

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIELA BIAZZETTO DE MATOS

**Caracterização química de protetor solar por espectrometria de absorção atômica após decomposição por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas**

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

GABRIELA BIAZZETTO DE MATOS

**Caracterização química de protetor solar por espectrometria de absorção atômica após decomposição por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de conclusão de curso - QUI” do curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Orientador

Porto Alegre, 2016

## **Agradecimento**

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes e a Prof. Dr. Juliana Severo Fagundes Pereira pela atenção, orientação e por todo aprendizado durante esse período.

Aos colegas do laboratório K-219, por sempre estarem dispostos a me ajudar. Em especial à Pâmela e à Camila por toda ajuda, colaboração e ensinamentos.

À minha família e amigos, pela compreensão das minhas ausências. À Cris e ao Lucas, que me acompanham há muitos anos e que sempre me ajudaram.

Ao meu namorado André por todo amor, apoio, paciência e ajuda. Obrigada pela motivação nas horas em que eu pensava em desistir, por todo conhecimento compartilhado. Convivendo contigo pude perceber que algumas pessoas têm o dom de ensinar. Meu amor, tenho certeza que minha vida é mais leve ao seu lado.

## RESUMO

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia de decomposição de protetor solar por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas. Visto que poucos trabalhos na literatura descrevem a decomposição desse tipo de amostra, essa área foi escolhida para ser explorada devido à necessidade de um método de decomposição eficiente e aplicável facilmente para a caracterização química rotineira em laboratório. Inicialmente, foi avaliada a decomposição em bloco digestor utilizando sistema fechado e verificou-se que, em todas as condições testadas, a decomposição foi ineficaz. Por outro lado, a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, em sistema fechado, com o uso de frascos de TFM<sup>TM</sup>-PTFE associado ao emprego de uma mistura ácida de HNO<sub>3</sub>, HCl e HF resultou em uma solução límpida com baixo teor de carbono residual. Posteriormente, realizou-se análise de Zn, Pb e Cu via espectrometria de absorção atômica com chama. Os limites de detecção obtidos para esses metais foram de 3,00 µg.g<sup>-1</sup>, 90,00 µg.g<sup>-1</sup> e 4,50 µg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. A concentração dos metais estudados foi inferior ao limite de detecção em todas as amostras.

**Palavras-chave:** Protetor solar. Decomposição por via úmida assistida por micro-ondas. Espectrometria de absorção atômica com chama.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por FAAS.....	18
Tabela 2 – Programa de aquecimento em etapas, para cada mistura ácida. ....	20
Tabela 3 – Programa de aquecimento amostras em frasco de TFMTM-PTFE. ....	20
Tabela 4 – Programa de aquecimento descontaminação dos frascos de TFMTM-PTFE. ....	21
Tabela 5 – Análise visual das amostras decompostas por aquecimento condutivo. .	25
Tabela 6 – Concentração de carbono em solução e RCC nas amostras A e B. ....	26
Tabela 7 – Equação da reta para cada metal estudado e seu coeficiente de correlação.....	27
Tabela 8 – Limites de detecção para Zn, Cd e Cu. ....	28

## LISTA DE ABREVIações

UV – Ultravioleta

DNA - Ácido desoxirribonucleico

FPS – Fator de Proteção Solar

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado  
(do inglês, Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry)

GFAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês,  
Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês, Flame Atomic  
Absorption Spectrometry)

ppm - partes por milhão

PE – Ponto de Ebulição

PTFE – Politetrafluoroetileno

TFM – PTFE – Politetrafluoroetileno modificado

RCC – Teor de carbono residual (do inglês, Residual Carbon Content)

PP – Polipropileno

LD – Limite de Detecção

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	8
1.1 PROTETOR SOLAR .....	8
1.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE PROTETOR SOLAR .....	10
1.3 PREPARO DE AMOSTRAS .....	12
<b>2 OBJETIVO</b> .....	16
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	17
3.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	17
3.2 AMOSTRAS .....	18
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	18
<b>3.3.1 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas com frascos de quartzo.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado por aquecimento condutivo .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.3 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas com frascos de TFM<sup>TM</sup>-PTFE .....</b>	<b>20</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>22</b>
4.1 DECOMPOSIÇÕES DAS AMOSTRAS DE PROTETOR SOLAR .....	22
4.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA.....	26
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>30</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 PROTETOR SOLAR

O espectro de radiação eletromagnética solar é formado por radiações na região do ultravioleta (100 – 400 nm), visível (400 – 800 nm) e infravermelho (acima de 800 nm). A faixa de radiação na região do ultravioleta (UV) pode ser dividida em três faixas: UVA (320 – 400 nm), UVB (280 – 320 nm) e UVC (100 – 280 nm). Quando a pele é atingida pela radiação solar, uma parte é refletida e outra é absorvida. Embora a maior parte da radiação solar incidente seja refletida, as radiações de menor comprimento de onda são as mais energéticas, e assim, são absorvidas na epiderme mais facilmente.

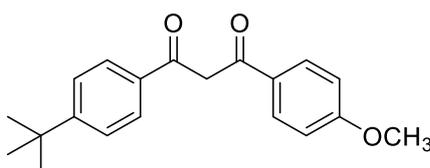
Os raios UVA penetram intensamente na pele até a derme sendo responsáveis pelo envelhecimento cutâneo precoce e estão associados ao desenvolvimento do câncer de pele. A radiação UVB possui alta energia e é absorvida pela epiderme, sendo responsável pelas queimaduras, manchas, envelhecimento precoce e pode induzir o câncer de pele. A quantidade de raios UVA que chegam a Terra é bem maior do que os raios UVB. Da mesma forma, os raios UVC são bastante prejudiciais aos seres vivos, devido à sua elevada energia, causando efeitos carcinogênicos e mutagênicos. A camada de ozônio consegue absorver essa radiação, assim os raios UVC praticamente não chegam à superfície da Terra.<sup>1,2,3,4</sup> De um modo geral, a exposição aos raios UV é a principal causa do desenvolvimento do câncer de pele. Além disso, pode danificar o ácido desoxirribonucleico (DNA) e o material genético, produzindo radicais livres, causar inflamação, entre outros efeitos.<sup>2</sup> Em consequência dos estudos dos efeitos da radiação solar, há um aumento da conscientização, por parte da população, para evitar o excesso de exposição à radiação. Entretanto, os raios UV atuam de forma positiva, em parte, pois são indispensáveis para a formação de vitamina D.

