).

Os fornos micro-ondas têm sido amplamente utilizados em laboratórios para sinterização de misturas cerâmicas (MENEZES *et al.*, 2010; LEONEL, 2015), solos e sedimentos contendo óxidos, argila, silicatos e substâncias orgânicas (BETTINELLI *et al.*, 2000), determinação de umidade, incineração de materiais biológicos e geológicos (TAYLOR *et al.*, 2002). Também são usados em outras áreas da química, como síntese orgânica, síntese de compostos organometálicos, compostos inorgânicos, catálise, entre outros (KRUG e ROCHA, 2019).

2.9.2 Mufla

O procedimento envolve o aquecimento da amostra num forno tipo mufla na presença de ar a temperaturas entre 400 e 800 °C, dependendo da matriz, o que permite destruir a matéria orgânica ou inorgânica. Após a decomposição, o resíduo resultante é dissolvido em meio ácido e transferido a um balão volumétrico antes da análise. As vantagens desta técnica de decomposição são a determinação de elementos presentes em baixas concentrações, o que é possível graças à pré-concentração em pequenos volumes de ácido. Somente os métodos de incineração a seco permitem a digestão e a pré-concentração dos componentes minerais devido à grande diminuição do peso da amostra. Este tipo de decomposição é útil devido à decomposição completa da matéria orgânica, e assim é possível a decomposição de elevadas massas de amostra. No entanto, esta forma de decomposição também tem limitações que incidem na determinação como a susceptibilidade à contaminação, perdas de elementos voláteis, adsorção nas paredes do recipiente e alto tempo de execução (HOENIG, 2001; NOGUEIRA, 2003; KORN *et al.*, 2008; BIELEMANN *et al.*, 2017).

Este tipo de decomposição emprega cadinhos de porcelana, quartzo, platina e zircônia. Todos têm altos custos com a exceção dos cadinhos de porcelana, que podem

ser reutilizados, mas podem contaminar as amostras se não forem adequadamente limpos (HOENIG, 2001).

2.9.3 Aquecimento convencional

As digestões por aquecimento convencional podem ser realizadas usando equipamentos como banhos de aquecimento, banho termostáticos, placas de aquecimento e blocos digestores. O uso de ácidos concentrados e suas misturas favorecem a decomposição e oxidação da fração de interesse da matriz. (DE ARAÚJO, 2003; MATUSIEWICZ, 2003; DE ARAUJO, 2003; TWYMAN, 2005; DE SOUSA *et al.*, 2015). Uma das vantagens da decomposição por via úmida em sistema aberto é a viabilidade de uso de grandes quantidades de massa da amostra (WASILEWSKA, M. *et al.*, 2002).

2.9.4 Análise direta por ICP OES

Quando determinadas substâncias não são facilmente oxidadas são necessários procedimentos como: os métodos de fusão, aquecimento convencional e radiação micro-ondas. Além disso, a decomposição em sistemas abertos com auxílio de aquecimento, podem promover a perdas por volatilização dos analitos de interesse, levam a altos riscos de contaminação e os altos teores salinos da solução final pode apresentar problemas na nebulização das amostras durante a análise (KRUG e ROCHA, 2019).

Levando em consideração que existem procedimentos mais simples como diluição, emulsão e micro emulsão para o preparo de amostras, a análise direta surge como uma alternativa de fácil preparação, porém, é necessário fazer um estudo de tamanho de partícula antes de determinar os teores dos analitos, tendo em conta que a introdução de soluções em suspensão por nebulização em ICP OES é dependente do tamanho de partículas (SALVADOR *et al.*, 2000; KRUG e ROCHA, 2019).

De acordo com Silva e Nóbrega não existe um tamanho de partícula padrão e ideal para todas as amostras. O tamanho vai depender das características do sistema de introdução de amostra, do comportamento termoquímico das partículas e das propriedades do plasma (SILVA e NÓBREGA, 2002). Alguns autores afirmam que para garantir a homogeneidade da amostra na análise direta de sólidos, não existe uma regra geral de tamanho de partícula única, pelo contrário explicam que depende mais da

natureza da matriz. Tomando como exemplo as amostras de TiO₂, os autores observaram que o tamanho ideal de partícula era menor que 25 µm, no entanto para a determinação de amostras de rocha por espectrometria de absorção atômica, as melhores precisões foram observadas quando o tamanho de partícula variou de 0,3 a 25 µm (KRUG e ROCHA, 2019).

2.10 Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente - ICP OES

A ICP OES é uma técnica analítica poderosa com alta sensibilidade e poder de detecção relativamente livre de interferências. É usada para a determinação de macronutrientes, micronutrientes e oligoelementos em concentrações de analitos em nível de concentração de µg/L ou ainda mais baixas em diferentes matrizes, usando o plasma de argônio como fonte de excitação (BIZZI *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2019).

Um dos aspectos mais importantes do bom desempenho analítico do plasma é a introdução da amostra, estas podem ser introduzidas em forma gasosa, líquida e sólida. O processo mais comum é baseado em forma de aerossol líquido, por isso é necessário que as amostras estejam em solução para a análise. Após a injeção é produzido um aerossol da amostra, formando átomos excitados no plasma de argônio, que emitem radiação em comprimentos de onda de acordo com os elementos presentes (SALVADOR *et al.*, 2000; SKOOG *et al.*, 2009; NOVAES *et al.*, 2016; BIZZI *et al.*, 2017).

A amostra para ser introduzida no equipamento deve apresentar acidez residual baixa, inferior a 10%; todos os sólidos dissolvidos, devem ser inferiores a 0,1 % m/v; deve ser conhecido o teor de carbono orgânico dissolvido e os reagentes empregados devem estar livres de interferentes. Quando a amostra atende a estes requisitos, ela é convertida em um aerossol e transportada para o plasma onde ocorrem os processos de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização (BIZZI *et al.*, 2017).

Segundo Novaes e colaboradores, as amostras sólidas podem ser introduzidas no plasma através do sólido por um arco, uma faísca ou laser, para produzir um vapor que será transportado através de um gás inerte para o plasma (NOVAES *et al.*, 2016). Ao longo do processo, efeitos de matriz podem ocorrer e afetar a medida, devido a digestão da amostra (causa de contaminante da matriz). Outras das limitações encontradas nesta técnica são as interferências espectrais, que são causadas pela emissão de radiação no mesmo (ou muito próximo) comprimento de onda, algumas das

interferências causadas pelo carbono podem ser minimizadas usando uma célula de reação, por correção matemática ou pelo software do sistema ICP OES (TOŠIĆ *et al.*, 2015; BIZZI *et al.*, 2017).

Rezić e Steffan quantificaram o conteúdo dos elementos metálicos presentes em materiais têxteis por ICP OES. A quantidade total de metais presentes foi determinada após a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com ácido nítrico 7 mol/l. Os resultados demonstraram que a maioria dos elementos detectados estavam abaixo dos limites estabelecidos pelos Öko Tex (padrão para materiais que entram em contato direto com a pele). Portanto, os materiais têxteis não representam risco para a saúde dos consumidores (REZIĆ e STEFFAN, 2007).

Mikula e Puzio determinaram metais por ICP OES em materiais vegetais. Usaram 1,10-fenantrolina como agente complexante para a separação e pré-concentração de Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) e Pb(II) no carvão ativado. Os metais foram absorvidos por dois métodos: estático e dinâmico. As amostras de carvão ativado contaminadas pelos metais foram determinadas por ICP OES após a mineralização por meio de um forno de micro-ondas de alta pressão. O método proposto resultou na recuperação para Cd (100,8%), Co (97,2%), Cu (94,6%), Ni (99,6%) e Pb (100,0%) com valores de R.S.D. entre 1,2 e 3,2% (MIKULA e PUZIO, 2007).

Sneddon e Vincent fizeram uma revisão geral de ICP OES e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) comparando e aplicando essas duas técnicas para a determinação de metais em ostras. A maior limitação do ICP MS é o alto custo do equipamento e da manutenção. O método ICP OES fornece resultados com alta precisão e é relativamente fácil de operar. Após a comparação, os autores concluíram que a escolha mais adequada vai depender das necessidades dos analistas (SNEDDON e VINCENT, 2008).

As medidas por ICP OES podem ser realizadas usando a visão axial e/ou radial, quando as amostras têm matrizes complexas e uma ampla faixa de concentrações de analito. Este tipo de visualização dupla, combinando as configurações de visualização axial e radial, permite a otimização das condições do plasma de acordo com as concentrações da matriz e do analito. No entanto, a desvantagem deste sistema está associada ao rendimento de transferência de amostra potencialmente mais baixos

(DONATI *et al.*, 2017). Mesmo assim, esta técnica espectrométrica tem uma ampla aplicação para a quantificação tanto de metais tóxicos quanto de qualquer outro elemento, o que permite analisar praticamente todos os elementos da tabela periódica (TAGHIZADEH *et al.*, 2008; GALLEGOS *et al.*, 2012).

Froes e colaboradores usaram um planejamento fatorial 2^3 e um planejamento composto central (CCD, Central Composite Design) para otimizar as condições operacionais na determinação de metais como Al, Ba, Ca, Cd, Cr, K, Mg, Na, Ni, Pb, Sn e Zn em amostras de refrigerantes por ICP OES. Avaliaram a precisão por um estudo de recuperação onde os resultados variam entre 80 e 100%. Além disso, fizeram um estudo de análise exploratória, usando um modelo com 4 PCs que explicava 99,8% da variância total (FROES *et al.*, 2008).

No estudo de avaliação de risco, Ayub e colaboradores determinaram a presença de Al, As, Cd, Hg, Pb e Sn em amostras de sucos de frutas por ICP OES. Além disso, avaliaram o risco probabilístico (cancerígeno e não cancerígeno) por modelos, incluindo quociente de risco-alvo (THQ) em risco de câncer (CR) no modelo de simulação de Monte Carlo (MCS). Embora a concentração média de metais tóxicos nos sucos de frutas e sucos enlatados tenha sido inferior ao limite padrão, o MSC indicou que adultos e crianças estão em riscos não cancerígenos consideráveis devido a Al e Sn ($THQ > 1$) e cancerígenos devido ao As ($CR > 1 \times 10^{-6}$) em sucos de frutas e frutas em lata (FATHABAD *et al.*, 2018).

Sulaiman e colaboradores determinaram as concentrações de nove elementos Cd, Co, Cu, Fe, K, Na, Ni, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica em quatorze tipos de ervas médicas. Os resultados indicaram que os elementos Na e K registraram altas concentrações, enquanto o elemento Co registrou baixa concentração em todas as amostras de ervas (SULAIMAN *et al.*, 2017).

Em 2017, Iwegbue e colaboradores, realizaram um estudo para determinar metais em amostras de sabonetes medicinais, hidratantes e clareadores de pele e géis de banho. Para a decomposição das amostras foi usada uma mistura de ácido nítrico, ácido perclórico e ácido clorídrico. A determinação foi feita por espectrometria de absorção atômica. Os resultados indicaram que o teor de metais não representa riscos significativos para os usuários dessas marcas de sabonetes, exceto quanto ao teor de Co (IWEGBUE *et al.*, 2017).

Em um estudo feito comparando os sabonetes nigerianos indígenas com os sabonetes convencionais, Oyekunle e colaboradores estudaram as propriedades físico-químicas, avaliaram as margens de segurança e o índice de risco associados e a presença de metais traço (Cd, Hg, Pb e Zn) usando a espectrometria de absorção atômica. Os resultados fornecidos revelaram que as propriedades físico-químicas mais discrepantes foram encontradas nos sabonetes convencionais, e que o Hg era o elemento com maior concentração tanto nos sabonetes convencionais quanto nos sabonetes fabricados localmente. De acordo com o estudo, o uso prolongado destes sabonetes é prejudicial para a saúde (OYEKUNLE *et al.*, 2021).

Rehan e colaboradores, determinaram Cr, Ni e Zn em sabonetes baseados em Neem e folhas de Neem, usando espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS). Os resultados indicaram que os teores de Cr e Ni, excederam os limites permitidos e os valores obtidos foram consistentes quando comparados com os resultados por ICP OES (REHAN *et al.*, 2021).

3 OBJETIVOS

Objetivo geral

Avaliar os métodos de decomposição de amostras de sabonetes comerciais e posteriormente determinar a concentração de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn por ICP OES.

Objetivos específicos

- Avaliar diferentes estratégias de preparo de amostras de sabonetes (em barra/sólido e líquido) e sabão em pó: placas de aquecimento, forno tipo mufla e radiação micro-ondas e a análise direta, onde as amostras somente foram diluídas;
- Avaliar os procedimentos de decomposição: concentração de ácido nítrico e presença ou ausência de peróxido de hidrogênio dos métodos de decomposição de amostras;
- Avaliar as melhores condições para decompor os sabonetes comerciais e sabão em pó a partir da determinação do teor de carbono e acidez residual;
- Empregar ICP OES para a determinação das concentrações de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn nas amostras de sabonetes comerciais e de sabão em pó.
- Avaliar precisão do método de decomposição proposto.

4 METODOLOGÍA

4.1 Materiais e reagentes

Todas as soluções usadas foram preparadas com água destilada purificada obtida de um destilador (marca Quimis, tipo Pilsen-Q341).

A solução estoque de 5000 mg/L de carbono (equivalente a 5% de carbono) foi preparada usando a D-glicose anidra (Dextrose) ($C_6H_{12}O_6$, marca Synth, São Paulo, Brasil). As soluções padrão nas concentrações de 10; 25; 50; 100; 250; 500; 750; 1000; 2000; 3000; 4000 mg/L de carbono foram preparadas a partir de adequada diluição da solução estoque.

A partir do padrão multielementar de 1000 mg/L (marca Inorganic Ventures, USA) foram preparadas as soluções padrões de concentrações 0,01; 0,1; 0,3; 0,50; 0,8; 1,1; 2,0; 4,0; 8,00 mg/L para determinação de cada elemento Cd, Mg, Pb e Sr. Para a determinação de Zn foi preparada uma curva analítica nas concentrações 0,01; 0,1; 0,3; 0,50; 0,8; 1,1; 2,0; 4,0; 8,00 mg/L a partir da solução padrão mono elementar de Zn de concentração 1000 ± 4 mg/L (Fluka Analytical).

Para os procedimentos de decomposição das amostras de sabonetes foram usados os seguintes reagentes: HNO_3 P.A. 68-70% (Alphatec, São Paulo) e H_2O_2 (Anidrol).

Todas as medições de massas foram feitas em uma balança analítica modelo AB204-S (marca Mettler Toledo, Switzerland) com precisão de 0,001 g.

Funil de vidro e papel filtro de papel qualitativo 80g com espessura de 0,2 mm, com um poro maior de 40 μm foram usados para filtrar as amostras após o processo de decomposição por via úmida (método convencional) e decomposição por via seca (forno tipo mufla), para obter uma solução livre de cinzas e resíduos.

4.2 Limpeza de material

O processo de limpeza tanto para os frascos de armazenamento das amostras quanto do material usado na pesagem, decomposição e preparo de amostras foi realizado por imersão em solução de HNO_3 10 % (v/v), por no mínimo 24 horas. Após o

período de imersão no banho, foram lavados com água da torneira e em seguida com água destilada e colocados para secar a temperatura ambiente.

