

Artigo

Aplicação de Planejamento de Experimentos para a Otimização da Extração em Ponto de Nuvem para Determinação de Metais em Maquiagem de Olho

Nogueira, A. B.;* Severino, P. B.; Pinheiro, N. P.; Souza, E. F.; Etchegaray, A.; Mendes, R. K.

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (4), 1371-1383. Data de publicação na Web: 25 de abril de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Application of Factorial Design to Optimize Cloud Point Extraction on the Determination of Metals in Eye Makeup

Abstract: Experimental design is an important chemometric tool for systemic optimization, allowing the study of a number of variables concomitantly, thus reducing the number of tests, time and reagents that are used in addition to reduce the amount of generated residues. In the present work the main objective was to use a factorial design 2^2 with central and axial points for optimization of cloud point extraction in order to determine cadmium, nickel, lead and cobalt by flame atomic absorption spectrometry. Variables that were studied in this factorial design were the amount of complexing agent, ammonium pyrrolidone dithiocarbamate (APDC) and the amount of surfactant (Triton X-100). Analysis of the math models that were developed from the design experiments demonstrated that in the case of nickel and cobalt these variables did not contribute significantly to increase absorbance readings. On the other hand, in the determination of cadmium the results have shown that it is necessary to reduce the amount of complexing agent, and for lead, it was shown to be necessary to increase both the amounts of complexing agent and surfactant. After optimization, the cloud point extraction was carried out using eye makeup samples, which presented concentrations for nickel and lead within 4.96 and $14.03 \times 10^1 \text{ mg.kg}^{-1}$. These values are within the allowed range of the Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), which establishes the limits of 20 mg.kg^{-1} and 100 mg.kg^{-1} respectively for lead and other metals in artificial organic dyes for cosmetics. Although the samples studied here have shown to be in a concentration range that would exempt them from a pre-concentration step, considering the analysis by atomic absorption spectrometry, the use of cloud point extraction has shown to be effective and also recommended in cases in which the analyzed metals are present in trace amounts.

Keywords: Multivariate optimization; cloud point extraction; metals.

Resumo

O planejamento de experimentos é uma ferramenta quimiométrica importante para uma otimização sistemática, permitindo estudar todas as variáveis simultaneamente, reduzindo o número de ensaios, o tempo, reagentes e a geração de resíduos. Neste trabalho, o principal objetivo foi empregar o planejamento de experimentos 2^2 com pontos centrais e axiais para a otimização da extração em ponto de nuvem para a determinação de cádmio, níquel, chumbo e cobalto por espectrometria de absorção atômica por chama. As variáveis estudadas neste planejamento foram a quantidade de complexante (pirrolidina ditiocarbamato de amônio - APDC) e do surfactante (Triton X-100). Avaliando os modelos matemáticos desenvolvidos a partir dos resultados do planejamento experimental, notou-se que para níquel e cobalto, estas variáveis não se mostraram significativas para o aumento da absorvância. Já para o aumento do sinal do cádmio é necessário diminuir a quantidade de complexante e, para o chumbo, deve-se aumentar a quantidade de complexante e surfactante. Após a otimização, a extração em ponto de nuvem foi aplicada em amostras de maquiagem de olho que apresentaram concentrações destes metais entre $4,96$ a $14,03 \cdot 10^1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Estes valores estão de acordo com os limites da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que estabelece limites de 20 mg.kg^{-1} a 100 mg.kg^{-1} respectivamente para chumbo e outros metais em corantes orgânicos artificiais empregados em cosméticos. Apesar das amostras estudadas apresentarem faixa de concentração que dispensaria a etapa de pré-concentração para a espectrometria de absorção atômica, a extração em ponto de nuvem se mostrou eficiente e recomendável nos casos em que estes metais se encontrem em níveis de traços.

Palavras-chave: Otimização multivariada; extração em ponto de nuvem; metais.

* Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Grupo de Pesquisa "Metrologia Química, Quimiometria e Química Analítica", Faculdade de Química, Rodovia D. Pedro I, Km 136, CEP 13086-900, Parque das Universidades, Campinas-SP, Brasil.

✉ aleborin@puc-campinas.edu.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150075](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150075)

Aplicação de Planejamento de Experimentos para a Otimização da Extração em Ponto de Nuvem para Determinação de Metais em Maquiagem de Olho

Alessandra B. Nogueira,^{a,*} Patrícia B. Severino,^a Nayara Bianca Pinheiro,^a Elizabeth Fátima Souza,^b Augusto Etchegaray,^b Renata Kelly Mendes^a

^a Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Grupo de Pesquisa “Metrologia Química, Quimiometria e Química Analítica”, Faculdade de Química, Rodovia D. Pedro I, Km 136, CEP 13086-900, Parque das Universidades, Campinas-SP, Brasil.

^b Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Grupo de Pesquisa “Química Ambiental e dos Materiais” Faculdade de Química, Rodovia D. Pedro I, Km 136, CEP 13086-900, Parque das Universidades, Campinas-SP, Brasil.