O uso de protetores solares, também denominados de fotoprotetores, tem como objetivo reduzir a quantidade de radiação UV absorvida pela pele, agindo como uma barreira. Os filtros solares podem ser divididos em duas classes: orgânicos (filtros químicos) e inorgânicos (filtros físicos), são classificados de acordo com a sua capacidade de absorção ou reflexão da radiação. No Brasil, os filtros solares são considerados como cosméticos de grau de risco 2.<sup>5</sup> São produtos com

indicação específica e suas características exigem comprovação de segurança e eficácia.

Nos filtros orgânicos temos a presença de compostos orgânicos capazes de absorver a radiação UV e transformá-la em radiações de menor energia, que são inofensivas ao corpo humano. De um modo geral, são compostos aromáticos com grupos carboxílicos. Também apresentam um grupo doador de elétrons (uma amina ou um grupo metoxila) na posição *orto* ou *para* do anel aromático.<sup>1,3</sup> Ao absorver a radiação, os elétrons são excitados e quando retornam ao seu estado fundamental, o excesso de energia é liberado na forma de calor. Na Figura 1 está representado um filtro orgânico bastante utilizado, a avobenzona.

Figura 1 – Fórmula estrutural da avobenzona.



Os filtros inorgânicos são compostos de óxidos metálicos e são representados por ZnO e TiO<sub>2</sub>. São os mais seguros e eficazes para proteger a pele e possuem baixo potencial de irritação.<sup>1,3</sup> O mecanismo de proteção solar se dá pela absorção e pelo espalhamento da radiação UV. Pelo fato de serem semicondutores, os seus elétrons, quando são excitados pela radiação, convertem a energia em calor.<sup>6</sup> O tamanho da partícula dos óxidos é importante, pois está relacionado com a sua eficácia e também com a aparência visual do produto, pois tendem a deixar uma película branca sobre a pele.

Na literatura, os fotoprotetores tem sua caracterização inorgânica realizada com a amostra bruta (sem preparo prévio)<sup>6,7,8</sup> ou com preparo de amostra por digestão ácida.<sup>7</sup> Porém há uma baixa quantidade de estudos relacionados à decomposição de protetor solar, sendo essa uma área a ser explorada, visto que ainda carece de um método simples que possa ser empregado rotineiramente. Além disso, há uma regulamentação para a adição de óxido de zinco e dióxido de titânio, limitando sua concentração a 25% (m/m) para cada componente.<sup>9</sup> Outro fator que leva à necessidade de um método eficaz de decomposição de amostras é a

crescente preocupação com a utilização de nanopartículas na fabricação de protetores solares.

Ao longo dos últimos anos, houve um aumento da utilização e conseqüentemente um aumento da produção e da geração de resíduos de nanopartículas. Suas aplicações abrangem diversas áreas, como por exemplo, na indústria de cosméticos, de papel, têxtil e farmacêutica. Pode haver contaminação do meio ambiente durante o processo de produção, transporte e utilização de produtos contendo nanomateriais. Como decorrência disso, o sistema aquático é bastante afetado pelas nanopartículas.<sup>10,11,12</sup>

As nanopartículas têm como característica o fato de apresentarem um comportamento físico e químico diferente do observado quando estão na forma *bulk* do mesmo material.<sup>10</sup> As nanopartículas utilizadas na fabricação de protetores solares são o óxido de zinco e o dióxido de titânio, que são fontes de contaminação direta e indireta para o meio ambiente.<sup>10,11</sup>

Os animais aquáticos tem absorção direta de nanopartículas pelas brânquias e pela superfície epitelial<sup>10,11</sup>. Ao serem absorvidas, as nanopartículas dentro da célula podem ser acumuladas e assim, causar efeitos tóxicos a nível celular.<sup>11</sup> Podem causar danos indiretos e diretos à estrutura do DNA. O DNA pode ser afetado indiretamente a partir da ocorrência do estresse oxidativo induzido pela presença de nanopartículas na estrutura celular. No entanto, se a partícula tiver um tamanho suficientemente pequeno para passar pelas membranas celulares e assim chegar ao núcleo, elas interagem diretamente com o DNA do animal.<sup>11</sup>

Há uma preocupação de que substâncias inertes biologicamente, possam se tornar tóxicas, em razão das nanopartículas apresentarem uma maior facilidade de penetrar as células<sup>11</sup> Como por exemplo, nanopartículas de dióxido de titânio são capazes de afetar o DNA e, quando em altas concentrações, interferem no funcionamento das células da pele e pulmão dos animais, além de produzir radicais livres.<sup>12,13</sup> Também apresentam fotogenotoxicidade, que eleva os danos ao DNA durante a exposição à radiação ultravioleta.<sup>11</sup>

## 1.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE PROTETOR SOLAR

As técnicas mais comumente usadas para determinação de elementos químicos em cosméticos são a espectrometria de absorção atômica e a

espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Na literatura, observa-se o uso de técnicas como ICP OES<sup>7</sup>, fluorescência não dispersiva de raios X<sup>6</sup> e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS)<sup>8</sup> para análises de elementos químicos em protetor solar. A técnica de ICP OES possui alta sensibilidade, tem como vantagem proporcionar uma determinação rápida e multielementar. Já a fluorescência não dispersiva de raios X é um método não destrutivo que faz uso da amostra no estado sólido sem nenhum tratamento químico. A GFAAS, geralmente, demanda uma etapa prévia de pré-tratamento da amostra para conversão em uma solução ou a partir do uso de acessório específico permite a inserção de sólidos diretamente no atomizador.<sup>8</sup> A técnica possui alta sensibilidade e seletividade.