4.3 Equipamentos

4.3.1 Forno tipo Mufla

O forno tipo mufla (marca FDG 3P-S model 3000), foi usado para a decomposição das oito amostras de sabonetes e a amostra de sabão. Para conseguir as condições ótimas para a incineração das amostras, foi usado o seguinte programa:

Etapa aquecimento: 30 minutos a 90 °C;

Etapa de decomposição: 60 minutos a 500 °C.

Posteriormente, as cinzas foram solubilizadas com 2 mL de HNO₃ nas três concentrações avaliadas (1, 2 e 5 mol/L) e 5 mL de água (ou 2 mL de H₂O₂). Após a filtração, as soluções foram transferidas para um balão volumétrico de 25 mL e avolumadas com água. As condições foram selecionadas de acordo com o procedimento desenvolvido por Salvador *et al.* (2000).

4.3.2 Placa de aquecimento

Para a decomposição em meio ácido pelo método convencional em sistema aberto, foi usada uma placa de aquecimento (marca Fisatom). Os procedimentos de aquecimento para todas as amostras foram de 80 °C por 1 hora. A temperatura foi medida com um termômetro externo para verificar a temperatura da solução quando em contato com a placa de aquecimento. As condições foram selecionadas e adaptadas de acordo com o procedimento desenvolvido por Bielemann e colaboradores (2017).

4.3.3 Forno de Micro-ondas

A digestão das amostras foi realizada em um forno de micro-ondas (marca Milestone, modelo Start D, Sorisole, Itália) com cavidade para 10 frascos de Teflon®, nos quais o volume indicado para o uso é de 8 a 12 mL. A potência máxima de trabalho é 1200 W e o forno está equipado com um sensor de temperatura.

Para conseguir as condições ótimas para decomposição das amostras com radiação micro-ondas foi testada a potência, mantendo o tempo e a temperatura fixos. As condições foram selecionadas com base na metodologia proposta pelo manual

oferecido pela Milestone Application Note HPR-CH-12, que recomenda: 0,5 g amostra, 6 mL de HNO₃ 65%, 1 mL H₂O, 2 mL H₂SO₄ 96% com uma temperatura máxima de decomposição de 200 °C usando a potência máxima para decomposição de sabões.

Porém, após o teste verificou-se que não é necessário usar a máxima potência para atingir a temperatura necessária. As condições empregadas neste trabalho para a decomposição são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1- Programa de aquecimento das amostras de sabonetes usando radiação Micro-ondas.

| Etapa | Tempo (min) | Temperatura (°C) | Potência (W) |
|--------------|-------------|------------------|--------------|
| Aquecimento | 00:15:00 | 200 | 500 |
| Constante | 00:15:00 | 200 | 500 |
| Resfriamento | 00:20:00 | 0 | 0 |

Fonte: Adaptada da Note HPR-CH-12 (2022)

Também foi testado o sensor de temperatura para garantir que a temperatura estava de acordo com as condições estabelecidas. Para isso, foram submersos o sensor de temperatura do forno micro-ondas e um termômetro digital tipo espeto (marca Incoterm) em um Becker contendo 500 mL de água a temperatura ambiente. As temperaturas coincidiram em 26,5 °C. Em seguida, o Becker contendo a água foi levado para aquecimento por 15 minutos e foram inseridos novamente o sensor e o termômetro, comprovando que a temperatura da água era 52 °C tal como foi registrada pelos dois medidores de temperatura.

4.3.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma

O equipamento ICP OES (marca Perkin Elmer, modelo Optima 7000 DV, EUA) foi usado para a quantificação de C, Cd, Mg, Pb, Sr e Zn. O equipamento é composto de um sistema de detectores de estado sólido CCD; sistema ótico purgado com argônio; ótica Echelle, nebulizador concêntrico acoplado a uma câmara de nebulização tipo Scott e nebulizador de fluxo cruzado. O argônio é o gás utilizado, com pureza de 99,999%. Na Tabela 2 são mostrados os parâmetros instrumentais do equipamento.

Tabela 2- Parâmetros instrumentais do ICP OES.

| Parâmetros | |
|---------------------------------------|---------------|
| Potência RF (kW) | 1,3 |
| Vazão do gás de nebulização (L/min) | 0,8 |
| Vazão do gás auxiliar (L/min) | 0,2 |
| Vazão do gás do plasma (L/min) | 15 |
| Taxa de aspiração da amostra (mL/min) | 1,0 |
| Replicatas | 3 |
| Nebulizador | Fluxo cruzado |
| Câmara de nebulização | Scott |
| Vista observação do plasma | Axial |
| | C - 193,030 |
| | Cd - 228,802 |
| Elemento e comprimento de onda (nm) | Mg - 285,213 |
| | Pb - 220,353 |
| | Sr - 407,771 |
| | Zn - 206,200 |

Fonte: A autora (2022)

Os comprimentos de onda foram escolhidos para cada analito analisando-se as linhas livres de interferentes espectrais para cada elemento em estudo, todas as medidas foram feitas em triplicata.

4.4 Aquisição e pré-tratamento das amostras

As amostras de sabonetes e sabão comerciais foram obtidas em supermercados e farmácias na região metropolitana de Recife, Pernambuco. Foram adquiridas nove (8) amostras de sabonetes (quatro sabonetes líquidos e quatro sabonetes sólidos) e uma amostra de sabão (em pó):

Como já mencionado, foram comparadas às metodologias baseadas na decomposição das amostras de sabonete por via úmida e via seca usando-se micro-ondas, aquecimento convencional e forno tipo mufla. Além disso, foi avaliada a análise direta para as amostras de sabonete líquido. As amostras foram codificadas pela letra J e numeradas de 1 a 9 como mostra a Tabela 3.

Tabela 3- Tipos de amostras de sabonetes usados na decomposição.

| Nº | | AMOSTRAS | TIPO DE SABONETE |
|----|----|--------------------------------------|------------------|
| 1 | J1 | Limpeza multiusos | Em pó |
| 2 | J2 | Limpeza profunda em rosto | Líquido |
| 3 | J3 | Pele seca | Sólido |
| 4 | J4 | Pele mista do rosto com imperfeições | Sólido |
| 5 | J5 | Cuidado das mãos | Líquido |
| 6 | J6 | Maciez e hidratação | Líquido |
| 7 | J7 | Vegetal de glicerina | Sólido |
| 8 | J8 | Antibacteriano | Sólido |
| 9 | J9 | Todo tipo de pele | Líquido |

*J1 corresponde a uma amostra de sabão.

Fonte: A autora (2022)

Os testes preliminares para avaliar as melhores condições de decomposição das amostras de sabonetes foram feitos, em triplicata, com a amostra J4. Esta amostra foi escolhida pois fisicamente apresentava ser a amostra mais difícil de digerir, sendo um sabonete sólido, muito mais grosso e com mais dificuldade em dissolver, e assim, se a condição estabelecida fosse suficiente para digerir esta amostra certamente teria sucesso com as demais amostras.

Foi feita a escolha de reagentes, das concentrações dos mesmos e estabelecido o programa de aquecimento. A avaliação visual dos digeridos foi o primeiro parâmetro para avaliar a eficiência da digestão das amostras. Selecionou-se assim, a condição que fisicamente apresentou solução final mais límpida e visualmente, livre de sólidos, cinzas e coloração amarelada. Os testes de decomposição são descritos a seguir.

4.4.1 Via úmida

4.4.1.1 Decomposição de amostras de sabonete por radiação de micro-ondas

0,5 g sabonete, 8 mL HNO₃, diferentes concentrações, mol/L (1, 2 e 5) + 2 mL H₂O (ou 2 mL H₂O₂)

Adicionar em frascos de Teflon®

Fechar os frascos, introduzir no micro-ondas e realizar o programa de decomposição

Transferir para balões volumétricos de 25 mL e avolumar com água.

Como foi mencionado anteriormente (Item 4.3.3), foi feita uma modificação da nota técnica para a digestão de sabonetes. No procedimento indicado pela Milestone, sugere-se uma potência de 1200 W para o modelo Start, mas observou-se que era possível empregar uma potência menor (500 W). O procedimento original, indica o uso de H₂SO₄ para a digestão, o qual foi substituído por água na metodologia 1 e por H₂O₂ (30 % v/v) na metodologia 2, para assim evitar o uso de ácidos altamente corrosivos, que possam aumentar a formação de resíduos, além de contribuir com os princípios da química verde.

4.4.1.2 Decomposição de amostras de sabonete por aquecimento convencional

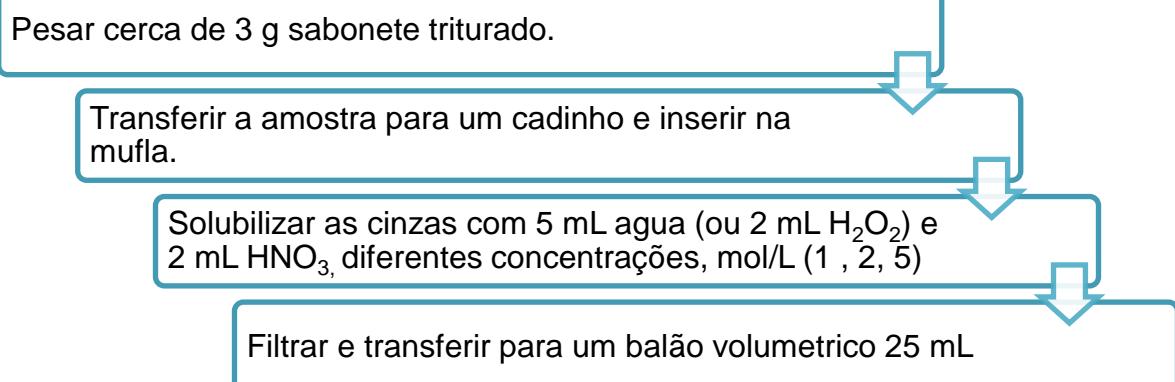
Aproximadamente 0,5 g sabonete, 20 mL HNO₃, diferentes concentrações, mol/L (1, 2 e 5) + 2 mL H₂O (ou 2 mL H₂O₂).

Adicionar o frasco aberto na placa de aquecimento.
Aquecimento a 80 °C por 1 h.

Finalizadas as etapas de aquecimento e resfriamento.
Transferir para balões volumétricos de 25 mL e completar o volume com água.

4.4.2 Via seca

4.4.2.1 Decomposição de amostras de sabonete por via seca usando forno tipo mufla



4.4.3 Análises Direta e medição do tamanho de partícula através do espalhamento dinâmico de luz (DLS)

As amostras de sabonete líquido J2, J5, J6 e J9 foram analisadas após diluição, que é o procedimento que denominamos como análise direta. Foram usados 0,5 g de cada amostra e 5 mL de HNO₃ em três diferentes concentrações (1, 2 e 5 mol/L) de HNO₃.

A medida de tamanho de partícula por DLS foi realizada na amostra J2 nas 3 concentrações avaliadas de ácido nítrico. A metodologia foi baseada no trabalho de Oliveira e colaboradores (OLIVEIRA *et al.*, 2018). A amostra J2 foi submetida a um banho ultrassônico (Elmasonic Easy 20 H) durante 20 minutos, antes da medida, para a homogeneização das amostras. A distribuição do tamanho de partícula foi determinada pelo equipamento Zetasizer Nano ZS90 (modelo ZEN3690). Todos os experimentos foram feitos em triplicatas.

4.5 Avaliação das condições empregadas no preparo das amostras

Com a finalidade de escolher o melhor método e condições de digestão, foram realizadas duas metodologias em três métodos diferentes, porém, em todos os casos foram testados os parâmetros: concentração do ácido nítrico, em mol/L (1, 2 e 5), adição e ausência de H₂O₂, temperatura (80 °C, 200 °C e 500 °C), tempo de execução do método (15 e 60 min) e volume de ácido nítrico (2, 8 e 20 mL). Os volumes de reagentes, concentração de ácido nítrico, temperatura e tempos usados nos diferentes métodos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4- Condições empregadas na decomposição das amostras de sabonetes nos diferentes métodos usados.

| Ensaio | T (°C) | HNO ₃ (mol/L) | HNO ₃ + H ₂ O (mL) | Tempo (min) |
|--------|------------------|--------------------------|--|-------------|
| 1 | | 1 | 2 + 5 | 60 |
| 2 | 500* | 2 | 2 + 5 | 60 |
| 3 | | 5 | 2 + 5 | 60 |
| 4 | | 1 | 20 + 2 | 60 |
| 5 | 80** | 2 | 20 + 2 | 60 |
| 6 | | 5 | 20 + 2 | 60 |
| 7 | | 1 | 8 + 2 | 15 |
| 8 | 200 ⁺ | 2 | 8 + 2 | 15 |
| 9 | | 5 | 8 + 2 | 15 |

*Para o caso da decomposição por via seca (mufla) o tempo total de execução foi 90 minutos, incluindo o tempo de aquecimento e o tempo de incineração. **No caso do aquecimento convencional, o tempo de aquecimento até atingir os 80 °C virou entre 10 e 15 minutos. ⁺O tempo total usado para a decomposição por radiação micro-ondas foi de 50 minutos, incluindo aquecimento, digestão e resfriamento.

Fonte: A autora (2022)

Primeiramente, o teste de decomposição foi aplicado para a amostra J4. Após estabelecer as melhores condições, todas as amostras foram digeridas, totalizando a digestão de 9 amostras. As amostras foram digeridas em triplicata e para cada condição de digestão foi preparado um branco de reagentes.

Logo, foram realizados testes com a adição de 2 mL de H₂O₂ (30 % v/v) em todos os ensaios como está descrito na Tabela 5.

Tabela 5- Condições empregadas na decomposição das amostras de sabonetes nos diferentes métodos usados com adição de H₂O₂ (30 % v/v).

| Ensaio | T (ºC) | HNO ₃ (mol/L) | HNO ₃ + H ₂ O ₂ (mL) | Tempo (min) |
|--------|--------|--------------------------|---|-------------|
| 1 | 500 | 1 | 2 + 5 | 60 |
| 2 | | 2 | 2 + 5 | 60 |
| 3 | | 5 | 2 + 5 | 60 |
| 4 | 80 | 1 | 20 + 2 | 60 |
| 5 | | 2 | 20 + 2 | 60 |
| 6 | | 5 | 20 + 2 | 60 |
| 7 | 200 | 1 | 8 + 2 | 15 |
| 8 | | 2 | 8 + 2 | 15 |
| 9 | | 5 | 8 + 2 | 15 |

Fonte: A autora (2022)

Para as amostras em que os digeridos apresentaram resíduos sólidos, estas foram filtradas com um papel qualitativo para obter só o sobrenadante. Todas as soluções, após a digestão foram avolumadas com água destilada, transferidas para tubos Falcon graduados, e armazenadas na geladeira a uma temperatura próxima de 4 ºC.