* aleborin@puc-campinas.edu.br

Recebido em 4 de novembro de 2014. Aceito para publicação em 24 de abril de 2015

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes e amostras

2.2. Curvas analíticas e configuração do espectrômetro de absorção atômica

2.3. Planejamento experimental 2² com pontos centrais e axiais

2.4. Preparo das amostras de maquiagem de olho

2.5. Extração em ponto de nuvem

3. Resultados e Discussão

3.1. Otimização multivariada da extração em ponto de nuvem

3.2. Determinação de metais em amostras de maquiagem de olho

4. Conclusões

1. Introdução

Os pigmentos usados em produtos de beleza, como maquiagem e esmaltes de unha, na maioria dos casos, são compostos inorgânicos/orgânicos de metais, ou que podem estar contaminados com eles, como: chumbo, cádmio, cobalto, níquel entre

outros.¹ Assim, é necessário um controle sobre as quantidades de metais nos mais diversos produtos, pois estes podem trazer riscos para a saúde. Por exemplo, o cádmio pode interagir com grupos carregados negativamente, existentes na parede celular (fosforilas, hidroxilas, carboxilas e sulfidrilas) e, desta forma, ser adsorvido.² Este metal pode se acumular nos rins, prejudicando o

funcionamento dos mesmos. No caso do níquel, muito usado na produção de ligas, na galvanoplastia, fertilizantes, complexos vitamínicos e em alguns cosméticos, é um elemento carcinogênico às vias respiratórias.³ O cobalto é um micronutriente essencial para plantas e faz parte da vitamina B₁₂, porém, quando o ser humano é exposto a altos níveis desse metal podem ocorrer dermatites e problemas no pulmão e coração.⁴ No caso do chumbo, seus efeitos nocivos são conhecidos, entre eles: a redução das atividades enzimáticas, das funções renais e dificuldades neuromusculares.⁵

Com a preocupação sobre a quantidade de metais em cosméticos, Jallad e Espada-Jallad⁶ analisaram amostras de tintura para cabelos e tatuagem a base de henna (*Lawsonia inermis*), por espectrometria de emissão atômica (ICP-OES) e detectaram chumbo em uma faixa de concentração de 2,29 a 65,98 mg.L⁻¹. Também foi encontrado chumbo em amostras de batom na faixa de 0,33 a 3.760 mg.L⁻¹ e para sombra de olho em uma faixa de 0,42 a 58,7 mg.L⁻¹ desse metal.⁷

No Brasil, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) através da Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) n° 79 de Agosto de 2000⁸ limita impurezas máximas de metais em corantes orgânicos artificiais em: bário até 500 mg.Kg⁻¹, arsênio até 3 mg.Kg⁻¹, chumbo até 20 mg.Kg⁻¹ e metais pesados, além do chumbo, até 100 mg.Kg⁻¹.

Existem diferentes técnicas analíticas para a determinação de metais, entre elas, a espectrometria de absorção atômica por chama, que é uma técnica consolidada, acessível e de fácil manuseio. Porém, uma desvantagem é a sua baixa sensibilidade exigindo que, para a análise de pequenas concentrações de analitos, seja realizada uma etapa de pré-concentração.

Há diferentes maneiras de separar e pré-concentrar analitos, porém, algumas consomem uma quantidade significativa de solventes orgânicos, tempo e energia. Dentro do contexto da Química Analítica Verde busca-se desenvolver metodologias analíticas alternativas que usem menor quantidade de

reagentes tóxicos, gerem menos resíduos e, dessa forma, produzam menor impacto ao ser humano e ao ambiente.⁹⁻¹¹

Como exemplo de extrações consideradas alinhadas à Química Analítica Verde existem a microextração em fase líquida, a microextração em fase sólida, a extração por fluido supercrítico, líquidos iônicos e a extração em ponto nuvem.¹²⁻¹⁴ A extração em ponto nuvem, introduzida em 1976 por Watanabe e Tanaka, inicialmente para pré-concentração de metais, é uma técnica de separação e extração que emprega, no lugar de solventes orgânicos, os surfactantes. Os surfactantes são importantes para a Química Analítica, particularmente, na formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares.¹⁵

Além disso, essa extração apresenta capacidade de concentrar empregando reagentes de baixo custo, de fácil aquisição e com procedimento relativamente simples.^{16,17} Também emprega pequena quantidade de amostra e apresenta segurança operacional (em razão da baixa inflamabilidade do surfactante, baixa toxicidade para o analista e para o ambiente).^{18,19}

Conceitualmente, a extração em ponto de nuvem é uma técnica que se baseia no fenômeno em que uma solução aquosa de surfactante torna-se turva por adição de uma substância apropriada ou por alteração de suas propriedades (temperatura ou pressão). A turbidez ocorre porque o surfactante atinge seu ponto nuvem. Nesse momento, a solução separa-se em duas fases distintas: uma rica em surfactante e de pequeno volume, contendo o analito orgânico ou inorgânico desejado, e outra fase aquosa (solução da matriz) de grande volume que deve ser descartada.²⁰ A explicação da formação do ponto de nuvem ainda é discutida. Para alguns autores, o fenômeno ocorre devido ao aumento da agregação micelar quando a temperatura é aumentada. Assim quaisquer íons metálicos que interajam diretamente com as micelas, ou ligando-se a um quelante (também denominado de complexante) hidrofóbico após a etapa de

pré-concentração, podem ser extraídos por este procedimento.²¹

Existem muitos estudos que empregaram a técnica de ponto de nuvem para a pré-concentração de metais. Para a pré-concentração de espécies de cromo em amostras ambientais, Kiran e colaboradores²² usaram o bis-(2-hidroxi-1-naftaldeido)tiourea como agente quelante e Triton X-100 como agente surfactante. Jiang e colaboradores²³ empregaram esta extração para a pré-concentração de antimônio, presente em embalagens de alimentos, e usaram APDC (pirrolidina de ditiocarbamato de amônio) como quelante e Triton X-114 como surfactante.