A espectroscopia de absorção atômica com chama baseia-se na absorção de energia, em comprimentos de ondas característicos de cada elemento, de radiação UV-Visível, fazendo um elétron de um átomo no estado fundamental atingir o estado excitado. A diferença entre as técnicas de absorção atômica se dá pelo tipo de atomizador empregado. Na espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) é utilizado o atomizador tipo chama.

Nessa técnica, na maioria das vezes, as amostras são dissolvidas em meio aquoso e introduzidas no atomizador através de um nebulizador, que converte a solução da amostra em um aerossol. O nebulizador mais comum é o do tipo pneumático, onde a amostra é sugada através de um tubo capilar devido à passagem de um fluxo de um gás oxidante/combustível a alta pressão. Após a nebulização, a amostra passa por placas defletoras e só as menores gotículas de solução são levadas ao queimador, onde o aerossol passa pelos processos de dessolvatação e dissociação térmica na chama. Posteriormente, as partículas são convertidas em átomos gasosos. Diversos tipos de chama podem ser empregados variando-se os tipos de combustível e oxidante, bem como as proporções entre eles. A temperatura ideal de chama depende de cada analito, devendo ser determinada experimentalmente. No caso da FAAS, a temperatura deve ser otimizada de modo a obter o maior número de átomos no estado fundamental possível, aumentando a sensibilidade da técnica.

Após a atomização do analito, o mesmo absorve a radiação proveniente de uma fonte de energia. A fonte mais utilizada na FAAS é a lâmpada de cátodo oco.

Essa lâmpada consiste de um ânodo de tungstênio selado em um tubo de vidro que é preenchido com um gás nobre, normalmente o Argônio. O cátodo da lâmpada é construído do mesmo analito que se deseja analisar. Quando uma diferença de potencial adequada é aplicada, o gás nobre se ioniza, adquirindo energia cinética suficiente para expelir alguns átomos metálicos do cátodo, produzindo uma nuvem atômica do metal em seu estado excitado, que emite radiação característica ao retornar para o estado fundamental. Essa radiação então é absorvida pelo analito.

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) possui baixa sensibilidade principalmente quando comparada com a técnica de ICP-OES e GFAAS, sendo indicada apenas para quantificar elementos químicos na faixa de partes por milhão (ppm). Em comparação com a GFAAS, a FAAS possui menor sensibilidade, principalmente, devido ao fato de que apenas uma pequena fração da amostra é levada ao atomizador.

### 1.3 PREPARO DE AMOSTRAS

Ao utilizar técnicas de absorção atômica é necessário que a amostra passe por um tratamento prévio, ou seja, por uma etapa de decomposição. Onde ocorre o rompimento das ligações e destruição da matriz da amostra, através da adição de reagentes químicos e com auxílio de uma fonte de energia, geralmente, aquecimento. Como consequência, os analitos são obtidos na forma de uma solução.

O preparo de amostra ideal leva em conta a dissolução completa e o baixo teor de carbono residual; que seja um processo rápido e aplicável a várias amostras simultaneamente; os reagentes e amostra não devem atacar o frasco de reação; deve gerar um baixo volume de resíduo; não deve haver perdas do analito de interesse e não pode ocorrer contaminação.<sup>14</sup>

As técnicas de preparo de amostras são classificadas como: decomposição por via úmida ou decomposição por via seca. A decomposição por via seca pode ser realizada através da combustão da amostra, que gera cinzas como produto de queima e também pode ser obtida pela fusão, onde os produtos resultantes podem ser óxidos e/ou sólidos solúveis.

A metodologia de tratamento de amostras por via úmida tem como base o aquecimento da amostra com ácido(s) oxidante e/ou complexante, podendo também

utilizar misturas ácidas, permitindo uso de pressão atmosférica ou aplicação de altas pressões.

Os diferentes tipos de fontes de energia utilizados para o aquecimento para decomposição por via úmida são: energia térmica, com uso de placa de aquecimento ou bloco digestor; energia mecânica, utilizando banho ultrassônico; energia radiante, que usa radiação infravermelha, ultravioleta ou micro-ondas.

Devem-se levar em conta algumas propriedades dos ácidos, como a sua força, o seu ponto de ebulição (PE), poder oxidante e complexante, solubilidade dos sais correspondentes e grau de pureza.<sup>14</sup> Faz-se uso de ácidos oxidantes, pois eles oxidam a matéria orgânica presente na amostra transformando a mesma em água e gás carbônico. Assim, os analitos presentes na solução ácida, se encontram na sua forma inorgânica, próprios para posterior etapa de quantificação. O ácido nítrico é o mais empregado por ser um agente oxidante forte, de alta pureza e devido à alta solubilidade dos nitratos.<sup>14</sup> Outro exemplo de ácido oxidante a quente é o ácido sulfúrico, um ácido forte, que possui o PE mais alto entre os ácidos inorgânicos. Justamente por isso, pode ser empregado em altas temperaturas. Sua desvantagem está relacionada à sua viscosidade, que pode reduzir a eficiência da etapa de nebulização pneumática. Além disso, a baixa solubilidade dos sulfatos, em geral, pode comprometer a exatidão dos resultados.

Os ácidos complexantes são utilizados para complexar os íons metálicos em solução. O ácido clorídrico é um ácido forte e a grande maioria dos cloretos metálicos é solúvel em água. Outro ácido complexante é o ácido fluorídrico, que é um ácido complexante fraco, mas consegue dissolver resíduos de sílica e por esse mesmo motivo não pode ser utilizado em frascos de vidro e quartzo, pois pode atacá-los. Uma vantagem de utilizar esse ácido em decomposição de protetor solar é o fato de ele aumentar a solubilidade e estabilidade do titânio, além de dissolver a sílica presente no protetor solar.<sup>14</sup>

É mais comum empregar uma mistura ácida do que utilizar apenas um ácido na digestão de amostras. As vantagens de se utilizar uma mistura ácida são a possibilidade de combinar diferentes propriedades (combinar um ácido oxidante com um ácido complexante, por exemplo). Diferentes ácidos podem reagir e formar um produto com maior reatividade do que o produto formado com apenas um dos ácidos. A presença de um segundo ácido pode atenuar uma propriedade não

desejada do primeiro ácido. Uma mistura de HF e HNO<sub>3</sub> pode ser usada para dissolver silício metálico e titânio, por exemplo.<sup>14</sup>

O uso de bloco digestor com frascos fechados para decomposição apresenta como vantagem a possibilidade do tratamento de várias amostras simultaneamente. Também apresenta menor risco de contaminação pelo ambiente e não sofre perdas por volatilização, quando comparado com uma decomposição em frascos abertos. Uma desvantagem dessa técnica é o tempo elevado de decomposição e a restrição quanto à massa de amostra.