4.6 Limite de quantificação (LQ) e detecção (LD)

O limite de detecção (LD) representa a menor quantidade de analito detectada pelo equipamento, mas não quantificada. Já o limite de quantificação (LQ) representa a menor quantidade do analito que pode ser quantificada e como consequência disso, as medidas podem ser determinadas com a exatidão e a precisão exigidas no processo. A melhor maneira para calcular o LD e LQ é usando o método baseado em parâmetros da curva analítica, como mostram as Equações 10 e 11 (RIBANI, 2004; QUINO *et al.*, 2007; SKOOG *et al.*, 2009).

$$LD = \frac{3,3 * S_B}{m} \quad (Eq. 10) \qquad LQ = \frac{10 * S_B}{m} \quad (Eq. 11)$$

Onde S_B é o desvio padrão de medidas do branco analítico (n=3) e, m é o coeficiente angular da equação da curva analítica de cada elemento (RIBANI, 2004; QUINO *et al.*, 2007; SKOOG *et al.*, 2009).

4.7 Avaliação da eficiência de digestão das amostras

4.7.1 Carbono orgânico dissolvido

O teor de carbono presente nas soluções obtidas pela decomposição por micro-ondas, aquecimento convencional e forno tipo mufla foi determinado por ICP OES, usando-se a linha de emissão do carbono de 193,030 nm e uma curva de calibração, na faixa de concentração de 10-4000 mg/L de carbono.

4.7.2 Acidez residual

Para a determinação de acidez residual das soluções obtidas após a decomposição das amostras de sabonetes, foram feitas titulações ácido-base dos digeridos para os procedimentos propostos. A titulação foi feita com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1020 mol/L e fenolftaleína 1,0 % (m/v) em etanol como indicador visual. Foram tomados 0,5 mL de cada amostra, diluída com 2 mL de água destilada, em cada um dos frascos, foram adicionadas duas gotas do indicador. O fator de diluição obtido foi 5 para todos os casos, de acordo com a Equação 8. Esta metodologia foi baseada na descrita por Guida e colaboradores, com adaptações nas quantidades usadas (GUIDA *et al.*, 2016).

4.8 Método de adição e recuperação

Como não havia material de referência certificado adequado para o tipo de amostras avaliadas, a exatidão do método foi avaliada utilizando amostras de sabonetes enriquecidos. Foram adicionados os analitos nas amostras em dois níveis diferentes de concentração: 1,0 mg/L e 6 mg/L para os analitos Cd, Mg, Pb e Zn. O processo de adição foi feito antes da digestão das amostras.

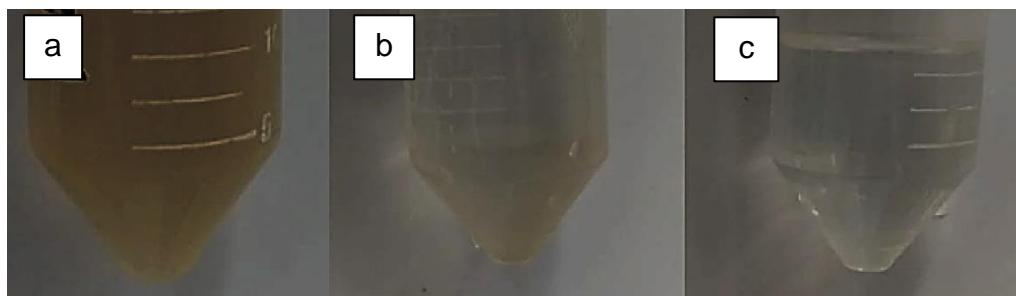
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Método de decomposição

5.1.1 Decomposição por via seca em forno tipo mufla

A decomposição da amostra de sabonete J4 em forno tipo mufla usando diferentes concentrações de HNO_3 resultou em digeridos com sólidos em suspensão e pouco transparentes após a filtração. A solução com HNO_3 1 mol/L, apresentou coloração marrom, ficando mais límpida as cinzas dissolvidas com HNO_3 5 mol/L, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3- Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via seca usando forno tipo mufla com diferentes concentrações, em mol/L, de HNO_3 . a) 1 b) 2 e c) 5.



Fonte: A autora (2022)

O teor de carbono orgânico dissolvido foi calculado subtraindo a concentração de carbono da amostra da concentração do branco. Os resultados de carbono e acidez são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6- Valores obtidos de carbono orgânico dissolvido e acidez residual na decomposição de amostra de sabonete por via seca usando forno tipo mufla a diferentes concentrações de HNO_3 .

| Amostra | Ensaio | HNO_3 (mol/L) | $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (mL) | Carbono (mg/L) | Acidez (mol/L) |
|---------|--------|---------------------------|---|-------------------|-------------------|
| J4 | 1 | 1 | | 3920 | 0,028 |
| | 2 | 2 | 2 + 5 | 3589 | 0,030 |
| | 3 | 5 | | 4111 | 0,080 |

Fonte: A autora (2022)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, nota-se altos valores de carbono orgânico dissolvido, cabe salientar que quanto menor carbono dissolvido na amostra haverá interferências menores durante a etapa de determinação. Um alto teor

de carbono, pode afetar a estabilidade do plasma, o transporte de amostra inviabilizando a determinação de baixas concentrações dos analitos e a exatidão dos resultados, além de envolver interferências que podem afetar as propriedades físicas do plasma e estimular a formação de íons poliatómicos interferentes na etapa de determinação dos metais (KRUSHEVSKA *et al.*, 1992; GOUVEIA *et al.*, 2001; WASILEWSKA *et al.*, 2002; LIENEMANN, *et al.*, 2007).

Para a acidez, pode-se observar que os valores obtidos na titulação para cada solução são muito pequenos e aumentou em pequenas proporções de acordo com o aumento da concentração do ácido. Os resultados de acidez residual estão de acordo com o que se esperava, visto que a acidez vai depender da quantidade de ácido usado durante o processo de pré-tratamento das amostras, que neste caso foram usados 2 mL de ácido nítrico. De acordo com Tolodi e Mermet a acidez tem efeitos importantes como: redução da taxa de aspiração do nebulizador, quando se usa a aspiração livre; a mudança nas distribuições de tamanho de gota primária e terciária do aerossol; a modificação da massa da solução transportada para o plasma ou chama; e, a concentração do elemento em função do tamanho da gota, também são considerados os processos que ocorrem dentro do plasma ou chama (TODOLÍ e MERMET, 1999).

O novo conjunto de testes avaliou não somente a concentração de HNO_3 (1, 2, 5 mol/L) como feito anteriormente, mas também a adição de H_2O_2 (2 mL) o qual foi adicionado para auxiliar a dissolução das cinzas (conforme ao item 4.4.2). De acordo com as soluções obtidas, o aspecto visual dos digeridos não sofreu grandes alterações com a adição do H_2O_2 , somente a coloração marrom diminuiu em todos os testes, apresentando soluções mais límpidas, como pode se observar na Figura 4.

Figura 4- Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via seca usando forno tipo mufla com adição de H_2O_2 (30 % v/v) e diferentes concentrações, em mol/L, de HNO_3 . a) 1 b) 2 e c) 5.



Fonte: A autora (2022)

Os resultados finais obtidos de carbono e acidez residual dos digeridos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Valores obtidos de carbono orgânico dissolvido e acidez residual na decomposição de amostra de sabão por via seca usando forno tipo mufla a diferentes concentrações de ácido nítrico com adição de H₂O₂ (30 % v/v).

| Amostra | Ensaio | C (mol/L) | HNO ₃ + H ₂ O ₂ (mL) | Carbono (mg/L) | Acidez (mol/L) |
|---------|--------|-----------|---|----------------|----------------|
| J4 | 4 | 1 | | 3516 | 0,025 |
| | 5 | 2 | 2 + 2 | 3315 | 0,025 |
| | 6 | 5 | | 3884 | 0,075 |

Fonte: A autora (2022)

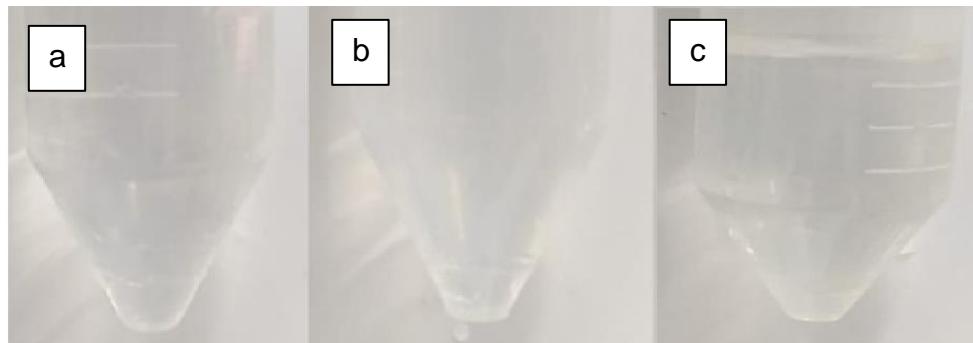
Como pode ser visto na Tabela 7, os resultados tanto de carbono orgânico dissolvido quanto de acidez residual tiveram uma pequena diminuição em relação ao teste sem adição de H₂O₂ (30 % v/v), que poderia não estar cem por cento relacionado com a presença do agente oxidante, levando em consideração que ele foi adicionado às cinzas junto com o ácido nítrico para dissolver elas.

5.1.2 Decomposição por aquecimento convencional

Para a decomposição por aquecimento convencional foram avaliadas as concentrações de 1, 2, 5 mol/L HNO₃. Como no caso anterior, neste grupo de testes, se determinou a acidez e o carbono orgânico dissolvido para cada experimento realizado na presença e ausência de H₂O₂.

Ao avaliar a decomposição com concentrações distintas de HNO₃, sem adição de H₂O₂ (30 % v/v), observou-se que durante o processo de aquecimento, toda a solução ficou gordurosa. Além disso, uma camada de mistura de óleo com vestígios de sabão não decomposto foi formada na superfície da solução, Figura 5. A solução apresentava-se com aspecto brilhante, o que pode estar relacionado a decomposição incompleta da amostra.

Figura 5- Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via úmida usando aquecimento convencional com diferentes concentrações, em mol/L, de HNO₃. a) 1 b) 2 e c) 5.



Fonte: A autora (2022)

Após a filtração como método preventivo em caso de existir sólidos em suspensão, foi avaliada a eficiência da decomposição, mediante a determinação de carbono orgânico dissolvido e acidez residual, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8- Valores obtidos de carbono orgânico dissolvido e acidez residual na decomposição de amostra de sabão por via úmida em aquecimento convencional a diferentes concentrações de HNO₃.

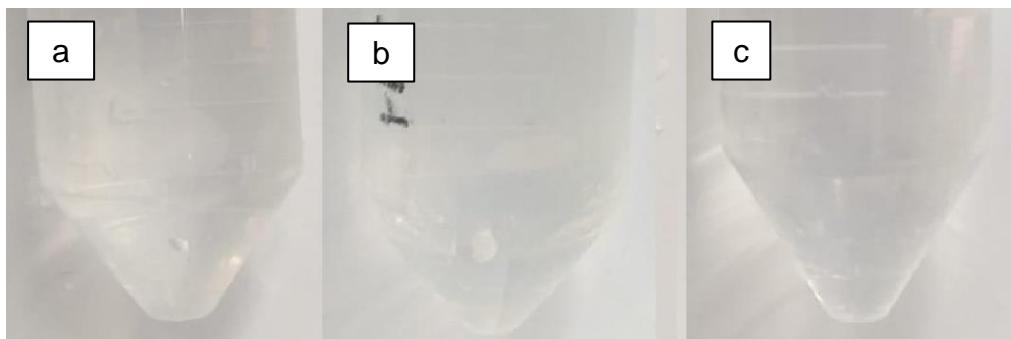
| Amostra | Ensaio | HNO ₃ (mol/L) | HNO ₃ + H ₂ O (mL) | Carbono (mg/L) | Acidez (mol/L) |
|---------|--------|-----------------------------|---|-------------------|-------------------|
| J4 | 1 | 1 | | 223 | 1,03 |
| | 2 | 2 | 20 + 2 | 1349 | 2,33 |
| | 3 | 5 | | 1126 | 6,90 |

Fonte: A autora (2022)

Conforme os resultados mostrados na Tabela 8, é possível observar os altos valores de carbono orgânico dissolvido presentes nos digeridos, a exceção do ensaio 1, que apresenta uma concentração de 5 a 6 vezes mais pequena, quando comparada com os ensaios 2 e 3. Visando obter concentrações baixas de carbono orgânico dissolvido com a finalidade de encontrar a melhor metodologia de decomposição, evitar deposição de carbono na interfase, diminuição da sensibilidade, extinção do plasma e obter melhores resultados na análise dos metais, foi preparado outro conjunto de testes. Neste novo teste foi avaliado além da concentração do HNO₃ a adição do H₂O₂ 30% v/v. Como

no caso da metodologia por via seca, os digeridos resultantes são apresentados na Figura 6.

Figura 6- Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via úmida usando aquecimento convencional, com adição de H₂O₂ (30 % v/v) e concentrações, em mol/L, de HNO₃ a) 1, b) 2 e c) 5.



Fonte: A autora (2022)

As três soluções, mostradas na Figura 6, obtidas usando H₂O₂ como auxiliar na oxidação, apresentaram aspecto límpido e sem sólidos em suspensão. A amostra foi decomposta em sua totalidade ficando totalmente límpida. Quando se trabalha com temperaturas da ordem de 80 a 100 °C, é possível acelerar a digestão e o aquecimento é suficiente para a decomposição dos compostos orgânicos, além da oxidação evitar a perda de elementos por volatilização (MELLO *et al.*, 2012).

Tabela 9- Valores obtidos de carbono orgânico dissolvido e acidez residual na decomposição de amostra de sabonete por via úmida com aquecimento convencional com adição de H₂O₂ (30 % v/v) e concentrações, em mol/L, de HNO₃ a) 1, b) 2 e c) 5.

| Amostra | Ensaio | HNO ₃ (mol/L) | HNO ₃ + H ₂ O ₂ (mL) | Carbono (mg/L) | Acidez (mol/L) |
|---------|--------|-----------------------------|--|-------------------|-------------------|
| J4 | 4 | 1 | | <189 | 0,925 |
| | 5 | 2 | 20 + 2 | 1125 | 2,025 |
| | 6 | 5 | | 1009 | 6,225 |

Fonte: A autora (2022)

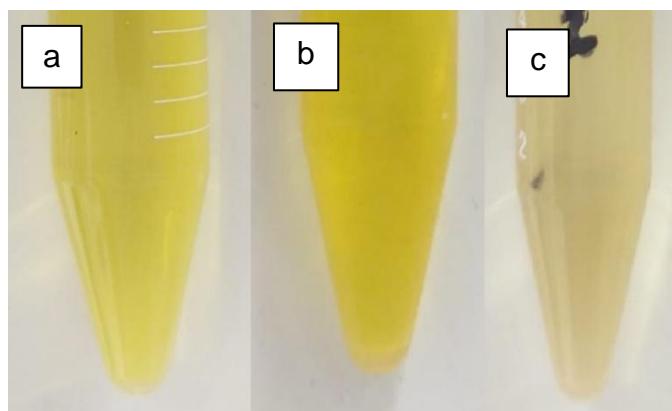
De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, observa-se uma diminuição significativa nos teores de carbono e acidez, demonstrando assim que o H₂O₂ reage eficazmente em conjunto com HNO₃ para a oxidação da matéria orgânica presente na matriz. Como é bem sabido, o peróxido de hidrogênio tem poder oxidante e auxilia na

regeneração do ácido nítrico durante o processo graças a contribuição do oxigênio, gerando soluções com composição mais adequada a ser introduzida nos nebulizadores dos equipamentos (HOENING, 2001; BIZZI *et al*, 2011; KRUG e ROCHA, 2019). No ensaio 4 (1 mol/L HNO₃) a concentração de carbono orgânico dissolvido estava abaixo do limite de quantificação. Para os ensaios 5 e 6 os teores diminuíram 16,6 % e 10,4 %, respectivamente comparados com os teores descritos nos ensaios 2 e 3.