A extração em ponto de nuvem (CPE) também foi empregada na pré-concentração de molibdênio,²⁴ cobre,²⁵ ferro, cobalto e níquel²⁶ em amostras de água; de ferro em cerveja²⁷ e de cádmio e chumbo em amostras de tabaco.²⁸ Dadfarnia e colaboradores,²⁹ ao invés de agente quelante, empregaram a extração de cádmio por par iônico, na qual o cádmio foi convertido a $[CdI_4]^{-2}$ e extraído pelo surfactante como par iônico com o cátion metiltriocetilamônio.

A desvantagem deste tipo de extração é a necessidade de otimização das condições como tempo de equilíbrio, pH, força iônica, concentração e tipo do surfactante.³⁰

O termo otimização significa a melhora do desempenho de um sistema, processo ou produto e está sendo bastante empregado em Química Analítica. Normalmente, esta otimização é realizada com uma variável por vez, ou seja, varia-se um fator mantendo-se os outros fatores constantes. Entretanto, esta estratégia, além de produzir um maior número de ensaios, e conseqüentemente, uma maior demanda de reagentes e tempo, não permite que os efeitos da interação entre as variáveis sejam estudados.^{31,32}

Para resolver este problema é possível empregar técnicas de estatística multivariada, mais conhecidas em Química, como planejamento de experimentos. Kolachi e colaboradores³³ realizaram

otimização multivariada através do planejamento saturado (Plackett-Burman) para obter as melhores condições da pré-concentração de zinco em extratos de plantas medicinais. Foram avaliadas a concentração dos agentes quelantes, do surfactante Triton X-114, o pH, a temperatura e o tempo de incubação.

O planejamento Taguchi também foi empregado para otimizar a extração em ponto de nuvem para pré-concentração de selênio em amostras biológicas.³⁴ Nesta otimização foram estudadas as porcentagens de surfactante, concentração de sal, temperatura, tempo de equilíbrio e pH.

Para a determinação de cobre, ferro e chumbo em nafta, Brum e colaboradores³⁵ otimizaram a concentração do surfactante (Triton X-100 e Triton X-114) e a concentração de ácido nítrico através do planejamento Doehlert. Com este mesmo tipo de planejamento Ferreira e colaboradores³⁶ otimizaram a pré-concentração de molibdênio, em água do mar, através da extração em ponto de nuvem, variando a concentração do complexante, a agitação, a concentração de ácido clorídrico e o volume da solução.

Empregando planejamento Plackett-Burman e planejamento estrela foram estudadas a concentração do surfactante, de dois tipos de complexantes, o pH, o tempo de incubação e a temperatura a fim de otimizar a pré-concentração de chumbo em amostras de sangue.³⁷

Nesse contexto, neste trabalho o planejamento experimental 2^2 com pontos centrais e axiais (ou também denominado "planejamento estrela") foi aplicado para a otimização da extração em ponto de nuvem para a pré-concentração e determinação de metais em amostras de maquiagem de olho.

2. Parte Experimental

2.1. Reagentes e Amostras

Os reagentes usados foram: nitrato de cobalto (Dinâmica), solução padrão cádmio e níquel 1000 mg/L (Vetec), solução padrão chumbo 1000mg/L (Merck), solução tampão pH 4,00, pH 7,00 e pH 9,00 (Nalgon), ácido acético (Dinâmica), acetato de sódio anidro (Synth), éter de t-octilfenoxipolioxietileno OPE₉₋₁₀ (Triton X-100) (Vetec), pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC) (Fluka) e ácido clorídrico (Dinâmica).

Foram analisadas seis amostras de maquiagem de olho nas cores azul e marrom (marcas A à F) e cinco marcas para cor rosa (marcas A à E).

2.2. Curvas analíticas e configuração do espectrômetro de absorção atômica por chama

Foram construídas as curvas analíticas, em duplicata, para níquel, chumbo, cobalto (10 a 100 mg.L⁻¹) e cádmio (10 a 50 mg.L⁻¹). As medidas foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer Analyst 300 empregando a lâmpada de cátodo oco

para cada metal. A resolução espectral utilizada foi de 0,70 nm e a estequiometria da chama foi com a vazão de 10 mL.min⁻¹ de acetileno e 3 mL.min⁻¹ de ar.