A decomposição por via úmida em sistemas fechados de alta pressão pode fornecer uma reação mais rápida, pois os ácidos e a amostra encontram-se confinados em um sistema a alta pressão e sob aquecimento. Em sistemas abertos, a decomposição ocorre à pressão atmosférica, o que acaba condicionando a temperatura de decomposição com a temperatura de ebulição do ácido utilizado. Como consequência, há uma limitação relacionada à eficiência de decomposição.

Os frascos de reação, para sistema fechado, podem ser de politetrafluoroetileno (PTFE) ou de quartzo. Quando a amostra for constituída de silicatos, deve-se usar ácido fluorídrico, sendo necessário o uso de frascos de PTFE.<sup>14</sup> As temperaturas empregadas na decomposição de amostras em frascos de PTFE estão limitadas devido à baixa estabilidade térmica do polímero. Geralmente trabalha-se com temperaturas entre 160-200 °C. Acima de 200 °C o polímero que compõe o frasco perde resistência física e há início de deformação.<sup>14</sup>

A decomposição assistida por radiação micro-ondas, emprega uma frequência de 2450 MHz.<sup>14</sup> Atualmente, os sistemas fechados assistidos por radiação micro-ondas possuem acessórios para medição dos parâmetros reacionais (temperatura e pressão) ao longo do ciclo de aquecimento. Esse monitoramento das condições reacionais garante a segurança operacional do sistema. Pode-se realizar essa medida *in situ* ou de forma indireta. Recomenda-se o uso de digestão em recipientes fechados com radiação micro-ondas, principalmente para decomposição de amostras complexas, onde é necessário desfrutar do efeito de alta temperatura e pressão.

A literatura<sup>7</sup> apresenta apenas um estudo sobre decomposição de protetor solar. O objetivo do trabalho foi analisar titânio e outros metais (Al, B, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn), através de dois processos de pré-tratamento de amostra: um por

digestão ácida através de aquecimento condutivo em frascos fechados e outro pela introdução direta de uma suspensão da amostra. As análises foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. O método de introdução direta de uma suspensão da amostra não se mostrou eficiente devido à elevada viscosidade e insolubilidade de protetores solares que, juntamente, com a alta carga de matéria provocaram oscilação significativa ou até mesmo extinção do plasma. Ainda nesse trabalho, foram avaliadas três diferentes misturas ácidas para decomposição por via úmida. A mistura ácida composta de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  foi a mais eficiente. Contudo, a técnica de calibração por adição de padrão foi necessária para reduzir as interferências físicas (etapa de nebulização) devido à diferença significativa entre a composição química de amostras de diferentes fabricantes. O método permite a quantificação desses elementos químicos em amostras comerciais com LD na faixa de 0,2 a 3,2  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

## **2 OBJETIVO**

Desenvolver uma metodologia eficiente para decomposição de protetor solar visando a posterior determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com chama.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Utilizaram-se reagentes de grau analítico e água deionizada ultrapura. A água foi purificada em sistema Milli-Q® da Millipore, com resistividade de 18,2 MΩ. Empregou-se ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>) 65% (m/m) e ácido clorídrico (HCl) 37% (m/m), ambos da marca Sigma-Aldrich. Esses dois ácidos foram purificados por destilação abaixo do seu ponto de ebulição, em um destilador com sistema *sub-boiling* (BSB-939-IR, Berghof Distillacid), antes da sua utilização. Também foi usado ácido fluorídrico (HF), da marca Sigma-Aldrich e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) da Merck.

As decomposições de amostras foram realizadas primeiramente em frascos de quartzo de 80 mL, em forno de micro-ondas (Multiwave PRO, Anton Paar) que tem sua temperatura máxima de trabalho de 280°C e pressão máxima de 80 bar. Posteriormente, utilizaram-se frascos de PTFE, com capacidade de 50 mL com aquecimento em bloco metálico (TE- 007D, TECNAL). Ainda, foi realizada decomposição em frascos de politetrafluoroetileno modificado (TFM™-PTFE) de capacidade de 30 mL, em forno de micro-ondas (speedwave 4, Berghof) com temperatura máxima de 240°C e pressão de 80 bar.

O teor de carbono residual (RCC) foi determinado com equipamento (multi N/C® 2100 S, AnalytikJena) dotado de um amostrador automático (modelo AS60). A operação do sistema foi baseada na formação de CO<sub>2</sub> orgânico, após a combustão em alta temperatura (850 °C). Para a detecção do CO<sub>2</sub> orgânico direto, foi utilizado um detector de infravermelho com sistema de radiação de focagem (NDIR, AnalytikJena). Para eliminação de carbono inorgânico, antes da determinação de RCC, purgou-se a solução com gás oxigênio durante 3 minutos.

As soluções padrão de zinco (Zn), chumbo (Pb) e cobre (Cu) utilizadas foram obtidas a partir de diluições das soluções estoque de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de cada elemento. Todos os padrões utilizados são da marca FLUKA Analytical. As soluções padrão foram preparadas em meio ácido contendo HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) e 5% de HCl (v/v).

Para determinação de Zn, Pb e Cu foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama (AAAnalyst 200, Perkin Elmer), com lâmpada de cátodo oco de cada elemento analisado. Na Tabela 1, encontram-se os parâmetros utilizados em cada análise.