5.1.3 Decomposição por radiação micro-ondas

Neste método, foram pesados 0,5 g de amostra de sabonete e foram utilizadas três diferentes concentrações de HNO₃ (1, 2 e 5 mol/L). Aparentemente a amostra foi decomposta em sua totalidade pois não ficaram sólidos em suspensão nem no fundo do frasco, no entanto as soluções resultantes apresentavam uma coloração amarelada intensa como pode se observar na Figura 7. A coloração amarelada, provavelmente devido a presença dos gases produto da oxidação da matéria orgânica com o ácido nítrico.

Figura 7- Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via úmida por radiação micro-ondas, utilizando as concentrações, em mol/L, de HNO₃ a) 1, b) 2 e c) 5

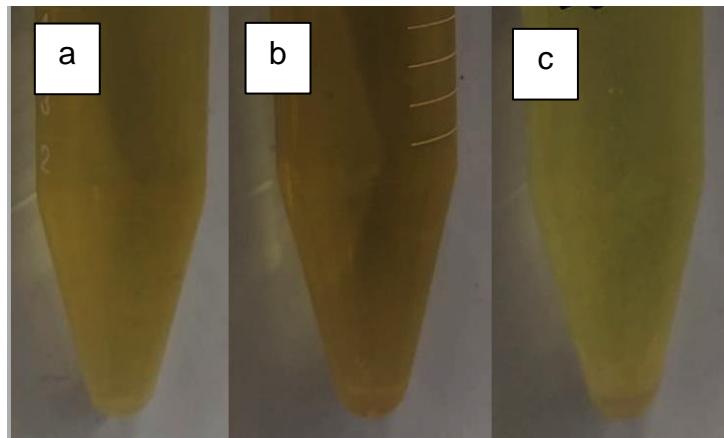


Fonte: A autora (2022)

O mesmo método de decomposição foi repetido utilizando a mistura de HNO₃ (1, 2, 5 mol/L) e H₂O₂ 30 %, com o objetivo de verificar a eficiência de decomposição. Sabe-se que uma alta pressão eleva a temperatura de ebulação do ácido e a decomposição da amostra é, ainda eficiente mesmo usando HNO₃ diluído. Cabe salientar que, em sistemas fechados o peróxido de hidrogênio deve ser adicionado em quantidades gradativamente crescentes, visto que são observados picos de pressão próximos a

temperatura de 125 °C, devido à decomposição térmica deste reagente (KRUG e ROCHA, 2019). Ao final da decomposição, os digeridos apresentaram coloração amarelada menos intensa que no caso anterior, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8- Soluções obtidas após a decomposição de sabonete por via úmida usando radiação micro-ondas, com adição de H₂O₂ (30 % v/v) e concentrações, em mol/L, de HNO₃ a) 1, b) 2 e c) 5



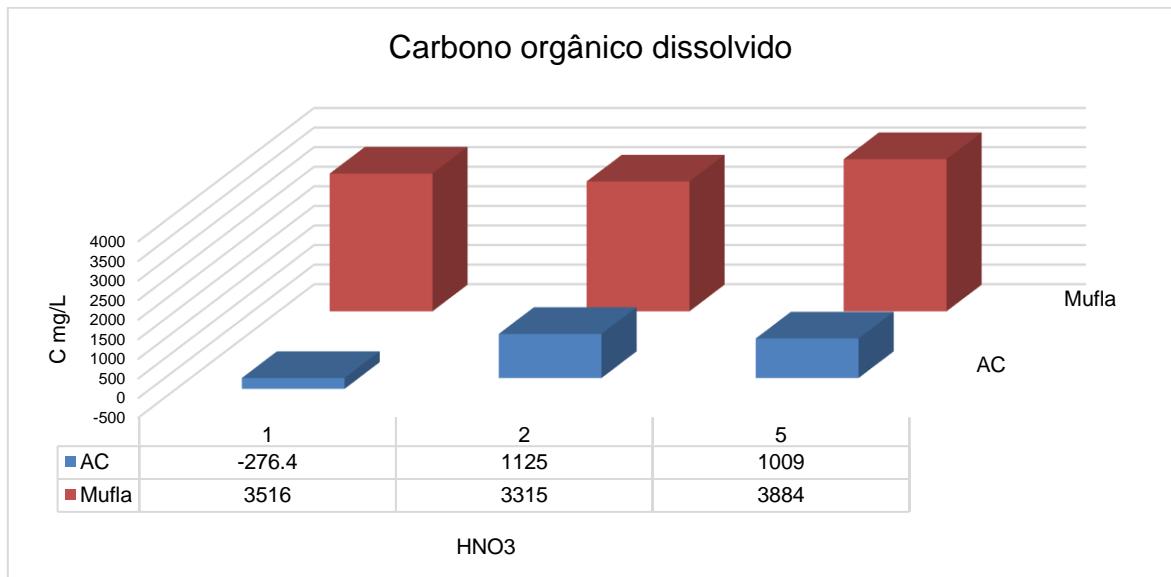
Fonte: A autora (2022)

Considerando que as soluções obtidas (Figura 8) após a decomposição resultaram com um aspecto muito parecido às soluções obtidas após a decomposição sem peróxido de hidrogênio (Figura 7), não foi necessário fazer o teste de carbono orgânico dissolvido e acidez residual para os digeridos.

De acordo com os testes realizados para avaliar a decomposição da amostra de sabonetes, pode-se concluir que a ausência de H₂O₂ leva a uma diminuição na eficiência de decomposição. Sempre que foi utilizado HNO₃ diluído misturado com peróxido, foram observadas respostas positivas em todos os testes, provavelmente devido à regeneração do HNO₃ pelo H₂O₂, foi demonstrado que o gradiente de temperatura e presença de oxigênio no frasco, possibilitam a regeneração, nesse âmbito, a adição de H₂O₂ é um grande fornecedor de oxigênio (FLORIAN e KNAPP, 2001).

Fazendo uma comparação dos dois métodos que apresentaram os melhores resultados, via seca com forno tipo mufla e via úmida com aquecimento convencional (AC) em presença de peróxido de hidrogênio, de acordo com a Figura 9 observa-se que com aquecimento convencional obteve-se menor teor de carbono orgânico dissolvido.

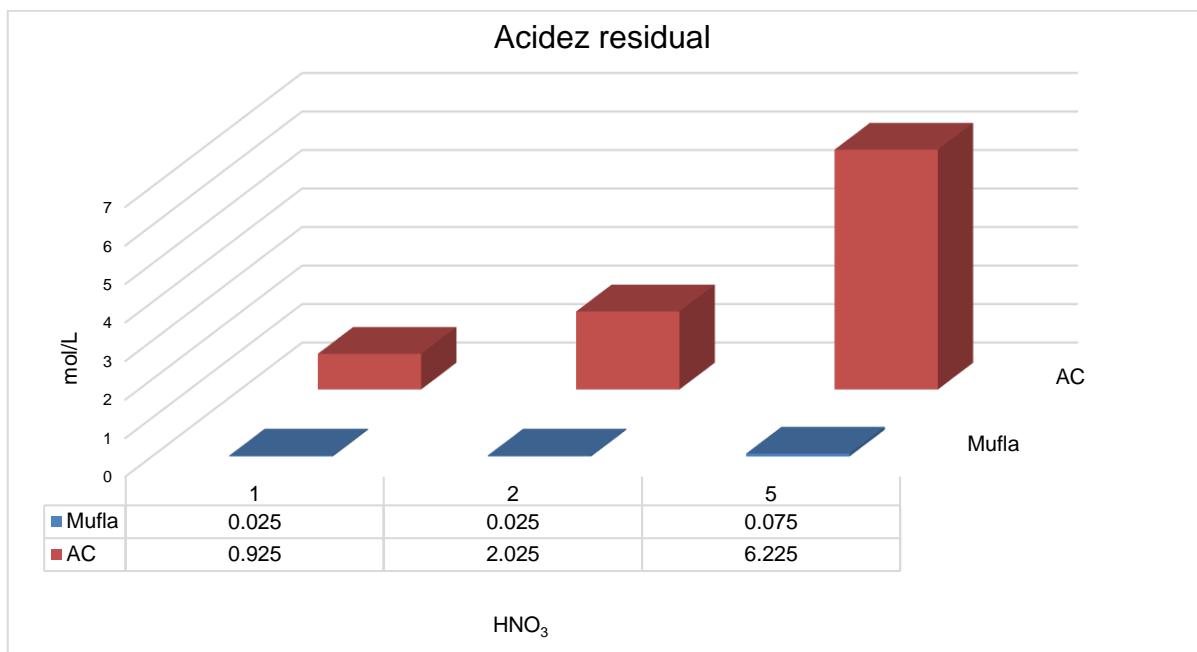
Figura 9- Representação gráfica das concentrações de carbono orgânico dissolvido para os métodos de decomposição via seca usando forno tipo mufla e aquecimento convencional (AC) com adição H₂O₂ (30 % v/v).



Fonte: A autora (2022)

Na Figura 10 observa-se que menores teores de acidez foram obtidos com forno mufla em comparação com o aquecimento convencional, sabe-se que a acidez é diretamente proporcional com a concentração e quantidade de ácido usada, pelo qual os resultados obtidos em cada caso, batem com o procedimento realizado. De acordo com resultados, optou-se por escolher o método que apresentou melhor decomposição considerando as porcentagens de carbono orgânico dissolvido e acidez residual e assim aplicar para a decomposição das demais amostras de sabão e sabonete.

Figura 10- Representação gráfica das concentrações de acidez residual para os métodos de decomposição via seca usando forno tipo mufla e aquecimento convencional (AC) com adição de H₂O₂ 30 % (v/v).



Fonte: A autora (2022)

O método com aquecimento convencional usando HNO₃ 1 mol/L e com adição de H₂O₂ 30% (v/v) foi selecionado para as demais decomposições.

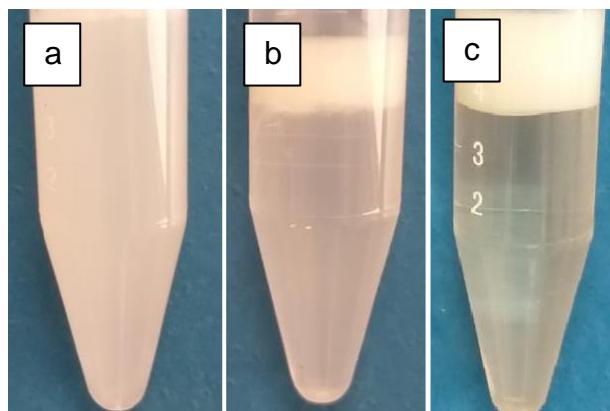
O uso da solução 1,0 mol/L de ácido nítrico apresentou concentrações menores do limite de quantificação o que ajuda na redução de interferências durante a etapa de determinação por ICP OES, é considerado uma vantagem, pois corrobora os objetivos da química verde, minimizando o uso de reagentes e reduzindo as quantidades de resíduos gerados pelo uso de ácidos minerais, proporcionando maior segurança e contribuindo a menores brancos analíticos (KINGSTON & HASWELL, 1997).

5.1.4 Análises direta e medição do tamanho de partícula através do espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A medição de DLS se realizou na amostra J2 que foi a mais complexa avaliada visualmente, pois a qual apresentava muita espuma na superfície do líquido após sonicação, como pode ser observado na Figura 11. Após diluição da amostra nas 3

concentrações de ácido nítrico avaliadas. É importante salientar que as amostras foram sonicadas por 20 minutos antes da análise de DLS para agitação e homogeneização das mesmas.

Figura 11- Soluções obtidas após a diluição da amostra J2 em uma solução de HNO_3 nas concentrações, em mol/L, de HNO_3 a) 1, b) 2 e c) 5

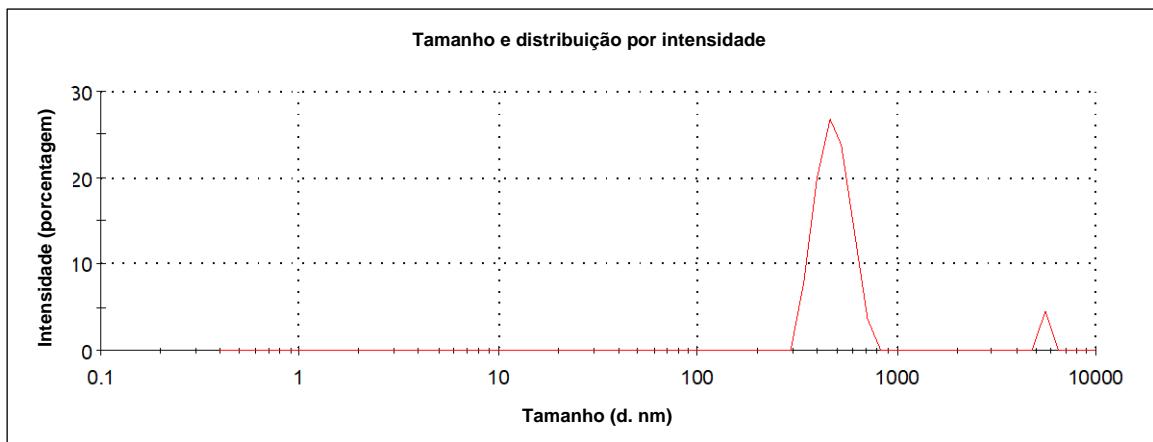


Fonte: A autora (2022)

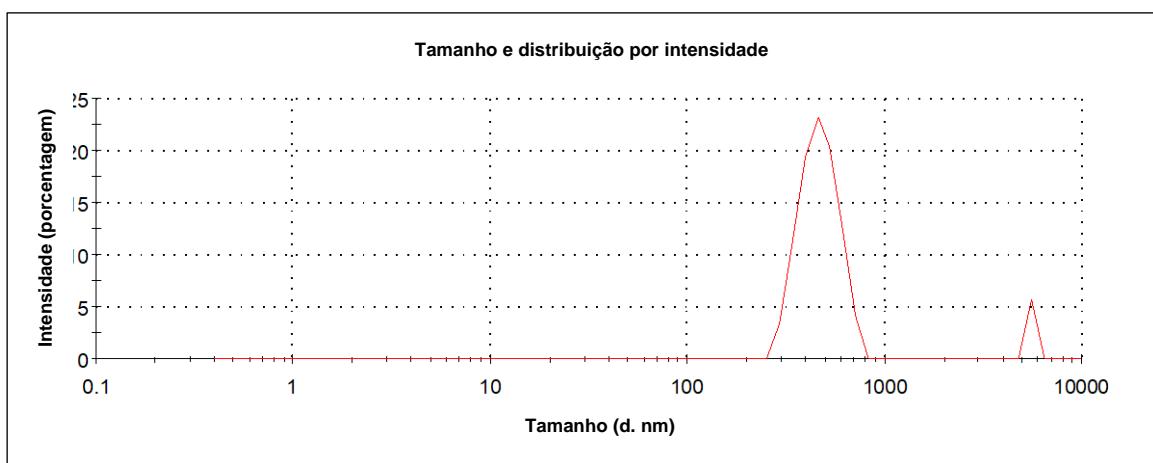
As análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) são mostradas na Figura 12.