2.3. Planejamento experimental 2² com pontos centrais e axiais

Para a otimização da extração em ponto de nuvem para todos os analitos foi empregado o planejamento experimental 2² com pontos centrais e axiais (ou “planejamento estrela”).³⁸

O procedimento do ponto de nuvem foi realizado com soluções padrão dos quatro metais a 10mg.L⁻¹. Os níveis e fatores do planejamento são apresentados na Tabela 1. Os fatores escolhidos para o estudo foram o complexante (APDC) e o surfactante não iônico (Triton X-100, c.m.c. 0,27 ×10⁻³mol.L⁻¹).³⁹

Os níveis dos pontos centrais se basearam no trabalho de Donati e colaboradores.⁴⁰

Tabela 1. Níveis e fatores do planejamento 2² com pontos centrais e axiais.

Fatores/ Níveis	-1,41	-1,0	0	+1,0	+1,41
APDC (mL)	0,22	0,30	0,50	0,70	0,78
Triton X-100 (mL)	0,22	0,30	0,50	0,70	0,78

A Tabela 2 apresenta a matriz de sinais e as variáveis correspondentes. Todos os ensaios, para cada metal, foram feitos em duplicata. Para cada duplicata, o procedimento da extração foi feito três vezes para que fosse possível obter volume de

extrato suficiente para ser aspirado no espectrômetro de absorção atômica.

Os modelos lineares e quadráticos serão gerados a partir dos resultados dos ensaios do planejamento através das planilhas de Teófilo e colaboradores.⁴¹

Tabela 2. Matriz de sinais do planejamento experimental.

Ensaíos	1 - APDC	2 - Triton	1 -APDC (mL)	2- Triton (mL)
1	-1	-1	0,30	0,30
2	+1	-1	0,70	0,30
3	-1	+1	0,30	0,70
4	+1	+1	0,70	0,70
5	0	0	0,50	0,50
6	0	0	0,50	0,50
7	0	0	0,50	0,50
8	-1,41	0	0,22	0,50
9	0	-1,41	0,50	0,78
10	+1,41	0	0,78	0,50
11	0	+1,41	0,50	0,78

2.4. Preparo das amostras de maquiagem de olho

As camadas superficiais das maquiagens de olho foram eliminadas por meio de uma leve raspagem para depois serem coletadas as amostras para análise. Foi pesado 1,0 g de cada amostra em um béquer de 150 mL. Adicionaram-se 40 mL de água deionizada e 10 mL de ácido clorídrico concentrado. Foi realizado aquecimento com agitação até a ebulição, que foi mantida durante cinco minutos. Após o resfriamento, a solução foi filtrada e transferida para balão volumétrico de 100 mL. O volume foi completado com água deionizada, e cada amostra foi homogeneizada e para a realização da extração em ponto de nuvem.⁴²

2.5. Extração em ponto de nuvem

Em um tubo de ensaio foram adicionados 10 mL da solução da amostra após digestão, 1 mL da solução tampão ácido acético/acetato de sódio pH 4,5. Adicionou-se também a quantidade ótima, após a otimização multivariada, em mL, da solução

APDC 0,6% (para o ponto central, 0,5 mL, com a concentração final de $1,59 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹). Essa mistura foi agitada e deixada para reagir por 20 minutos.⁴⁰

Depois dos 20 minutos, foi adicionada a quantidade ótima, após a otimização multivariada, em mL, de uma solução 5% v/v de Triton X-100 (para o ponto central, 0,5 mL, com concentração final de $3,95 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹). A solução foi agitada e aquecida a 45°C por 20 minutos. Em seguida foi centrifugada a 4000 RPM por 10 minutos, para que ocorresse a separação de fases. Depois de visível a separação de fases, a solução foi levada ao freezer por 20 minutos para aumentar a viscosidade da fase rica em surfactante e facilitar a remoção do sobrenadante (fase pobre em surfactante) através de aspiração com micropipeta. Após a remoção da fase pobre, adicionou-se 1 mL de tampão à fase rica para diminuir sua viscosidade. Como mencionado, para cada duplicata do ensaio, este procedimento foi realizado três vezes para que se atingisse um volume suficiente para ser aspirado no espectrômetro de absorção atômica por chama.

3. Resultados e Discussão

3.1. Otimização multivariada da extração em ponto de nuvem

A Tabela 3 apresenta as absorvâncias médias referentes aos ensaios do planejamento de experimentos 2^2 (ensaios 1

à 4) com pontos centrais (ensaios 5 à 7) e axiais (ensaios 8 à 11).

Os modelos lineares e quadráticos são apresentados na Tabela 4. As variáveis apontadas em negrito nos modelos matemáticos são estatisticamente significativas.

Tabela 3. Resultados dos ensaios do planejamento de experimentos

Ensaio	Absorvância média Ni	Absorvância média Pb	Absorvância média Co	Absorvância média Cd
1	0,112	0,204	0,104	0,470
2	0,113	0,236	0,108	0,429
3	0,104	0,288	0,131	0,474
4	0,121	0,225	0,118	0,437
5	0,113	0,207	0,127	0,446
6	0,079	0,216	0,129	0,446
7	0,133	0,213	0,132	0,448
8	0,086	0,286	0,133	0,481
9	0,117	0,205	0,117	0,400
10	0,136	0,258	0,124	0,425
11	0,113	0,243	0,117	0,424

Tabela 4. Modelos lineares e quadráticos gerados a partir dos ensaios do planejamento de experimentos (X_1 : APDC; X_2 : Triton X-100)