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por FAAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (mm)	vazão oxidante (L/min)	vazão de acetileno (L/min)
Zn	213,86	2,7 / 1,80	10	2,5
Pb	283,31	2,7 / 1,05	10	2,5
Cu	324,75	2,7 / 0,80	8	3,0

### 3.2 AMOSTRAS

Foram utilizadas cinco amostras de protetores solares comerciais, de diferentes marcas nacionais e internacionais e com diferentes FPS. As amostras foram denominadas de A, B, C, D e E, com FPS de 50, 30, 60, 60, 30, respectivamente. As únicas informações disponíveis sobre o produto eram as presentes no rótulo do produto.

### 3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

#### 3.3.1 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas com frascos de quartzo

Pesou-se aproximadamente 250 mg de amostra, diretamente no frasco de quartzo. Em seguida, foi adicionada a mistura ácida utilizada (4 mL HNO<sub>3</sub> + 2 mL de HCl). A amostra em contato com a mistura ácida ficou em repouso por algumas horas. Após esse período, submeteu-se a um programa de aquecimento em etapas, no forno de micro-ondas, com rampa até 900 W, durante 15 minutos e permaneceu em 900 W por 20 minutos. Os frascos com amostras chegaram a temperaturas de 190 °C.

A utilização do HNO<sub>3</sub> e do HCl, se deve ao fato de na literatura<sup>7</sup> ter sido efetuado estudo sobre o uso de diferentes misturas ácidas e a mais eficiente foi a constituída de HNO<sub>3</sub>, HCl e HF. Porém, devido ao uso de frascos de quartzo empregados nesse método, não foi possível a utilização do HF. O programa de aquecimento foi elaborado com base em experiências anteriores priorizando o aquecimento gradativo para que as condições reacionais se mantivessem

controladas, a fim de garantir a segurança operacional do sistema. Após o aquecimento, as soluções foram transferidas para frascos de polipropileno (PP) graduados e avolumadas a 30 mL com água ultrapura.

Os frascos de decomposição de quartzo foram descontaminados utilizando 6 mL de HNO<sub>3</sub>, em programa de aquecimento de 5 minutos até 900 W e 10 minutos à 900 W. Após o aquecimento, os frascos foram enxaguados com água deionizada. As demais vidrarias foram descontaminadas com HNO<sub>3</sub> 10% (v/v), deixando-o por no mínimo 48 horas em contato com a vidraria. Depois, lavaram-se as vidrarias com água deionizada.

### **3.3.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado por aquecimento condutivo**

Neste método de decomposição, transferiu-se cerca de 100 mg de amostra para frascos de PTFE. Aos frascos, foram adicionados 7,5 mL de uma mistura ácida. Antes de correr o aquecimento, as amostras ficaram por no mínimo duas horas em repouso, em contato da mistura ácida.

As misturas ácidas foram submetidas a um programa de aquecimento em etapas, o qual foi baseado em experiências anteriores, pelo conhecimento do ponto de ebulição dos componentes da mistura ácida e da temperatura máxima utilizada nesse tipo de frasco. Foram utilizadas quatro diferentes misturas ácidas, todas estão citadas na Tabela 2, com seus respectivos programas de temperatura. Apenas a última mistura ácida utiliza uma temperatura mais elevada que as demais, pois o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tem ponto de ebulição superior aos outros ácidos empregados.

As amostras foram preparadas em duplicatas e após a decomposição, as soluções foram transferidas para frascos de PP e avolumadas a 30 mL, com água ultrapura. Os frascos de PTFE foram descontaminados com 6 mL de HNO<sub>3</sub> 20% sob aquecimento de 2 horas à 140 °C no bloco. Após os aquecimentos, todos os frascos foram enxaguados com água deionizada. O restante das vidrarias utilizadas, foram descontaminadas com HNO<sub>3</sub> 10% (v/v), deixando-o por no mínimo 48 horas em contato com a vidraria. Depois, lavaram-se as vidrarias com água deionizada.

Tabela 2 – Programa de aquecimento em etapas, para cada mistura ácida.

Mistura ácida	Programa de aquecimento (tempo e temperatura)		
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
2 mL HNO <sub>3</sub> + 4 mL HCl	80°C por 1 h	100°C por 1 h	130°C por 2 h
4 mL HNO <sub>3</sub> + 2 mL HCl	80°C por 1 h	100°C por 1 h	130°C por 2 h
3 mL HNO <sub>3</sub> + 2 mL HCl + 1 mL HF	80°C por 1 h	100°C por 1 h	130°C por 2 h
3 mL HNO <sub>3</sub> + 2 mL HCl + 1 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80°C por 1 h	100°C por 1 h	160°C por 2 h

### 3.3.3 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas com frascos de TFM<sup>TM</sup>-PTFE

Foram transferidos aproximadamente 100 mg de protetor solar em cada frasco. Adicionou-se uma mistura ácida composta de 4 mL HNO<sub>3</sub> + 2,5 mL HCl + 1 mL HF. A mistura ácida empregada está descrita no manual do forno de micro-ondas.<sup>15</sup>

As amostras foram submetidas a aquecimento em forno de micro-ondas, com programa de aquecimento recomendado pelo manual do equipamento<sup>15</sup>, que está demonstrado na Tabela 3. As soluções foram avolumadas a 30 mL, com água ultrapura.

Tabela 3 – Programa de aquecimento amostras em frasco de TFM<sup>TM</sup>-PTFE.

	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rampa (min)	Tempo de permanência (min)	Potência (W)
Etapa 1	165	40	3	5	1400
Etapa 2	220	60	3	20	1400
Etapa 3	50	20	1	20	0

Para a descontaminação dos frascos de TFM<sup>TM</sup>-PTFE, foram adicionados 7 mL de HNO<sub>3</sub> em cada frasco seguido de aquecimento de acordo com recomendação do fabricante conforme descrito na Tabela 4. Após os aquecimentos, todos os frascos foram enxaguados com água deionizada. As demais vidrarias foram descontaminadas com HNO<sub>3</sub> 10% (v/v), deixando-o por no mínimo 48 horas em contato com a vidraria. Depois, lavaram-se as vidrarias com água deionizada.

Tabela 4 – Programa de aquecimento descontaminação dos frascos de TFMTM-PTFE.