Figura 12- Distribuição de tamanho em intensidade de partícula obtida por DLS para a amostra J2 em solução com HNO_3 , nas concentrações, em mol/L, a) 1, b) 2 e c) 5.

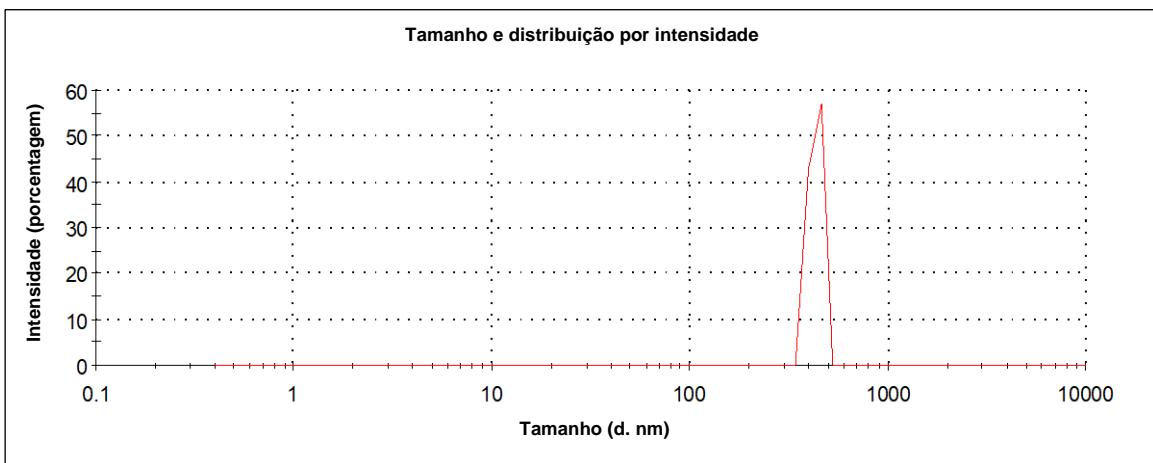
a)



b)



c)



Fonte: A autora (2022)

De acordo com a Figura 12a, a solução da amostra J2 em ácido nítrico 1 mol/L mostrou dois picos onde o pico maior representa 93,9 % das partículas que tem um tamanho médio de 524,9 nm e 6,1 % das partículas tinham um tamanho superior a 5000 nm. Na Figura 12b, a solução da amostra em ácido nítrico 2 mol/L apresentou em tamanho médio 544,8 nm para um 90,8 % das partículas e um tamanho de 5381 nm para 9,2 % delas. Já na Figura 12c observa-se um único pico com um tamanho médio de partícula de 454,6 nm para a solução da amostra digerida com ácido nítrico 5 mol/L.

A distribuição granulométrica das duas primeiras diluições mostrou que não há homogeneidade nas mesmas, visto que em todas as amostras mais de 90% apresentaram granulometria entre 400 e 600 nm e menos de 10 % com tamanho de partícula maior que 5000 nm. Sabe-se que, um tamanho de partícula muito grande (por exemplo 5000 nm) prejudica a eficiência do ICP OES pelo qual as amostras não serão adequadamente nebulizadas e introduzidas no plasma de argônio e seu movimento é muito mais lento quando comparado com partículas menores (OLIVEIRA et al., 2018; SOUSA et al., 2011).

Foi analisada a amostra J2 considerando que em todas as concentrações de HNO_3 avaliadas, apresentava características mais coloidais, com espuma e alta turbidez (de acordo com a Figura 11) ao contrário das outras amostras que visualmente eram mais límpidas, incolores e transparentes. Foi observado nos resultados que cerca de 10 % das partículas da solução de sabonete diluídas com concentrações 1 e 2 mol/L de HNO_3 , segundo Sousa e colaboradores (2011), são superiores ao tamanho ideal para a introdução das amostras por nebulização e consequentemente, os processos de nebulização e atomização-excitação não serão favoráveis. Pode considerar-se que somente a solução resultante da diluição com HNO_3 5 mol/L, tem todas as partículas inferiores a 500 nm e poderia ser usada em estudos posteriores para quantificação de metais (SILVA e NÓBREGA, 2002; SOUSA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2018; KRUG e ROCHA, 2019).

5.2 Avaliando o método

A finalidade do trabalho, além de obter o melhor método de decomposição de preparo de amostras, pretende promover metodologias com maior afinidade à química verde. Portanto, o uso de ácidos diluídos, não só diminui o volume de resíduos também reduz o perigo durante o manuseio. Menores concentrações de ácidos geram brancos e

digeridos mais adequados para serem introduzidos nos equipamentos, sem comprometer a eficiência da decomposição, tal como foi explicado anteriormente.

Tem-se reportado métodos com mesma eficiência e menor concentração de ácidos usados. Souza e colaboradores (2013) avaliaram a digestão de amostras de patê de frango, atum, presunto, fígado e peito de peru usando ácido nítrico 3,5 mol/L e peróxido de hidrogênio (30 % v/v) (SOUZA *et al.*, 2013). Além disso, a água e o oxigênio gasoso, produtos da decomposição do H₂O₂, quando relacionado com o HNO₃ em processos de digestão, não produzem interferência durante a determinação. Atuando apenas como oxidante da matéria orgânica e melhorando a eficiência de destruição da matriz (KRUG e ROCHA, 2019).

5.2.1 Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e coeficiente de determinação (R^2)

Os valores de LD, LQ e R² para os analitos C, Cd, Mg, Pb, Sr e Zn encontram-se listados na Tabela 10.

Tabela 10- Valores de limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e coeficientes de determinação (R²) dos analitos, a partir da curva analítica no ICP OES.

| Analito | LD (mg/L) | LQ (mg/L) | R ² |
|---------|--------------------|--------------------|----------------|
| C | 189 | 573 | 0,9950 |
| Cd | 3×10^{-4} | 9×10^{-4} | 0,9991 |
| Mg | 5×10^{-3} | 2×10^{-2} | 0,9997 |
| Pb | 1×10^{-2} | 4×10^{-2} | 0,9993 |
| Sr | 1×10^{-5} | 5×10^{-5} | 0,9998 |
| Zn | 1×10^{-3} | 4×10^{-3} | 0,9997 |

Fonte: A autora (2022)

Os menores valores de LD e LQ foram para o Sr (1×10^{-5} mg/L e 5×10^{-5} , respectivamente) e o maior foi para o C (189 mg/L e 573 mg/L, respectivamente). Os valores de R² variaram de 0,9950 a 0,9998, mostrando que todas as curvas apresentaram linearidade.

5.3 Teores de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn obtidos nas amostras de sabonetes

Após a decomposição das oito amostras de sabonetes e uma amostra de sabão, estas foram analisadas no ICP OES a fim de determinar as concentrações de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn. As concentrações dos analitos de cada amostra analisada, são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11- Composição elementar, em µg/g, de amostras de sabonetes analisadas por ICP OES, após decomposição por aquecimento convencional usando ácido nítrico 1 mol/L e H₂O₂ (30 % v/v).

| Amostras | Analitos (µg/g) | | | | |
|-----------------|------------------------|---------------|-----------|-------------|---------------|
| | Cd | Mg | Pb | Sr | Zn |
| J1 | <LD | 117,01 ± 3,6 | <LD | 9,71 ± 0,1 | 492,31 ± 3,9 |
| J2 | <LD | 187,33 ± 1,4 | <LD | 2,72 ± 0,05 | 403,92 ± 4,6 |
| J3 | <LD | 50,89 ± 0,9 | <LD | 0,23 | 448,93 ± 0,6 |
| J4 | <LD | 66,07 ± 0,8 | <LD | 0,68 ± 0,02 | 537,54 ± 2,9 |
| J5 | <LD | 261,04 ± 11,8 | <LD | 0,19 ± 0,05 | 320,04 ± 15,9 |
| | <LD | 1119,04 ± | <LD | | |
| J6 | | 20,5 | | 0,17 ± 0,03 | 280,25 ± 1,6 |
| J7 | <LD | 54,45 ± 1,7 | <LD | 0,27 ± 0,03 | 463,24 ± 2,0 |
| J8 | <LD | 63,75 ± 1,3 | <LD | 0,52 ± 0,03 | 522,47 ± 7,9 |
| J9 | <LD | 71,0 ± 0,6 | <LD | 0,10 ± 0,03 | 350,40 ± 2,4 |

Fonte: A autora (2022)

Os resultados obtidos para os elementos Pb e Cd estavam abaixo do limite de detecção para a amostra de sabão e as 8 amostras de sabonetes. De acordo com Abdullah e Ibrahim (2013), estudaram dois tipos de sabonetes: beleza e pretos africanos, o teor médio de Pb foi de 0,403 e 0,481 µg/g respectivamente. Em outros estudos, Ayenimo e colaboradores (2009), analisaram amostras de sabonete medicado e não medicado, neles encontraram concentrações médias de Cd de 0,252 e 0,024 ppm respectivamente, informando também que o cádmio está proibido em qualquer quantidade nos cosméticos e produtos para a higiene pessoal.

Segundo a ANVISA, resolução RDC Nº 44 (ANVISA, 2012), é regulamentada a quantidade máxima de minerais em corantes orgânicos artificiais, os quais são usados durante a fabricação dos sabonetes. No caso do elemento Pb é permitido 20 mg/L, e para outros metais tóxicos até 100 mg/L, exceto o arsênico (expresso como As₂O₃) e o

bário solúvel (expresso como cloreto de bário) permitindo 3 ppm e 500 ppm respetivamente. Os valores expressos na Tabela 11, indicam que estes elementos não representam perigo nos materiais de higiene pessoal analisados.

No caso do estrôncio, as concentrações encontradas nas amostras de sabonetes, estão na faixa de 0,10 a 9,71 µg/g. A concentração mais baixa corresponde a amostra J9, que é um sabonete indicado para o uso de todo tipo de pele. Já a amostra J1, que apresentou maior quantidade de Sr, como já mencionado, é um sabão em pó multiuso, empregado para limpeza e para lavar roupas. Portanto, os sais e pigmentos das substâncias corantes usadas na fabricação dos sabonetes e do sabão em pó analisados estão com teores abaixo do estabelecido na legislação. A Resolução RDC N° 530 (ANVISA, 2021), item 36, também explica que produtos para cuidado facial não devem exceder 2,1 % (21 mg/L) de Sr, quando misturados com outras substâncias permitidas que contenham Sr. Portanto, os teores de Sr também estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

Com relação ao Zn, as concentrações variaram de 280,25 a 537,54 µg/g, a concentração mais alta deste elemento corresponde a amostra J4, sabonete em barra, específico para pele mista com imperfeições. Ao comparar as amostras J2 e J4, que são de uso exclusivo para o rosto, observa-se que os teores são relativamente diferentes. Os teores de Zn que são mais próximos da amostra J4 são as amostras J1 (sabão em pó) e J8 (sabonete antibacteriano). Iwegbue e colaboradores (2017) analisaram diferentes tipos de sabonetes: medicinais, branqueadores, hidratantes e gel de banho, o teor de Zn variou de 25,5 a 1000 µg/g. De acordo com Oyekunle e colaboradores (2021) o teor de Zn em sabonetes de cacau e cachos de palma, feitos na Nigéria, apresentaram teores máximos de 50,82 e 119,21 µg/g, respectivamente. Rehan e colaboradores (2021) analisaram sabonetes feitos com folhas de Neem e o teor máximo de Zn foi de 14 mg/L. Os teores de Zn reportados na literatura tem valores relativamente parecidos aos teores encontrados nos sabonetes e no sabão em pó analisados neste trabalho. Cabe salientar que intoxicações por zinco é rara, mas concentrações em agua acima de 40 mg/L podem induzir a toxicidade (AL-WEHER *et al.*, 2008), de acordo com a INCI (International Nomenclature Cosmetic Ingredient), no reglamento (CE) N° 1223/2009 produtos de breve contato com a pele e cabelo, que usam conservantes baseados em piritonato de zinco, tem permitido uma concentração máxima de 0,5% (5 mg/L), a legislação Europeia, Annex VI, Last update do 2021, lista de filtros UV usados em produtos cosméticos indica

que a concentração máxima de óxido de zinco permitido em filtro UV nano e não nano é até 25 % (EU). O Zn é adicionado no sabonete na forma de ZnO e protege a pele contra radiação ultravioleta, entretanto, excessiva exposição ao Zn pode causar desordens neurológicas e outras consequências (IWEGBUE *et al.*, 2017).

O Mg apresentou maior teor na amostra J6, um produto usado para hidratação no corpo, justificando assim a maior quantidade de Mg neste produto. De acordo com estudos dermatológicos, a presença de minerais como magnésio, zinco e iodo em produtos para o banho ajudam a melhorar a função de barreira na pele, hidrata e diminui a inflamação na pele seca atópica, graças à proteção que fornece dos radicais livres e bactérias que afigem as lesões pela dermatite atópica (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2014; MAAROUF *et al.*, 2018; VAUGHN *et al.*, 2019). Além disso, os íons magnésio mostraram tanto em estudos *in vivo* quanto *in vitro*, sua capacidade de inibir a produção de抗ígenos pelas células de Langerhans, promovendo a eficácia nos processos inflamatórios das doenças da pele. Nos processos biológicos colabora com a renovação celular quando se apresenta dermatite aguda e efeito anticarcinogênico (NUNES e MIYUKI, 2012).

Portanto, cabe salientar que nenhuma das amostras analisadas apresentaram teores acima do estabelecido na legislação. No entanto, a toxicidade dos metais, não é apenas pelas suas características físicas, mas as concentrações nas quais eles podem estar presentes e, mais importante, o tipo de composto ou metabólito que eles formam.

5.4 Método de adição e recuperação

A exatidão do método pode ser verificada por meio da análise de um material de referência certificado, ou comparando os resultados do método proposto com os resultados obtidos por outro método da literatura que empregou o mesmo tipo de amostra, neste caso, sabonetes e sabão. Se nenhum desses procedimentos for possível, são utilizados testes de adição/recuperação, que evidenciam a validade dos resultados.