Metal	Peso atômico (g/mol)	Configuração eletrônica dos átomos	Estados de oxidação mais importantes	Modelos Lineares	Modelos quadráticos
Ni	58,7	[Ar]3d ⁸ 4s ²	II	$Y = 0,109 + 0,011 X_1 - 7 \cdot 10^{-4} X_2$	$Y = 0,096 + 0,011 X_1 + 0,007 X_1^2 + 0,009 X_2^2 + 0,004 X_1 X_2$
Co	58,9	[Ar]3d ⁷ 4s ²	II, III	$Y = 0,121 - 0,003 X_1 + 0,005 X_2$	$Y = 0,131 + 0,005 X_2 - 0,01 X_2^2$
Cd	112,4	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	II	$Y = 0,443 - 0,018 X_1 + 0,005 X_2$	$Y = 0,443 - 0,02 X_1 + 0,005 X_1^2 + 0,011 X_1 X_2 - 0,01 X_2^2$
Pb	207,2	[Xe]4f ¹⁰ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	II	$Y = 0,237 - 0,009 X_1 + 0,016 X_2$	$Y = 0,215 + 0,01 X_1 + 0,016 X_2 + 0,026 X_1^2 + 0,002 X_2^2 - 0,002 X_1 X_2$

É possível observar que não há mudança significativa na absorvância do cobalto e níquel, considerando a faixa estudada dos fatores de APDC (X_1) e Triton (X_2), pois os coeficientes que acompanham estas variáveis não são significativos. Já para o cádmio, a diminuição de APDC (X_1) provoca uma melhora significativa na resposta. Para o chumbo, analisando o modelo quadrático, o aumento das quantidades de complexante e surfactante aumenta a absorvância.

Na extração por ponto de nuvem dos íons níquel II (d^8) e cobalto II (d^7), a faixa estudada de concentração dos fatores de APDC e Triton X-100 não mostrou influência significativa desses fatores na separação dos analitos. Isso se deve provavelmente ao fato de que esses cátions, com distribuição de carga assimétrica, são os que apresentam os menores raios iônicos e distâncias M-O, assim como menores polarizabilidade atômica e dureza química, formando aquocomplexos hexacoordenados de geometria octaédrica.⁴³⁻⁵⁴ Com configurações eletrônicas d^7 e d^8 , os ligantes APCD podem ser atraídos para mais perto do núcleo dos íons níquel e cobalto, facilitando a inserção do complexo nas micelas de Triton X-100, mesmo com a presença de quantidades desses compostos no meio inferiores às estudadas.

Já no caso da extração por ponto de nuvem dos íons cádmio II (d^{10}) e chumbo II (d^{10}), com os maiores raios iônicos e distâncias M-O e com distribuição simétrica de densidade eletrônica, formando aquocomplexos hexacoordenados de geometria octaédrica e hemidirigida,^{44,55} respectivamente, os comportamentos são muito distintos.

No caso do cádmio, a diminuição da quantidade de APDC provoca uma melhora significativa na resposta; enquanto no caso do chumbo, o aumento das quantidades de complexante e surfactante aumenta a resposta. Além dos íons cádmio II e chumbo II

formarem aquocomplexos diferentes, a diferença observada de comportamento pode estar relacionada ao fato de que os íons cádmio II apresentam polarizabilidade atômica significativamente menor e dureza química quase quatro vezes maior do que a dos íons chumbo II, mais próximas das dos íons níquel II e cobalto II do que do chumbo II. Portanto, os íons cádmio II necessitariam das menores quantidades da faixa estudada de APDC no meio para a complexação. Já no caso dos íons chumbo II, as altas polarizabilidade atômica e dureza química, bem como a formação do aquocomplexo hexacoordenado hemidirigido parecem resultar na necessidade da presença de quantidades maiores do complexante APDC e do surfactante Triton para que a extração seja favorecida.

Assim, na determinação de cobalto e níquel na maquiagem, diante dos resultados do planejamento experimental, para a extração em ponto de nuvem foram usadas as quantidades de APDC e Triton X-100 referentes ao ponto central, ou seja, de 0,3 mL. Já para o cádmio, foram usados 0,22 mL de APDC e 0,3 mL (ponto central) de Triton X-100. Finalmente, para o chumbo, foram usados 0,78 mL de complexante (APDC 0,6%) e 0,78 mL do surfactante (Triton X-100 5%).

3.2. Determinação de metais em amostras de maquiagem de olho

Considerando as quantidades ótimas para cada metal após a otimização, foi realizada a pré-concentração em ponto de nuvem nas amostras de maquiagem, as leituras das absorvâncias e os cálculos das concentrações dos metais (Ni, Pb, Co e Cd) a partir das curvas analíticas. As Tabelas 5, 6 e 7 apresentam as concentrações dos quatro metais para as amostras de maquiagem de olho nas cores azul, marrom e rosa, respectivamente.