	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rampa (min)	Tempo de permanência (min)	Potência (W)
Etapa 1	170	50	5	5	1400
Etapa 2	200	50	1	5	1400
Etapa 3	50	0	1	15	0

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DECOMPOSIÇÕES DAS AMOSTRAS DE PROTETOR SOLAR

Vários métodos de preparo de amostras foram estudados, a fim de verificar qual é o mais adequado para decomposição de protetor solar. Realizou-se a decomposição para posterior determinação de metais por técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama.

Para fazer uma avaliação da decomposição das amostras de protetores solares, realizou-se primeiramente uma análise visual de todos os métodos de decomposição. Essa análise visual foi realizada tanto na amostra decomposta quanto dos frascos utilizados.

Ao se utilizar frascos de quartzo, o método não se mostrou eficiente, pois não houve decomposição total da amostra. As soluções obtidas apresentaram-se turvas e sobras de amostra foram encontradas no fundo dos frascos de decomposição, caracterizando uma baixa eficiência no processo. Isso se deve ao fato de que para decompor os silicatos presentes na amostra, deve-se utilizar HF. Porém, não se trabalha com esse ácido em frascos de quartzo.

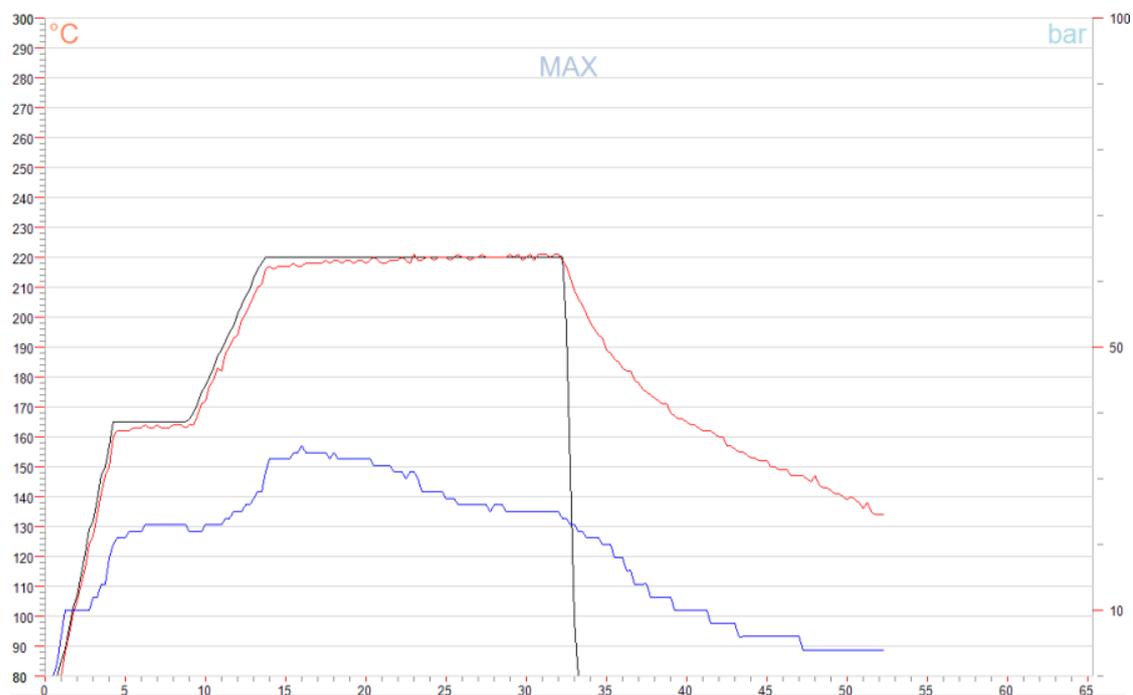
Da mesma forma, avaliaram-se as diferentes decomposições através do sistema fechado com aquecimento condutivo, em diferentes misturas ácidas. Na Tabela 5 são apresentados os resultados das análises visuais. Novamente, todas as misturas ácidas que não utilizaram HF não foram eficientes para a completa decomposição da amostra.

A mistura ácida que leva em conta o uso de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$ , foi a decomposição mais efetiva para todas as amostras comerciais avaliadas, embora em alguns casos resíduos sólidos em suspensão foram observados. Por esses motivos e de acordo com a literatura estudada<sup>7,15</sup>, essa mistura ácida foi utilizada nas decomposições por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas com frascos de TFM<sup>TM</sup>-PTFE.

As soluções decompostas por via úmida em sistema assistido por radiação micro-ondas com frascos de TFM<sup>TM</sup>-PTFE apresentaram-se límpidas e sem resíduos de amostra no frasco de decomposição. Dessa forma, é possível afirmar que esse método de decomposição foi o mais eficiente dentre aqueles avaliados, devido ao fato do emprego de pressão e temperatura mais elevadas, além da mistura ácida

adequada para decomposição de protetores solares. Essas condições contribuem para que as reações químicas de decomposição sejam favorecidas. A Figura 2 apresenta o gráfico com o programa de temperatura e pressão utilizado nas decomposições. A linha preta ilustra a sequência das etapas de aquecimento programadas, enquanto que as linhas vermelha e azul apresentam, respectivamente, a temperatura e a pressão efetiva no sistema.

Figura 2 – Gráfico de resposta para medição da temperatura e pressão ao longo do ciclo de aquecimento assistido por radiação micro-ondas com frascos de TFM™-PTFE.



A decomposição assistida por radiação micro-ondas com frascos de TFM™-PTFE utilizando-se massas de amostras de aproximadamente 100 mg se mostrou eficiente. Posteriormente, realizou-se o mesmo procedimento de aquecimento em etapas, porém para uma massa de amostra de aproximadamente 200 mg. As soluções decompostas com maior massa de protetor solar apresentaram-se límpidas, mas com traços de resíduo oleoso nas paredes dos frascos de PP.