A adição foi realizada em dois níveis de concentração 1,0 mg/L e 6 mg/L dos metais Pb, Mg, Zn e Cd para todas as amostras. As medidas foram feitas em triplicata, e se determinou o conteúdo médio dos analitos, para assim poder avaliar a precisão do método. O método não foi validado para o Sr por falta da solução padrão e sais de estrôncio, não foi usada a solução multielementar por que em análises anteriores foi demonstrado que a recuperação não era ótima. Uma vez que o conteúdo médio de cada

analito na amostra original foi conhecido, a amostra foi enriquecida com o analito de interesse em duas concentrações usando soluções padrões de 1000 mg/L antes da digestão. Os resultados estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12- Resultados dos testes de recuperação e desvio padrão relativo (RSD) obtidos nas amostras de sabonetes e sabão em pó, após a adição em dois níveis de concentração (1 e 6 mg/L) para os analitos Cd, Mg, Pb e Zn analisados por ICP OES com intervalo de confiança de 99%.

| Analitos | Adição (mg/L) | Recuperação ± desvio padrão relativo (%) | | | | | | | | |
|-----------|------------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | J1* | J2 | J3 | J4 | J5 | J6 | J7 | J8 | J9 |
| Pb | 1,0 | 96,4 ± 2,8 | 112,9 ± 1,9 | 106,5 ± 1 | 101,3 ± 1,3 | 106,4 ± 3,8 | 100,9 ± 0,6 | 98,7 ± 0,9 | 106,9 ± 2,1 | 116,2 ± 1,0 |
| | 6,0 | 113,7 ± 1,7 | 110,9 ± 1,0 | 102,7 ± 1,4 | 111,5 ± 0,5 | 106,3 ± 1,0 | 98,5 ± 2,5 | 111,6 ± 0,7 | 102,6 ± 0,9 | 91,5 ± 0,6 |
| Cd | 1,0 | 95,8 ± 2,4 | 103,5 ± 0,8 | 107,2 ± 3,0 | 115,5 ± 2,3 | 95 ± 4,1 | 107,3 ± 1,1 | 105,7 ± 2,4 | 106 ± 2,5 | 116,6 ± 1,6 |
| | 6,0 | 117,2 ± 1,2 | 94,4 ± 2,9 | 112,5 ± 2,7 | 110,1 ± 1,8 | 118,9 ± 0,6 | 101,8 ± 1,2 | 89,3 ± 4,3 | 105,1 ± 3,4 | 108,5 ± 2,0 |
| Zn | 1,0 | 83,0 ± 14,1 | 96,5 ± 16,5 | 94,6 ± 2,5 | 92 ± 6,5 | 103,3 ± 2,6 | 90,1 ± 4,5 | 99,8 ± 1,5 | 96 ± 7 | 97,9 ± 3,6 |
| | 6,0 | 101,5 ± 3,7 | 95,1 ± 3,4 | 100,7 ± 1,3 | 95,9 ± 0,8 | 106,2 ± 1,0 | 86,4 ± 0,3 | 98,6 ± 0,7 | 101,7 ± 2,5 | 109,2 ± 3,7 |
| Mg | 1,0 | 91,6 ± 16,2 | 91,8 ± 7,4 | 94,4 ± 1,8 | 91,5 ± 4,7 | 92,1 ± 3,8 | 112,3 ± 4,7 | 103,5 ± 2,6 | 95,4 ± 17,9 | 104,9 ± 4,3 |
| | 6,0 | 100,3 ± 6,0 | 89 ± 1,8 | 110,7 ± 4,4 | 85,2 ± 7,4 | 110,7 ± 6,1 | 97,6 ± 4,9 | 104 ± 7,6 | 103,5 ± 0,9 | 109,3 ± 4,7 |

*amostra de sabão em pó

Fonte: A autora (2022)

Conforme mostra a Tabela 12, foram obtidos resultados de recuperação de 83,0 a 118,9 % e desvio padrão relativo de até 18 %. A US EPA (2018) estabelece que valores de recuperação de 75 a 125% e de desvio padrão relativo de até 20% são aceitáveis para a técnica de ICP OES, portanto o desempenho do método foi satisfatório.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A decomposição de sabonetes por aquecimento convencional usando HNO_3 e H_2O_2 30% v/v mostrou-se eficaz e adequada para digerir a amostra.

As melhores condições para a decomposição por aquecimento convencional das amostras foram avaliadas e o emprego de HNO_3 1 mol/L e uso de H_2O_2 30% v/v foi a condição que apresentou menor teor de carbono orgânico dissolvido (<189 mg/L) e acidez residual (0,95 mol/L).

As concentrações de Cd (<LD), Mg (50,89 a 1119,04 µg/g), Pb (<LD), Sr (0,10 a 9,71 µg/g) e Zn (280,25 a 537,54 µg/g) foram determinadas nas amostras de sabonetes comerciais e de sabão em pó e apresentarem-se abaixo dos teores estabelecidos na legislação. Portanto, os analitos determinados nas amostras não representam riscos ao consumidor.

Na avaliação da exatidão e precisão por testes de adição de analito, foram obtidos resultados de recuperação de 83,0 a 118,9 % e desvio padrão relativo de até 18%, estes resultados estão dentro dos valores aceitáveis pela US EPA.

Dando continuidade ao trabalho e buscando resolver algumas dúvidas referentes do trabalho, pretende-se:

Fazer um planejamento fatorial CCD (do inglês, *Central Composite Design*) para otimizar as condições de decomposição;

Analisar mais amostras de sabonetes de diferentes origens;

Realizar o teste de adição e recuperação para o estrôncio;

Explorar o teste de análise direta empregando HNO_3 5 mol/L e H_2O_2 30% v/v.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, S.L. & IBRAHIM, A. (2013). *Determination of Some Heavy Metals in Selected Beauty and African Black Soaps Commonly Used in Kano – Nigeria.* ChemSearch Journal 4(2), 1 – 5
- ACHADO.-W., & DANSO-BOATENG, E. (2021). *Chemical and Process Industries.* doi:10.1007/978-3-030-79139-1
- ALBARRACÍN, P.; COLQUI, F.; DI BACCO, V.; GONZÁLEZ, M.; TERESCHUK, M.; CHAUVENT, S.; GENTA, H. (2010). *Estudios de Caracterización de Aceites Usados en Frituras para ser Utilizados en la Obtención de Jabón.* Investigación y desarrollo. 32 ISSN 1668-9178.
- AL-WEHER, S.M., 2008. *Levels of heavy metal Cd, Cu and Zn in three fish species collected from the Northern Jordan Valley.* Jordan. Jordan J. Biol. Sci. 1 (1), 41–46.
- ANDERSON, R. (2003). *Chromium and insulin resistance.* Nutrition Research Reviews, 16(2), 267–. doi:10.1079/NRR200366
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, página Cosméticos/conceitos do sítio eletrônico da Anvisa. Disponível em: www.anvisa.gov.br/cosmeticos, acessado em junho de 2021.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária-
RESOLUÇÃO RDC Nº 44, DE 9 DE AGOSTO DE 2012; RDC Nº 530, DE 4 DE AGOSTO DE 2021; RESOLUÇÃO RDC Nº 269, de 22 setembro de 2005. Disponível em: www.anvisa.gov.br/cosmeticos, acessado em outubro de 2021.
- ANVISA - RESOLUÇÃO RDC Nº 166, DE 24 DE JULHO DE 2017. Disponível em https://www.in.gov.br/materia/-asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412. Acesso em 08 de maio de 2021.

ARANDA, P.; PLANELLS, E.; LLOPIS, J. (2000). *Magnesio Scientific Communication: Art o Technique?*. Ars Pharmaceutica, 41: 1; 91-100.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S; DE LA GUARDIA, M. (2008). *Green Analytical Chemistry*. Trends Analytical Chemistry. V. 27, p. 497-511.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. (1997). *Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: O estado da arte*. Química Nova. V. 20, n. 6.

ATKINS P. & JONES L. (1997). *Chemistry—Molecules, Matter and Change*, 3rd ed., W. H. Freeman, New York.

AVELAR PIRES, C. LOPES DOS SANTOS, M. FEIO DE OLIVEIRA, B. RIBEIRO DE SOUZA, C. NAYARA MARTINS, L. FRADE MARTINS, M. (2015). *Infecções bacterianas primárias da pele: perfil dos casos atendidos em um serviço de dermatologia na Região Amazônica, Brasil*. Rev Pan-Amaz Saude 2015; 6(2):45-5. doi: 10.5123/S2176-62232015000200006.

AYENIMO, J. G., YUSUF, A. M., ADEKUNLE, A. S., & MAKINDE, O. W. (2009). *Heavy Metal Exposure from Personal Care Products*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 84(1), 8–14. doi:10.1007/s00128-009-9867-5

BALDWIN, D. R.; MARSHALL, W. J. (1999). *Heavy Metal Poisoning and its Laboratory Investigation*. Annals of Clinical Biochemistry: An international journal of biochemistry and laboratory medicine, 36(3), 267–300. doi:10.1177/000456329903600301

BARBOSA LANCHIMBA, C. (2012). *Estudio de factibilidad para la creación de una microempresa productora y comercializadora de jabón artesanal exfoliante de harina de maíz y efervescente en la ciudad de Quito* [Tesis de graduación, no publicada, Universidad Central del Ecuador]. [Repositorio Digital: \(uce.edu.ec\)](#).

BARIN, J. S.; FLORES, E. M.; KNAOO, G (2007). *Trends in sample preparation using combustion techniques in Arruda, M. A. Z.*, Nova science publishers.p. 7-10, 54-60

BARRETT, P.; DAVIDOWSKI, J.; PENARO, K.; COPELAND, T. (1978); *Microwave oven-based wet digestion technique*, Anal. Chem. 50(). 1021-1023.

BETTINELLI, M.; BEONE, G.M.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. (2000). *Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis*. 424(2), 289–296. doi:10.1016/s0003-2670(00)01123-5.

BIELEMANN, N.; NOVO, D., PEREIRA, R.; MELLO J., COSTA, V.; MESKO, MARCIA F. (2017). *Determinação de enxofre em shampoo por espectrofotometria uv-vis: avaliação de métodos de preparo de amostras*. Quim. Nova, Vol. 40, No. 7, 785-790.

BLANCHARD, A. (2007). *Metabolismo normal y patológico del magnesio*. EMC - Tratado de Medicina, 11(4), 1–8. doi:10.1016/S1636-5410(07)70616-5.

BENTLIN, F.; POZEBON, D.; DEPOI, F. (2009). *Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica*. Química Nova, 32(4), 884–890. doi:10.1590/s0100-40422009000400011

BIZZI, C.; SMANIOTO J.; IRINEU, E.; SCHMIDT, L.; NÓBREGA, J.; MORAES, E. (2011). *Evaluation of oxygen pressurized microwave-assisted digestion of botanical materials using diluted nitric acid*. , 83(5), 0–1328. doi:10.1016/j.talanta.2010.10.015

BIZZI, C.; PEDROTTI, M.; OLIVEIRA, JUSSIANE.; BARIN, J.; NOBREGA, J.; FLORES, ERICO M. M. (2017). *Microwave-Assisted Digestion Methods: Towards Greener Approaches using Plasma-based Techniques*. J. Anal. At. Spectrom, 10.1039.C7JA00108H-. doi:10.1039/c7ja00108h

BOM, S.; Jorge, J.; Ribeiro, H.M.; Marto, J. (2019). A Step Forward on Sustainability in the Cosmetics Industry: a review. Journal of Cleaner Production, (), S0959652619309655-. doi:10.1016/j.jclepro.2019.03.255

BOMFIM, T. (2012). *Desenvolvimento de um procedimento alternativo para determinação de elementos traço em arroz empregando digestão assistida por micro-ondas com ácido nítrico diluído* [Dissertação de mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA INSTITUTO DE QUÍMICA]. Repositório institucional UFBA, repositório.ufba.br.

BHOWMIK, D, CHIRANJIB, K.P. SAMPATH K. (2010). *A potential medicinal importance of zinc in human health and chronic disease*. Int J Pharm Biomed Sci, 1(1), 05-11.

BRUYERE, O; DELFERRIERE, D; ROUX, C; WARK, J D; SPECTOR, T; DEVOGELAER, J-P; BRIXEN, K; ADAMI, S; FECHTENBAUM, J; KOLTA, S; REGINSTER, J-Y (2007). *Effects of strontium ranelate on spinal osteoarthritis progression*. Annals of the Rheumatic Diseases, 67(3), 335–339. doi:10.1136/ard.2007.075572

BRZÓSKA, M. M., GALAŻYN-SIDORCZUK, M., & BOROWSKA, S. (2018). *Metals in Cosmetics*. Metal Allergy, J.K. Chen, J.P. Thyssen (eds.), 177–196. doi:10.1007/978-3-319-58503-1_15

BURNS, R. (2003). *Fundamentos De Química*. Pearson Educación, p. 83.

BURGESS, H. (1991). *O uso de agentes quelantes em tratamentos de conservação*. The Paper Conservator, 15:1, 36-44, DOI: [10.1080/03094227.1991.9638395](https://doi.org/10.1080/03094227.1991.9638395)

CANNATA-ANDÍA JB, RODRÍGUEZ-GARCÍA M, GÓMEZ-ALONSO C. (2010). *Mecanismo de acción del ranelato de estrônio*. Rev Osteoporos Metab Miner; 2 (Supl 1): S5-S9.

CASTRO, H.F. (2009). *Sabões e Detergentes*. Brasil: Universidade de São Paulo: Escola de Engenharia de Lorena, 2009. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/apostila6Detergentes2009.pdf>>. Acesso em: 10 de maio de 2021.

CILLIERS, L. (2019). *Toxicology in Antiquity // Lead Poisoning and the Downfall of Rome*. Philip Wexler, In History of Toxicology and Environmental Health, *Toxicology in Antiquity* (Second Edition), (), 221–229. doi:10.1016/B978-0-12-815339-0.00014-7

CHEN, L.; SONG, D.; TIAN, Y.; DING, L.; YU, A.; ZHANG, H. (2008). *Application of on-line microwave sample-preparation techniques*, *Trac-Trend. Anal. Chem.* 27(2) 151-158.

CLAYDEN, J. (2012). *Organic Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2^a ed., 2012, p. 212.

CHANDRASEKARAN, N. C.; WEIR, C.; ALFRAJI, S.; GRICE, J.; ROBERTS, M. S.; & BARNARD, R. T. (2014). *Effects of magnesium deficiency – More than skin deep*. *Experimental Biology and Medicine*, 239(10), 1280–1291. doi:10.1177/1535370214537745

DA SILVA ALBINO, C. (2016). *Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado para utilização na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa* [Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa] Repositório institucional: [ulfc120699_tm_Cátia_Albino.pdf](http://hdl.handle.net/120699_tm_Cátia_Albino.pdf).

DA SILVA, A. (2006). *Valorização de Produtos Naturais na Incorporação de aromas em Produtos de Higiene Pessoal* [Relatório da disciplina Projeto de Investigação, Universidade do Porto]. Repositório institucional: repositorio-aberto.up.pt.

DA SILVA, A. (2008). *Produção de Sabões Líquidos com Aroma e Esfoliante a partir de Óleos Usados da cantina da FEUP Produção de Sabões Líquidos com Aroma e Esfoliante a partir de Óleos Usados da cantina da FEUP*, [Tese de mestrado, Universidade do Porto]. Repositório institucional: repositorio-aberto.up.pt.

DICKSON, T. R. (1975). *Introducción a la Química*. Reverte, p, 500,504, 516.

DE ARAUJO, A. (2003). *Preparo de amostras*. Brasil: Grupo de Análise Instrumental Aplicada - Embrapa Pecuária Sudeste. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/>. Acessado em: junho de 2021.

DICKERSON, R. (1992). *Princípios de química*. Reverte, p. 232-235

DJEBALI, W.; ZARROUK, M.; BROUQUISSE, R.; KAHoui, S.; LIMAM, F.; GHORBEL, M. H.; CHAÏBI, W. (2005). *Ultrastructure and Lipid Alterations Induced by Cadmium in Tomato* (Lycopersicon esculentum) Chloroplast Membranes. , 7(4), 358–368. doi:10.1055/s-2005-837696

DOS SANTOS, W. (2021). *Aplicação da Análise Multivariada de Dados no Preparo de Amostra e na Determinação da Composição Mineral de Leguminosas*. Editora Appris, Cap 4.