Tabela 5. Resultados das concentrações dos metais nas amostras de maquiagem de olho para cor azul

Cor azul				
Marcas	Média Ni (mg.kg ⁻¹)	Média Pb (mg.kg ⁻¹)	Média Co (mg.kg ⁻¹)	Média Cd (mg.kg ⁻¹)
A	6,78	14,21	6,30	6,36
B	6,18	14,21	6,12	6,29
C	5,87	13,17	5,35	6,29
D	6,78	14,03	6,12	6,00
E	6,93	14,55	5,73	6,22
F	6,93	13,17	5,15	6,04
Média (mg.kg⁻¹)	6,57 ±0,44	13,89±0,58	5,79±0,46	6,20±0,15

Tabela 6. Resultados das concentrações dos metais nas amostras de maquiagem de olho para cor marrom

Cor marrom				
Marcas	Média Ni (mg.kg ⁻¹)	Média Pb (mg.kg ⁻¹)	Média Co (mg.kg ⁻¹)	Média Cd (mg.kg ⁻¹)
A	7,69	13,34	7,07	6,68
B	7,09	14,03	7,50	6,67
C	6,63	13,17	7,07	6,69
D	6,48	13,00	7,50	6,71
E	5,27	12,65	7,80	6,79
F	4,96	13,00	7,80	6,79
Média (mg.kg⁻¹)	6,35±1,05	13,19±0,47	7,45±0,33	6,72±0,05

Tabela 7. Resultados das concentrações dos metais nas amostras de maquiagem de olho para cor rosa

Cor rosa				
Marcas	Média Ni (mg.kg ⁻¹)	Média Pb (mg.kg ⁻¹)	Média Co (mg.kg ⁻¹)	Média Cd (mg.kg ⁻¹)
A	5,72	14,21	7,07	6,36
B	4,21	15,06	5,70	6,18
C	6,62	14,03	6,30	6,29
D	5,42	14,37	5,50	6,36
E	6,63	14,03	5,73	6,14
Média (mg.kg⁻¹)	5,72±1,00	14,34±0,43	6,06±0,64	6,27±0,10

Os valores obtidos para níquel, chumbo, cobalto e de cádmio das amostras de maquiagem de olho não apresentaram concentrações acima do permitido pela ANVISA que é concentração máxima de 100 mg.kg⁻¹ para metais e, especificamente para chumbo, de 20 mg.kg⁻¹. Seria importante uma

revisão na legislação para a concentração dos metais em pigmentos artificiais, especialmente aqueles aplicados em cosméticos, de forma a torná-las mais específicas para cada metal.

Os resultados obtidos nesse trabalho estão em concordância com os obtidos por

Volpe e colaboradores⁴³ que avaliaram cádmio, cromo, cobalto, níquel e chumbo em cinco marcas e 20 cores de maquiagem de olho oriundas da China, Itália e Estados Unidos. Para chumbo a faixa de concentração encontrada para as 20 amostras foi de 0,25 a 81,50 mg.kg⁻¹, sendo que cinco dessas, todas da China, ultrapassaram o limite permitido de 20 mg.kg⁻¹. Para os outros metais, os resultados foram satisfatórios considerando o limite aceitável pela ANVISA, pois para cádmio a faixa de concentração encontrada foi de $0,6 \times 10^{-3}$ a $33,04 \times 10^{-3}$ mg.kg⁻¹, para níquel foi de $21,8 \times 10^{-3}$ a $4,14$ mg.kg⁻¹ e para cobalto foi de $0,15 \times 10^{-3}$ a $0,30$ mg.kg⁻¹.

4. Conclusões

O planejamento de experimentos é uma ferramenta estatística importante para uma otimização sistemática, permitindo variar todos os fatores simultaneamente, com menor número de ensaios, economizando tempo, reagentes e com menor geração de resíduos. Após a otimização multivariada, considerando a faixa e os fatores estudados, concluiu-se que para o cobalto e para o níquel não houve mudança significativa do sinal, para o cádmio é necessário diminuir a quantidade de complexante (APDC) e, para o chumbo, o aumento do sinal ocorre quando se aumenta a quantidade de complexante (APDC) e surfactante (Triton X-100). Apesar de as amostras estudadas apresentarem os teores dos metais analisados em uma faixa de concentração da ordem de mg.kg⁻¹, que dispensaria a realização de uma etapa de pré-concentração para a espectrometria de absorção atômica por chama, a extração em ponto de nuvem se mostrou eficiente na pré-concentração e recomendável nos casos em que estes metais se encontrem em níveis de traços.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Profa. Dra. Natália Valenga Parizotto, à PUC-Campinas e ao CNPq pelas bolsas de iniciação científica de P.B.S e N.B.P.

Referências Bibliográficas

¹ United States of America. Food and Drug Administration (US FDA)—*Color additives approved for use in cosmetics Part 73, 2007*, Disponível em: <<http://www.fda.gov/ForIndustry/ColorAdditives/ColorAdditivesinSpecificProducts/InCosmetics/default.htm>>. Acesso em: 2 outubro 2013.