Figura 3 – Soluções decompostas da amostra D. (1) em frascos de quartzo, com 4 ml HNO<sub>3</sub> + 2 mL de HCl. (2) (3) (4) e (5) frascos de PTFE e com diferentes misturas ácidas: (2) 2 mL HNO<sub>3</sub> + 4 mL HCl, (3) 4 mL HNO<sub>3</sub> + 2 mL HCl, (4) 3 mL HNO<sub>3</sub> + 2 mL HCl + 1 mL HF e (5) 3 mL HNO<sub>3</sub> + 2 mL HCl + 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (6) em frascos de TFM™-PTFE, com 4 mL HNO<sub>3</sub> + 2,5 mL HCl + 1 mL HF.

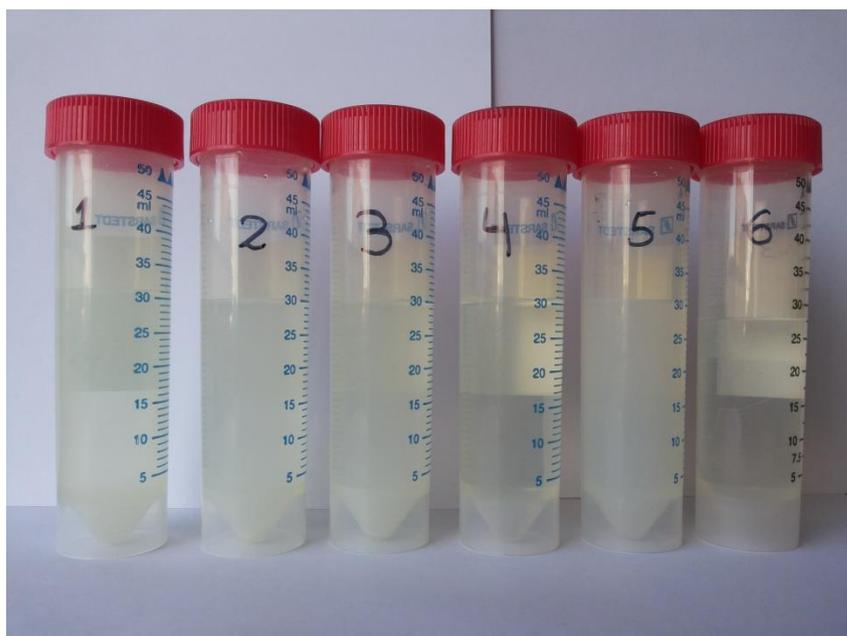


Tabela 5 – Análise visual das amostras decompostas por aquecimento condutivo.

Amostra	Misturas ácidas			
	2 mL HNO <sub>3</sub> + 4 mL HCl	4 mL HNO <sub>3</sub> + 2 mL HCl	3 mL HNO <sub>3</sub> + 2 mL HCl + 1 mL HF	3 mL HNO <sub>3</sub> + 2 mL HCl + 1 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
A	Solução límpida e RBO	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida e pouco RBO
B	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida e pouco RBO
C	Solução límpida	Solução límpida	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida
D	Solução turva	Solução turva	Solução límpida e RBO	Solução turva
E	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida e pouco RBO	Solução límpida e RBO

RBO = Resíduo branco oleoso nas paredes do frasco PP

A avaliação da eficiência de decomposição é, na maioria das vezes, realizada através da determinação do teor de carbono residual presente na solução decomposta. Aplicou-se essa análise para algumas amostras que apresentaram boa decomposição. Por limitações do equipamento utilizado, não foi possível realizar a análise da amostra sólida bruta (antes da decomposição) e na literatura não foi encontrado o dado de carbono total em protetor solar. Além disso, é sabido que o teor de carbono total varia de acordo com a formulação química do produto comercial. Fez-se então uma estimativa da concentração de carbono residual nas amostras, considerando que 100% da massa da amostra fosse carbono. Os dados da análise estão presentes na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentração de carbono em solução e RCC nas amostras A e B.

Amostra	Massa de amostra	Carbono em solução (mg.L <sup>-1</sup> )	RCC (%)
A	100 mg	1,70	5,03
A	200 mg	1,92	5,37
B	100 mg	1,95	4,63
B	200 mg	2,24	5,92

Todas as amostras decompostas apresentaram em torno de 5% de RCC. De acordo com dados da literatura, mesmo quando o teor de carbono residual é relativamente alto (10 - 30%) na solução decomposta, isso não afeta as medições da maioria das técnicas de espectrometria atômica.<sup>16</sup> Em alguns casos, se o teor de carbono residual é alto, interferências podem prejudicar a exatidão das medições analíticas. Uma fonte de erro que pode afetar a etapa quantitativa é a mudança de viscosidade e tensão superficial por substâncias orgânicas dissolvidas, afetando a eficiência de nebulização, no caso da espectrometria de absorção atômica com chama.

#### 4.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA

Devido ao fato do ZnO ser utilizado na formulação de protetores solares e o Pb e Cu serem metais indesejáveis nesses produtos devido a questões de segurança e

saúde, esses foram os metais escolhidos para o estudo. Não foi possível realizar a determinação de Ti, devido à limitação na instrumentação disponível.

Foram realizadas as determinações de Zn, Pb e Cu após a decomposição em sistema fechado assistido por micro-ondas. As curvas de calibração foram preparadas a partir dos padrões do seu respectivo elemento. As equações das retas obtidas, onde Y é a absorbância e X é a concentração do metal ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), juntamente com seu respectivo coeficiente de correlação, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Equação da reta para cada metal estudado e seu coeficiente de correlação.

Metal	Equação da reta	R <sup>2</sup>
Zn	$Y = 0,7047x + 0,0288$	0,9985
Pb	$Y = 0,0175x + 0,0353$	0,9980
Cu	$Y = 0,1620x + 0,0317$	0,9992

Para todas as amostras decompostas por via úmida assistida por radiação micro-ondas, em frascos de TFM<sup>TM</sup>-PTFE, os resultados das análises para Zn, Pb e Cu apresentaram-se abaixo dos limites de detecção (LD) do método. Em um método, o valor de LD faz referência a menor quantidade em que é possível se detectar o analito. Pode ser calculado quantitativamente através da Equação 1.

$$LD = 3 \times \frac{s}{S} \quad \text{Equação 1}$$

Onde s é o desvio padrão de 10 medições do branco e S é o coeficiente angular da curva de calibração. Os desvios padrões para Zn, Pb e Cu são respectivamente 0,0025, 0,0167 e 0,0008. De posse desses dois valores, podemos calcular o valor de LD dos métodos utilizados para a determinação de cada metal. Esses dados estão representados na Tabela 8.