DONATI, G.; AMAIS, R.; WILLIAMS, C. (2017). *Recent advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom, 32, 1283-1296 doi:10.1039/c7ja00103g

DUFFUS, J.H. (2002). *Heavy metals - A meaningless term*. Pure and Applied. Chemistry, 74(5), 793-807.

ELKE M. L. LORENTZEN AND H. M. (1996) “Skip” Kingston. *Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Leaching Using EPA Method 3050B*. *Analytical Chemistry*. 68 (24), 4316-4320 DOI: 10.1021/ac960553l.

FALCÃO, L. E. M. (2016). *Suplementação de cromo associado ao exercício físico: uma revisão sistemática*. RBNE - Revista Brasileira De Nutrição Esportiva, 10(57), 343-349. Disponível em: <http://www.rbne.com.br/index.php/rbne/article/view/647>. Acessado em maio 2021

FATHABAD, A. E.; SHARIATIFAR, N.; MOAZZEN, M.; NAZMARA, S.; FAKHRI, Y.; ALIMOHAMMADI, M.; AZARI, A.; MOUSAVIDA K. A. (2018). *Determination of heavy metal content of processed fruit products from Tehran's market using ICP- OES: A risk assessment study*. Food and Chemical Toxicology, 115, 436–446. doi:10.1016/j.fct.2018.03.044

FERREIRA, A. (2009). “Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?”, [Monografia, Universidade de Porto]. Repositório institucional: repositorio-aberto.up.pt.

FERNANDES, P. C. A (2009). *Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado*, [Dissertação de mestrado, Universidade de Porto]. repositório institucional: repositorio-aberto.up.pt. p. 1 - 43.

FILEK, M.; GZYL-MALCHER, B.; ZEMBALA, M.; BEDNARSKA, E.; LAGGNER, P.; KRIECHBAUM, M. (2010). *Effect of selenium on characteristics of rape chloroplasts modified by cadmium*. *J Plant Physiol* , 167(1), 0–33. doi:10.1016/j.jplph.2009.07.003
FLORA, S.; PACHAURI, V. (2010). *Chelation in Metal Intoxication*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 7(12), 2745–2788. doi:10.3390/ijerph7072745.

FLORA, S. J. S.; SAXENA, G.; MEHTA, A. (2007). *Reversal of Lead-Induced Neuronal Apoptosis by Chelation Treatment in Rats: Role of Reactive Oxygen Species and Intracellular Ca²⁺*. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 322(1), 108–116. doi:10.1124/jpet.107.121996.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J.S.; PANIZ, J.N.G.; MEDEIROS, J.A.; KNAPP, G.; GOUVEIA, S. T.; SILVA, F.V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R.; NÓBREGA, J. (2004). *Microwave-assisted sample combustion: A technique for sample preparation in trace element determination*. *Analytical Chemistry*. V.76, p. 3525-3529.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J.S.; MESCO, M.F.; KNAPP, G. (2007). *Sample preparation techniques based on combustion reaction in closed vessels- A brief overview and recent application*, *Spectrochim. Acta Part B* 62 1051-1064.

FROES, R.; BORGES, W.; NAVÉIRA, R.; SILVA, N.; NASCENTES, C.; DA SILVA, J. (2008). *Exploratory analysis and inductively coupled plasma optical emission*

spectrometry (ICP OES) applied in the determination of metals in soft drinks, 92(1), 68–72. doi:10.1016/j.microc.2008.12.008

FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, J. C.; KUBOTA, L. T.; KORN, M.; OLIVEIRA, P. V.; ARRUDA, M. A. (2011). *Influence of microwave heating on fluoride, chloride, nitrate and sulfate concentrations in water*. Talanta, 85, 2707-2710.

FITRIHIDAJATI, H., RACHMADIARTI, F., KHALEYLA, F., & KUSTIYANINGSIH, E. (2020). *Effectiveness of Sagittaria lancifolia as Detergent Phytoremediator*. Nature Environment and Pollution Technology, 19, 1723-1727.

FLORIAN, D.; KNAPP, G. (2001). *High-temperature, microwave-assisted UV digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis*. Anal. Chem. 73 () 1515-1520.

FRANCISCO, Á. L. M. DE, & RODRÍGUEZ, M. (2013). *Magnesio y enfermedad renal crónica*. Nefrología (Madrid), 33 (3), 389-399.
<https://dx.doi.org/10.3265/Nefrologia.pre2013.Feb.11840>

GALIC, A. (2011). RANELATO DE ESTRONCIO: *Tratamiento para osteoporosis*. Actualizaciones en Osteología, VOL. 7(1)19-34.

GALLEGO W., M. VEGA Y P. NORIEGA. (2012). *Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos*. La Granja. Vol. 15(1): 19-26. ISSN: 1390-3799.

GENCHI, G.; SINICROPI, M. S.; LAURIA, G.; CAROCCI, A.; CATALANO, A. (2020). *The Effects of Cadmium Toxicity*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17(11), 3782–. doi:10.3390/ijerph17113782

GIBBS, F.W. (1939). *The history of the manufacture of soap*. Annals of Science, 4(2), 169–190. doi:10.1080/00033793900201191.

GOMES, A. R. A.; SOUZA, J. M. A.; LIMA, Y. M. M.; VIEIRA, M. S. T. C.; LIMA JÚNIOR, G. V.; ALENCAR, F. C. (2021). Produção de sabonetes artesanais a partir do óleo essencial do manjericão (*Ocimum basilicum* L.). *Revista Semiárido DeVisu*, Petrolina, 9(1), 25-35.

GRAEME, K; CHARLES V. POLLACK JR. (1998). *Heavy metal toxicity, part ii: lead and metal fume fever*. *J Emerg Med*, 16(2), 0–177. doi:10.1016/s0736-4679(97)00283-7.

GONZALEZ, M. H.; SOUZA, G. B.; OLIVEIRA, R. V.; FORATO, L. A.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A.R. (2009). *Microwave-assisted digestion procedures for biological samples with dilute nitric acid: identification of reaction products*, *Talanta* 79 396-401.

GOUVEIA, S.T; SILVA, FV; COSTA, L.M; NOGUEIRA, A.R.A; NOBREGA, J.A. (2001). *Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations*. *Analytica Chimica Acta* 2001, Vol 445, Issue 2.

GOUVEIA, S.T.; FATIBELLO-FILHO, O.; NOBREGA, J.A. (2000). *Infra-red heating as an alternative technique for fast sample preparation*, *J. Braz. Chem. Soc.* 11. 261-265.

GRINDLAY, G.; MORA J.; LOOS-VOLLEBREGT, M.; VANHAECKE, F. (2013). *A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 86(), 42–49 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.002>

GUIDA, M.A.B; BARBOSA, J. T.; TORRES, A. E.; FERNANDES, A. P. (2016). *Development and evaluation of analytical method for micronutrients (Na, K, Ca and Mg) determination in natura propolis samples by HR-CS FAAS*. *Revista Virtual de Química*, 8(6), 1792–1804 10.21577/1984-6835.20160120

HALL, B.; TOZER, S.; SAFFORD, B.; COROAMA, M.; STEILING, W.; LENEVEUDUCHEMIN, M. C.; MCNAMARA, C.; GIBNEY. (2007). *European consumer exposure to cosmetic products, a framework for conducting population exposure*

assessments. Food and Chemical Toxicology, 45(), 2097-2108
10.1016/j.fct.2007.06.017

HAILIN Z. & PIERRE D. (1994). *The use of microwave muffle furnace for dry ashing plant tissue samples*. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 25:9-10, 1321-1327, doi: 10.1080/00103629409369118

HASAN, S.; FARIDUDDIN, Q; ALI, B; HAYAT, S.; AHMAD, A. (2007). *Cadmium: Toxicity and tolerance in plants*. ISSN : 0254-8704. Journal of Environmental Biology, 30(2), 165-74 PMID: 20121012.

HENRIQUES, G; HIRATA, M; COZZOLINO, S. (2003). *Aspectos recentes da absorção e biodisponibilidade do zinco e suas correlações com a fisiologia da isoforma testicular da Enzima Conversora de Angiotensina*. Revista de Nutrição, 16(3), 333–345. doi:10.1590/s1415-52732003000300011.

IBRAHIM, D; FROBERG, B; WOLF, A; RUSYNIAK, D. (2006). *Heavy Metal Poisoning: Clinical Presentations and Pathophysiology*. 26(1), 67–97. doi:10.1016/j.cll.2006.02.003.

IWEBGBUE CMA, EMAKUNU OS, NWAJIEI GE, BASSEY FI, MARTINCIGH BS. (2017). *Avaliação da exposição humana a metais de alguns sabonetes de banho comumente usados e géis de chuveiro na Nigéria*. Regul Toxicol Pharmacol. 83():38-45. doi: 10.1016/j.yrtph.2016.11.013. Epub 2016 Nov 10. 27838403.

KINGSTON, H. M & HASWELL, S.J; (1997). *Microwave-enhanced chemistry – Fundamentals, sample preparation and applications*. Eds.; American Chemical Society, Washington, D.C., USA.

KORN, M.; BOA MORTE, E.; SANTOS, D.; CASTRO, J.; BARBOSA, J.; TEIXEIRA, A.; FERNANDES, A.; WELZ, B.; DOS SANTOS, W. P.; NUNE, E. (2008). *Sample Preparation for the Determination of Metals in Food Samples Using Spectroanalytical Methods—A Review*. Applied Spectroscopy Reviews, 43(2), 67–92. doi:10.1080/05704920701723980

KUNKEL, R. & MANAHAN, S. (1973). *Atomic absorption analysis of strong heavy metal chelating agents in water and waste water.* Analytical Chemistry, 45(8), 1465–1468. doi:10.1021/ac60330a024.

KUNTOM, A. (2004). *Comportamiento de los agentes quelantes en jabones a base de aceite de palma.* Malaysia: Pesiaran Institusi, Bandar Baru Bangi. Palmas - Vol. 25 No. Especial, Tomo I.

KRACHLER, M.; RADNER, H.; JRGOLIC, K. J. (1996). *Microwave digestion methods for the determination of trace elements in brain and liver samples by inductively coupled plasma mass spectrometry.* Fresenius Journal of Analytical Chemistry. V. 355, p. 120-128.

KRUG, F. J; ROCHA, F. R. P. (2019). *Métodos de preparo de amostras para análise elementar.* Editora SBQ- Sociedade Brasileira de Química, 2^a edição, São Paulo. p. 301-359.

KRUSHEVSKA, A.; BARNES, R M.; AMARASIRIWARADENA, C. J.; FONER, H.; MARTINES, L. (1992) J. Anal. At. Spectrom. 7(), 845.

LEONEL, G.M. (2015). Conversion of a commercial microwave oven to a sintering furnace controlled by computer [Master of Science Thesis, Instituto Superior Técnico Lisboa], Portugal. p. 3-13. Repositorio institucional: bist.tecnico.ulisboa.pt

LIENEMANN, C. P.; DREYFUS, S.; PECHYRAN, C.; DONARD, O.; F X (2007). *Oil gas Sci. Technol.* 62 69.

MAAROUF, M.; VAUGHN, A. R.; SHI, V. Y. (2018). *Topical micronutrients in atopic dermatitis-An evidence-based review.* Dermatologic Therapy, 31(5), e12659 e12659-. doi:10.1111/dth.12659

MAHAN, K.I.; FORDERARO, T.A.; GARZA, T.L.; MARTINEZ, G. A.; TRIVISONNO, M. R.; WILLGING, E. M. (1987). *Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead and zinc in sediments*. Anal. Chem. 1;59(7):938-45. doi: 10.1021/ac00134a003.

MARIE, P.J.; AMMANN P.; BOIVIN, G.; REY, C. (2001). *Mechanisms of Action and Therapeutic Potential of Strontium in Bone*. Calcif Tissue Int. 69(3), 121–129. doi:10.1007/s002230010055

MASOOD, N; BALOCH, G; AHMED, R; AHMED I. (2009). *Muhammad Anwar Memon and *Muhammad Sadik Memon .Serum Zinc and Magnesium in Type-2 Diabetic Patients*. Journal of the College of Physicians and Surgeons Pakistan, Vol. 19 (8): 483-486.

MATUSIEWICZ, H. (2003). Sample Preparation for Trace Element Analysis. Elsevier 41() cap. 6, *Wet digestion methods*, 193–233. doi:10.1016/S0166-526X(03)41006-4

MEHTA, A. (2015). *Handbook of Arsenic Toxicology // Arsenic and the Cardiovascular System*. 459–491. doi:10.1016/b978-0-12-418688-0.00020-4.

MCCASLIN, F. E., JR.; JANES, J. M. (1959). *The effect of strontium lactate in the treatment of osteoporosis*. Proceedings of Staff Meetings of the Mayo Clinic, Vol. 34 , pp. 329-334

MCGRATH, K. G. (2003). *An easier age of breast cancer diagnosis related to more frequent, use of antiperspirants/deodorants and underarm shaving*. European Journal of Cancer Prevention. 12(), 1479-1580.

MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MESKO, M. F.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. (2012). *Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil - a review*. Analytica Chimica Acta, 746(), 15-36.

MENEZES, R.; SOUTO, P.; KIMINAMI, GOLDSCHMIDT, R. (2010). *Microwave fast sintering of submicrometer alumina.* *Materials Research*, 13(3), 345–350. doi:10.1590/S1516-14392010000300011

MONTEIRO, A.; SANTOS, V. (2019)."Caracterização físico-química de sabonetes líquido e em barra", p. 2177-2183. In: Anais do XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Paulo: Blucher. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/cobecic2019-FTSP16.

MEUNIER, P J.; ROUX, C.; SEEMAN, E.; ORTOLANI, S.; BADURSKI, J.; SPECTOR, T.; CANNATA, J.; BALOGH, A.; LEMMEL, E.; PORS-NIELSEN, S.; RIZZOLI, R.; GENANT, H.; REGINSTER, J. (2004). *The Effects of Strontium Ranelate on the Risk of Vertebral Fracture in Women with Postmenopausal Osteoporosis.* *New England Journal of Medicine*, 350(5), 459–468. doi:10.1056/nejmoa022436

MIROCZNIK, P; ANTÔNIO, P. (2014). *Estudo e caracterização do processo de fabricação de sabão utilizando diferentes óleos vegetais.* disponível em: estudo-e-caracterizacao-do-processo-de-fabricacao-de-sabao-utilizando-diferentes-oleos-vegetais.pdf (maua.br)

MIKULA, B; PUZIO, B. (2007). *Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1,10-phenanthroline complexes on activated carbon.* *Talanta* 71(1), 136–140. doi:10.1016/j.talanta.2006.03.041

MILESTONE HELPING CHEMISTS, *Application Book, Application note HPR-CH-12.* Hand soap, [s.l: s.n].

MIRINK, D. K.; DAVIS, S.; THOMAS, D. B. (2002). *Antiperspirant use and the risk of breast cancer.* *Journal of the National Cancer Institute.* V. 94, p. 1578-1680.

MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S. (1984). *Heavy metals in natural waters.* New York: Springer-Verlag, 328p.

MOREIRA, FR; MOREIRA, JC. (2004). *Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde*. Brasil: Rev Panam Salud Publica; 15(2):119-29.

NETO, O. PINO, J. (2001). *Trabalhando a Química dos Sabões e Detergentes*. [Relatório de Atividade, não publicado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul]. Disponível em: [sabao \(seed.pr.gov.br\)](http://seed.pr.gov.br)

NOGUEIRA, R. A. (2003). *Preparo de amostras*. Grupo de Análise Instrumental Aplicada - Embrapa Pecuária. São Carlos, SP. Disponível em: CD-ROM VIII MET_final.pdf (embrapa.br)

NOLTE, J. (2003). *ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide*, 1st ed., Weinheim: Wiley – VHC.

NOVAES, C.; BEZERRA, M.; DA SILVA, E.; SANTOS, A.; DA SILVA, R., LAGO, I.; NETO, J. (2016). *A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)*. Microchemical Journal, 128, 331-346. doi:10.1016/j.microc.2016.05.015

NUNES, S.; MIYUKI TAMURA, B. (2012). *Revisão histórica das águas termais. Surgical & Cosmetic Dermatology*, vol. 4, núm. 3, 2012, pp. 252-258.

OLIVEIRA, E.. (2003). *Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 14(2), 174–182. doi:10.1590/s0103-50532003000200004

OLIVEIRA, DA COSTA. W.; DA SILVA, C. S.; FIGUEIREDO, D. J. F.; NÓBREGA, J. A.; PAIM, A. S. (2018). *Direct analysis of deodorants for determination of metals by inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 155(), 247–252. doi:10.1016/j.jpba.2018.04.004

OYEKUNLE, J. A. O., ORE, O. T., OGUNJUMELO, O. H., & AKANNI, M. S. (2021). *Comparative chemical analysis of Indigenous Nigerian soaps with conventional ones.* *Heliyon*, 7(4), e06689. doi:10.1016/j.heliyon.2021.e06689

PEREIRA, R.; CRIZEL, MA.; LA ROSA, D.; DOS SANTOS, C.; MESKO, M. (2019). *Multitechnique determination of metals and non-metals in sports supplements after microwave-assisted digestion using diluted acid.* *Microchemical Journal*, 145, 235–241. doi:10.1016/j.microc.2018.10.043.

PÉREZ G. E.; SANTOS R. F.; COTO G. E. (2009). *Homeostasis del magnesio: Etiopatogenia, clínica y tratamiento de la hipomagnesemia. A propósito de un caso.* *Nefrología (Madrid)*, 29(6), 518-524

PRASAD. A. (2008). *Zinc in Human Health: Effect of Zinc on Immune Cells.* Mol Med 14, 353-357.

QING-HAO H.; XIU-FEN L.; HE L.; GUO-CHENG D.; JIAN C. (2008). *Enhancement of methane fermentation in the presence of Ni²⁺ chelators.* *Biochemical Engineering Journal*, 38(1), 98–104. doi:10.1016/j.bej.2007.07.002

QUESADA G, JM. (2004). *El estroncio, un reto al paradigma vigente en el tratamiento de la osteoporosis.* *Rev Esp Enferm Metab Oseas*, 13(3), 49-51

QUINO, I.; RAMOS, O.; GUISBERT, E. (2007). *Determinación del límite de detección instrumental (LDI) y límite de cuantificación instrumental (LCI) en elementos traza de agua subterránea.* *Revista Boliviana de Química*, 24(1), 53-57.

RAHIMZADEH, R. M.; RAFATI RAHIMZADEH, R. M.; KAZEMI, S., & MOGHADAMNIA, A. A. (2017). *Cadmium toxicity and treatment: An update.* *Caspian journal of internal medicine*, 8(3), 135–145. <https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135>

RAVN, H.; MEYER, A. (2014). *Chelating agents improve enzymatic solubilization of pectinaceous co-processing streams.* Process Biochemistry, 49(2), 250–257. doi:10.1016/j.procbio.2013.11.010

REGINSTER, JY; DEROISY, R; JUPSN I. (2003). *Strontium ranelate: a new paradigm in the treatment of osteoporosis.* Drugs of Today, 39(2):89-101 doi: 10.1358/dot.2003.39.2.799416.

REHAN, I.; GONDAL, M.; REHAN, K.; SULTANA, S.; KHAN, S.; REHMAN, M.; ABDUL WAHEED, A.; MUHAMMAD S. (2021). *Nondestructive Determination of Chromium, Nickel, and Zinc in Neem Leaves and Facial Care Products by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).* ANALYTICAL LETTERS, 1-14 DOI: [10.1080/00032719.2021.1979572](https://doi.org/10.1080/00032719.2021.1979572)

REGLA, I. VÁZQUEZ, E.; CUERVO, D.; NERI, A. (2014). *La química del jabón y algunas aplicaciones.* Revista Digital Universitaria ISSN: 1607 - 6079, 15(5).

RESTRIÇÃO EUROPEA. Annex VI, Last update: 22/09/20. Accesado em 20 fevereiro 2022, disponível em: ec.europa.eu

REZIĆ, I.; STEFFAN, I. (2007). *ICP-OES determination of metals present in textile materials.* Microchemical Journal, 85(1), 46–51. doi:10.1016/j.microc.2006.06.010

RIBANI, M. (2004). *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.* Quim. Nova, Vol. 27, No. 5, 771-780.

ROSA, L L ; SOBREIRA, F H O ; SOARES, T C A E ; SANTOS, J R B. (2020). Uso do sabonete líquido como estratégia de higiene no controle da COVID-19 no Município de Seropédica, Rio de Janeiro. Braz. J. of Develop., 6 (11), 89699-89714.

SAPER, R.B. e RASH, R. (2009). *Zinc: an essential micronutrient.* Am Fam Physician. May 1;79(9):768-72. PMID: 20141096; PMCID: PMC2820120.

- SALVADOR, A.; PASCUAL-MARTÍ, M.C.; ARAGÓ, E.; CHISVERT, MARCH, J. G. (2000). *Determination of selenium, zinc and cadmium in antidandruff shampoos by atomic spectrometry after microwave-assisted sample digestion.* Talanta. Vol. 51(), p. 1171-1177.
- SANCHEZ, A. (2016). *El estroncio en el tratamiento de la osteoporosis.* Osteol, 12(1), 7-10.
- SANI, A.; GAYA, M. B.; ABUBAKAR, F. A. (2016). *Determination of some heavy metals in selected cosmetic products, sold in Kano metropolis, Nigeria.* Toxicology Reports. V. 3, p. 866-869.
- SEIFOLLAH, N.; CENGIZ, M. T. (1987). *Comparison of microwave and muffle furnace for citrus juice sample preparation and analysis using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.* Microchemical Journal, 36(2), 240–244. doi:10.1016/0026-265x(87)90160-3
- SILVA, C. NÓBREGA, J. (2002). *Análise de suspensões de argilas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido com configuração axial.* Quim. Nova, Vol. 25, No. 6B, 1194-1196.
- SILVA, E. G. P.; SANTOS, A. C. D.; COSTA, A. C. S.; FORTUNATO, D. M. D.; JOSE, N. M.; KORN, M. G. A.; DOS SANTOS, W. N. L; FERREIRA, S. L. C.; (2006). *Determination of manganese and zinc in powdered chocolate samples by slurry sampling using sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry.* Microchemical Journal, 82(2), 159–162. doi:10.1016/j.microc.2006.01.008
- SKOOG, D., F.; HOLLER S. R. C. (2009). *Principios de Análisis Instrumental.* Cengage Learning Editores,S.A.de C.V., Una Compañía de Cengage Learning, Inc México, S.A.U, 6 ed.

SNEDDON, J. e VINCENT, M. (2008). *ICP-OES and ICP-MS for the Determination of Metals: Application to Oysters.* Letras Analíticas, 41:8, 1291 1303, DOI: 10.1080/00032710802013991

SONG, Y.; HE, K; LEVITAN, E. B.; MANSON, J. E.; LIU, S. (2006). *Effects of oral magnesium supplementation on glycaemic control in Type 2 diabetes: a meta-analysis of randomized double-blind controlled trials.* Diabetic medicine: a journal of the British Diabetic 23(10), 1050–1056. doi:10.1111/j.1464-5491.2006.01852.x

SOUSA, M. H.; SILVA, GERALDO J.; DEPEYROT, J.; TOURINHO, F. A.; ZARA, LUIZ F. (2011). *Chemical analysis of size-tailored magnetic colloids using slurry nebulization in ICP-OES.* Microchemical Journal, 97(2), 182–187. doi:10.1016/j.microc.2010.09.002

SOUSA, R.A; CAMPOS, N.S.; ORLANDO, R. (2015). *Preparação de amostras para análise elementar* [Apostila, Universidade Federal de Juiz de Fora]. Disponível em: www.ufjf.br.

SCHIFER, T.; BOGUSZ JUNIOR, S.; MONTANO, M. (2013). ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DO CHUMBO. Infarma - Ciências Farmacêuticas, [S.I.], v. 17, n. 5/6, p. 67-72. ISSN 2318-9312. Disponível em: <<http://revistas.cff.org.br/?journal=infarma&page=article&op=view&path%5B%5D=273>>. Acesso em: 29 junho. 2021.

SODRÉ, F.; PERALTA-ZAMORA, P.; GRASSI, M. (2004). *Digestão fotoquímica, assistida por micro-ondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre.* Química Nova, 27(5), 695–700. doi:10.1590/s0100-40422004000500003

SOMAVILLA, H. A; MILANI, B. I. (2013). *Desenvolvimento e controle físico-químico de sabonete líquido com digluconato de clorexidina.* Brasil Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada. Apl;34(4):537-543 ISSN 1808-4532.

SOUZA, S. N. P.; NASCENTES, C. C.; COSTA, L. M (2013). *Validation of a microwave-assisted digestion procedure of pate samples, using diluted HNO₃ for Fe and Zn determination by FS FAAS*. Analytical Methods. V. 5, p. 6411- 6415.

SOUZA, A.; PEREIRA, C.; JADO, B.; ORESTE, E.; VIEIRA, MA.; RIBEIRO, ANDERSON S.; VENDRUSCOLO, C.; NUNES, A. (2015). *Determination of Cd and Pb in xanthan gum samples by GFAAS*. *Química Nova*, 38(2). doi:10.5935/0100-4042.20140298.

SOUZA, A; MORASSUTI, C; BATISTA, W. (2018). *Poluição do ambiente por metais pesados e utilização de vegetais como bioindicadores*. Acta Biomédica Brasiliensis, 9(3), 95-106. DOI: <http://dx.doi.org/10.18571/acbm.189>

SKORYNA, S. C. (1981). *Effects of oral supplementation with stable strontium*. *Canadian Medical Association journal*, 125(7), 703–712.

SPITZ, L. (2010). *Soaps Manufacturing Technology*. Highland Park, Illinois: AOCS Press, p. 13-33, 307-311.

STANISLAV V. Y. (2020). *Rapid qualitative and quantitative HPLC/MS analysis of ethylenediaminetetraacetic acid in a pharmaceutical product without prior sample preparation*. Journal of Pharmacy & Pharmacognosy Research, 8 (4), 299-307, 2020

SULAIMAN, I.; ALKUBAISY, R.; SALMAN, J. (2017). *Determinação de alguns elementos essenciais em ervas medicinais iraquianas*. *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Sciences*, 26(1), 234-240

TAGHIZADEH, M.; GHASEMZADEH, R.; ASHRAFIZADEH, S.N; SABERYAN, K.; GHANADI MARAGHEH, M. (2008). *Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction*. *Hydrometallurgy*, 90(2-4), 115–120. doi:10.1016/j.hydromet.2007.10.002

TAYLOR, V.; TOMS, A.; LONGERICH, H. (2002). *Acid digestion of geological and environmental samples using open-vessel focused microwave digestion*. Anal Bioanal Chem, 372(2), 360–365. doi:10.1007/s00216-001-1172-z

TEIXEIRA, G. (2011). *Otimização das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas preparadas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara]. Repositorio institucional: repositorio.unesp.br

TOŠIĆ, S.; MITIĆ, S.; VELIMIROVIĆ, D.; STOJANOVIĆ, G.; PAVLOVIĆ, A.; PECEV-MARINKOVIĆ, E. (2015). *Elemental composition of edible nuts: fast optimization and validation procedure of an ICP-OES method*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 95(11), 2271–2278. doi:10.1002/jsfa.6946.

THEPTAT, P.; CHAVADEJ, S.; SCAMEHORN, J. (2013). 'A Comparison of Conventional and Biodegradable Chelating Agent in Different Type of Surfactant Solutions for Soap Scum Removal'. International Journal of Environmental and Ecological Engineering, 7(4), 215 - 218.

TWYMAN, R.M. (2005). *Encyclopedia of Analytical Science || SAMPLE DISSOLUTION FOR ELEMENTAL ANALYSIS | Wet Digestion.*, 146–153. doi:10.1016/b0-12-369397-7/00539-2

USEPA- United States Environmental Protection Agency –Method 6010D (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. (Update VI, Revision 5) Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6010d.pdf>. Acessado em outubro de 2021.

VAUGHN, A. R.; FOOLAD, N.; MAAROUF, M.; TRAN, K. A.; SHI, V. Y. (2019). *Micronutrients in Atopic Dermatitis: A Systematic Review*. The Journal of Alternative and Complementary Medicine, 25(6):567-577 doi:10.1089/acm.2018.0363

VALLEE, B.; AULD, D. (1990). *Zinc coordination, function, and structure of zinc enzymes and other proteins*. *Biochemistry*, 29(24), 5647–5659. doi:10.1021/bi00476a001

VIRGA, R; GERALDO, L; SANTOS, F. (2007). *Assessment of heavy metal contamination in blue crab specimens*. *Food Sci. Technol*, 27 (4), : 779-785 <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000400017>

VOLPE, M. G.; NAZARRO, M.; COPPOLA, R.; RAPUANO, F.; AQUINO, R. P. (2012). *Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetic from China, Italy and USA*. *Microchemical Journal*. V. 101, p. 65-69.

WADE, L. (2012). *Química orgánica*, V 2, 7^a edición. México: Pearson educación; p. 1205-1208.

WASILEWSKA, M.; GOESSLER, W.; ZISCHKA, M.; MAICHIN, B.; KNAPP, G. (2002). *Efficiency of oxidation in wet digestion procedures and influence from the residual organic carbon content on selected techniques for determination of trace elements*, *J. Anal. At. Spectrom*. 17. 1121-1125

XIE, H. e KANG, Y. (2009). *Role of Copper in Angiogenesis and Its Medicinal Implications*. *Current Medicinal Chemistry*, 16(10), 1304–1314. doi:10.2174/092986709787846622

YOUSEFI, S., EMAM-DJOMEH, Z., MOUSAVI, S.M.A. GHOLAM, R. A. (2011). Comparing the Effects of Microwave and Conventional Heating Methods on the Evaporation Rate and Quality Attributes of Pomegranate (*Punica granatumL*) Juice Concentrate. *Food and Bioprocess Technology - FOOD BIOPROCESS*, 5(4), 1328–1339. <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0603-x>