² Albertini, S.; Carmo, L. F.; Prado Filho, L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. *Food Science and Technology (Campinas)* **2007**, *27*, 113. [CrossRef]

³ Duarte, R. P. S.; Pasqual, A. Avaliação do cádmio(Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura* **2000**, *15*, 46. [Link]

⁴ Lemos, V. A.; França, R. S.; Moreira, B. O. Cloud point extraction for Co and Ni determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Separation and Purification Technology* **2007**, *57*, 349. [CrossRef]

⁵ Bosso, S. T.; Enzweiler, J. Ensaios para determinar a (Bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. *Química Nova* **2008**, *31*, 394. [CrossRef]

⁶ Jallad, K. N.; Espada-Jallad, C. Lead exposure from the use of *Lawsonia inermis* (Henna) in temporary paint-on-tattooing and hair dying. *Science of The Total Environment*. **2008**, *397*, 244. [CrossRef] [PubMed]

⁷ Al-Saleh, I.; Al-Enazi, S.; Shinwari, N. Assessment of lead in cosmetic products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2009**, *54*, 105. [CrossRef] [PubMed]

⁸ Agência Nacional de Vigilância Sanitária

- (ANVISA) – Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/guia/html/79_2000.pdf>. Acesso em: 4 novembro 2014.
- ⁹ Armenta, S.; Garrigues, S.; De La Guardia, M. Green Analytical Chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2008**, *27*, 497. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Garrigues, S.; Armenta, S.; De La Guardia, M. Green strategies for decontamination of analytical wastes. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2010**, *29*, 592. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Galuszka, A.; Migaszewski, Z.; Namiesnik, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *50*, 78. [[CrossRef](#)]
- ¹² Rodrigues, G. D.; Silva, L. H. M.; Silva, M. C. H. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. *Química Nova* **2010**, *33*, 1370. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Tobiszewski, M.; Mechlinska, A.; Zygmunt, B.; Namiesnik, J. Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2009**, *28*, 943. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Yazdi, A. S. Surfactant-based extraction methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2011**, *30*, 918. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Maniasso, N. Ambientes micelares em química analítica. *Química Nova* **2001**, *24*, 87. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Paleologos, E. K.; Giokas, D. L.; Karayannis, M. I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2005**, *24*, 426. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Ulusoy, H. I.; Akcay, M.; Gurkan, R. Development of an inexpensive and sensitive method for the determination of low quantity of arsenic species in water samples by CPE–FAAS. *Talanta* **2011**, *85*, 1585. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸ Bezerra, M. A.; Ferreira, S. L. C. *Extração em ponto de nuvem: princípios e aplicações em química analítica*, Edições UESB, Vitória da Conquista: Bahia, 2006.
- ¹⁹ Gholivand, M. B.; Babakhanian, A.; Rafiee, E. Determination of Sn(II) and Sn(IV) after mixed micelle-mediated cloud point extraction using α -polyoxometalate as a complexing agent by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* **2009**, *76*, 503. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Sari, A.; Tuzen, M. Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *160*, 349. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²¹ Ghaedi, M.; Shokrollaahi, A.; Niknam, K.; Niknam, E.; Najibi, A.; Soylak, M. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *168*, 1022. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²² Kiran, K.; Kumar, K. S.; Prasad, B.; Suvardhan, K.; Babu, L. R.; Janardhanam, K. Speciation determination of chromium(III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *150*, 582. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²³ Jiang, X.; Wen, S.; Xiang, G. Cloud point extraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of antimony(III) and antimony(V) in food packaging materials. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *175*, 146. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁴ Madrakian, T.; Ghazizadeh, F. Cloud-point preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(VI) in steels and water samples. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *153*, 695. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁵ Lemos, V. A.; Santos, J. S.; Baliza, P. X. Me-BTABr reagent in cloud point extraction for spectrometric determination of copper in water samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 30. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Giokas, D. L.; Paleologos, E. K.; Tzouwara-Karayanni, S. M.; Karayannis, M. I. Single-sample cloud point determination of iron, cobalt and nickel by flow injection analysis flame atomic absorption spectrometry—application to real samples and certified

- reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2001**, *16*, 521. [CrossRef]
- ²⁷ Filik, H.; Giray, D. Cloud point extraction for speciation of iron in beer samples by spectrophotometry. *Food Chemistry* **2011**, *130*, 209. [CrossRef]
- ²⁸ Andrade, F.; Nascentes, C. C.; Costa, L. M. Cadmium and lead cloud point preconcentration and determination in tobacco samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1460. [CrossRef]
- ²⁹ Dadfarnia, S.; Shabani, A. M. H.; Kamranzadeh, E. Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of cadmium prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21*, 2353. [CrossRef]
- ³⁰ Ferrera, Z. S.; Sanz, C. P.; Santana, C. M.; Rodriguez, J. J. S. The use of micellar systems in the extraction and pre-concentration of organic pollutants in environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2004**, *23*, 469. [CrossRef]
- ³¹ Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L. S.; Escalera, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* **2008**, *76*, 966. [CrossRef] [PubMed]
- ³² Leardi, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *552*, 161. [CrossRef] [PubMed]
- ³³ Kolachi, N. F.; Kazi, T. G.; Khan, S.; Wadhwa, S. K.; Baig, J. A.; Afridi, H. I.; Shah, A. Q.; Shah, F. Multivariate optimization of cloud point extraction procedure for zinc determination in aqueous extracts of medicinal plants by flame atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology* **2011**, *49*, 2548. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁴ Ghambarian, M.; Yamini, Y.; Saleh, A.; Sharoati, S.; Yazdanfar, N. Taguchi OA16 orthogonal array design for the optimization of cloud point extraction for selenium determination in environmental and biological samples by tungsten-modified tube electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* **2009**, *78*, 970. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁵ Brum, D. M.; Lima, C. F.; Robaina, N. F.; Fonseca, T. C. O.; Cassella, R. J. Multiple response optimization for Cu, Fe and Pb determination in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry with sample injection as detergent emulsion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2011**, *66*, 338. [CrossRef]
- ³⁶ Ferreira, S. L. C.; Santos, H. C.; Fernandes, M. S.; Carvalho, M. S. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, *17*, 115. [CrossRef]
- ³⁷ Shah, F.; Kazi, T. G.; Afridi, H. I.; Arain, M. B.; Baig, J. A. Cloud point extraction for determination of lead in blood samples of children, using different ligands prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *192*, 1132. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁸ Barros, N. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ª Edição, Ed. Unicamp: Campinas, 2002.
- ³⁹ Dharaiya, N.; Bahadur, P. Phenol induced growth in Triton X-100 micelles: Effect of pH and phenols' hydrophobicity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *410*, 81. [CrossRef]
- ⁴⁰ Donati, G. L.; Santos, M. C.; Fernandes, A. P.; Nóbrega, J. A. Acid extraction and cloud point preconcentration as sample preparation strategies for cobalt determination in biological materials by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* **2006**, *82*, 189. [CrossRef]
- ⁴¹ Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova* **2006**, *29*, 338. [CrossRef]

- ⁴² Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) – *Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos – uma abordagem sobre ensaios físicos e químicos*, 2ª Edição, Brasília, 2008. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/material/guia_cosmetico.pdf>. Acesso em: 4 novembro 2014.
- ⁴³ Volpe, M. G.; Nazzaro, M.; Coppola, R.; Rapuano, F.; Aquino, R. P. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal* **2012**, *101*, 65. [CrossRef]
- ⁴⁴ Ghosh, D. C.; Biswas, R. Aggregation of Non Ionic Surfactant Igepal in Aqueous Solution: Fluorescence and Light Scattering Studies. *International Journal of Molecular Sciences* **2003**, *4*, 379. [CrossRef]
- ⁴⁵ Persson, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure and Applied Chemistry* **2010**, *82*, 1901. [CrossRef]
- ⁴⁶ Kristiansson, O.; Persson, I.; Bobicz, D.; Xu, D. A structural study of the hydrated and the dimethylsulfoxide, N,N'-dimethylpropyleneurea, acetonitrile, pyridine and N,N-dimethylthioformamide solvated nickel(II) ion in solution and solid state. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, *344*, 15. [CrossRef]
- ⁴⁷ Ohtaki, H.; Radnai, T. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 1157. [CrossRef]
- ⁴⁸ D'Angelo, P.; Persson, I. Structure of the Hydrated and Dimethyl Sulfoxide Solvated Rubidium Ions in Solution. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 3543. [CrossRef]
- ⁴⁹ Lundberg, D.; Ullström, A. S.; D'Angelo, P.; Persson, I. A structural study of the hydrated and the dimethylsulfoxide, N,N'-dimethylpropyleneurea, and N,N-dimethylthioformamide solvated iron(II) and iron(III) ions in solution and solid state. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 1809. [CrossRef]
- ⁵⁰ Best, S. P.; Forsyth, B. J. Low-temperature neutron-diffraction structure of [Ru(OH₂)₆]³⁺ in the caesium sulphate alum lattice CsRu[SO₄]₂·12H₂O. *Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions* **1990**, 3507. [CrossRef]
- ⁵¹ Bernhard, P.; Bürgi, H. B.; Hauser, J.; Lehmann, H.; Ludi, A. Syntheses and crystal and molecular structures of hexaaquaruthenium(II) p-toluenesulfonate and hexaaquaruthenium(III) p-toluenesulfonate, [Ru(H₂O)₆](C₇H₇SO₃)₂ and [Ru(H₂O)₆](C₇H₇SO₃)₃·3H₂O. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 3936. [CrossRef]
- ⁵² Caminiti, R.; Atzei, D.; Cucca, P.; Anedda, A.; Bongiovanni, G. Structure of rhodium(III) nitrate aqueous solutions. An investigation by x-ray diffraction and Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 238. [CrossRef]
- ⁵³ Read, M. C.; Sandström, M. Second-Sphere Hydration of Rhodium(III) and Chromium(III) in Aqueous Solution. A Large-Angle X-Ray Scattering and EXAFS Study. *Acta Chemica Scandinavica* **1992**, *46*, 1177. [CrossRef]
- ⁵⁴ Persson, I.; Jalilehvand, F.; Sandström, M. Structure of the Solvated Thallium(I) Ion in Aqueous, Dimethyl Sulfoxide, N,N'-Dimethylpropyleneurea, and N,N-Dimethylthioformamide Solution. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 192. [CrossRef]
- ⁵⁵ Allen, F. A. 5-Phenyl-1,2,4-triazolo-[3,4-b]-benzo-thia-zole. *Acta Crystallographica Section E* **2002**, *58*, 380. [CrossRef]