Tabela 8 – Limites de detecção para Zn, Cd e Cu.

	Desvio padrão	Coeficiente angular	LD ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )*
Zn	0,002	0,705	3,00
Pb	0,017	0,17	90,0
Cu	0,001	0,162	4,50

\*Os valores calculados referem-se aos dados de aferição de 30 mL e massa média de 100 mg.

Os valores dos limites de detecção obtidos para o Zn e Cu foram adequados se comparados aos valores encontrados na literatura<sup>7</sup> utilizando atomização eletrotérmica para o Zn e ICP OES para o Cu ( $\text{Zn} = 0,20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $\text{Cu} = 0,90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), considerando-se a diferença de sensibilidade entre as duas técnicas. Na literatura<sup>7</sup> o LD para o Pb é igual a  $3,20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , quando comparado ao valor encontrado para o método utilizado, que é de  $90,00 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , também está dentro do esperado. Como consequência dos baixos valores de LD obtidos para cada método, o limite de quantificação dos métodos não foi determinado.

Caso o ZnO estivesse presente nas amostras estudadas, o método de análise para o Zn seria eficiente para sua quantificação, pois o valor de LD é menor do que o valor máximo de adição do ZnO. Como o limite máximo de adição do ZnO é de 25% (m/m), a presença de Zn na amostra seria facilmente detectada.

## 5 CONCLUSÃO

A partir dos ensaios realizados, é possível inferir que a decomposição assistida por radiação micro-ondas em frascos de quartzo não se demonstrou efetiva. Bem como a decomposição em sistema fechado por aquecimento condutivo, que também não apresentou resultados eficazes que pudessem permitir o emprego desse método para determinação de metais por técnicas espectrométricas.

O método de decomposição assistida por radiação micro-ondas utilizando frascos de TFM<sup>TM</sup>-PTFE foi o que mais apresentou eficiência, se comparado com os outros métodos aplicados. Dentre as misturas ácidas empregadas, a mistura de HNO<sub>3</sub>, HCl e HF se demonstrou ser a mais eficiente para esse tipo de amostra. A comparação entre os métodos pode ser feita através da análise visual e do teor de carbono em solução, onde foi obtida uma porcentagem de carbono residual menor do que a indicada na literatura como limite de RCC para técnicas de espectrometria atômica.

A determinação de Zn, Pb e Cu por espectrometria de absorção atômica com chama, apresentou resultados inferiores ao LD do método. Porém, o LD desse método está na ordem de grandeza de mg.L<sup>-1</sup> utilizando a técnica de absorção atômica com chama, o que não permitiu uma melhor avaliação da presença ou não desses metais, visto que eles podem estar presentes na ordem de ppb. Para se obter uma melhor avaliação do teor de metais em amostras de protetor solar, o mais indicado seria realizar as determinações através de análise multielementar utilizando ICP OES, que é uma técnica mais sensível, sendo assim, melhores LDs poderiam ser alcançados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – DAVOLOS, M. R.; FLOR, J; CORREA, M. A. Protetores solares. **Química Nova**, São Paulo, V.30, n.1, 2007, p 153-158.
- 2 – ARAUJO, T. S.; SOUZA, S. O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, Sergipe, V.4, n.11.
- 3 – BALOGH, T. S. et al. Proteção à radiação ultraviolet: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, São Paulo, V.86(4), 2011, p 732-742.
- 4 – DUTRA, E. A. **Filtros solares: Determinação espectrofotométrica e cromatográfica**. 2000. 165f. Dissertação (mestrado em ciências farmacêuticas) – Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2000.
- 5 – BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). RDC Nº 21 de 14 de julho de 2005.
- 6 – LONNI, A. A. S.G. et al. Fluorescência de raios X por dispersão de energia aplicada no controle de qualidade de protetor solar. **Latin American Journal of Pharmacy**, Paraná, V. 27(5), 2008, p 661-667.
- 7 – ZACHARIADIS, G.A.; SAHANIDOU, E. Multi-element method for determination of trace elements in sunscreens by ICP-AES. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Greece, V. 50, 2009, p 324-348.
- 8 – ZMOZINSKI, A. V. et al. Determination of Pb and Cr in sunscreen samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct analysis. **Microchemical Journal**, V. 128, 2016, p 89-84.
- 9 - BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). RDC Nº 47 de 16 de março de 2006. Aprova o regulamento técnico "**Lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**".
- 10 – ROSSI, S. C. **Estudo ecotoxicológico da exposição ao chumbo e à nanopartículas de dióxido de titânio em *Hoplias malabaricus***. 2013. 101f. Dissertação (Doutorado em farmacologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- 11 – VIGNARDI, C. P. **Avaliação da genotoxicidade de nanopartículas de dióxido de titânio em juvenis de pampas, *Trachinotus carolinus* (Linnaeus, 1766), através de métodos citogenotóxicos**. 2012. 166f. Dissertação (mestrado

em ciências, área de oceanografia biológica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

12 – JESUS, I. P. **Nanorresíduos e sistema nervoso: Determinação da presença de nanopartículas óxido metálicas na retina de *Prochilodus lineatus***. 2013. 67f. Dissertação (monografia bacharel em ciências biológicas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

13 – KLOSS, J. et al. Revisão da literatura sobre a regulamentação para produtos nanoestruturados na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica. **Revista de Química Industrial**, Paraná, V. 739, n. 19, 2013, p 19-22.

14 – KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 6º Ed. Santa Maria, 2006. 282p.

15 – BERGHOF. Application Report Microwave Pressure Digestion of Food, Pharma and Cosmetics, 2011.

16 – FLORES, E. M. M. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination. 1º Ed. Elsevier, 2014. 416p.