

QUANTIFICAÇÃO DE ACETONA E BENZOFENONA-3 EM REMOVEDOR DE ESMALTE POR ESPECTROFOTOMETRIA DERIVATIVA

Ewerton Gomes Vieira (PIBIC – UFPI), Graziella Ciaramella Moita (Orientadora, DQ – UFPI)

INTRODUÇÃO

Removedores de esmaltes são soluções constituídas basicamente de acetona (propanona), um solvente orgânico, cujo teor deve ser controlado e sua concentração não pode ultrapassar a 60%, além disso, sua formulação deverá conter corantes. Entretanto, os corantes utilizados em tais formulações podem sofrer decomposição em condições ambiente e assim perder a eficiência de coloração. Para inibir esta degradação, tem-se utilizado pequenas concentrações de benzofenona-3, uma cetona aromática que também é amplamente empregada como filtro de radiação solar ultravioleta em formulações cosméticas. Os removedores de esmalte devem atender a essa exigência que foi estabelecida pelo Ministério da Justiça, através da portaria nº 1.274, de 26 de agosto de 2003 (RIBEIRO, 2004; Ministério da Justiça, 2003). Medidas de absorção nas regiões ultravioleta e visível são largamente utilizadas para a identificação e determinação de diversas espécies inorgânicas, biológicas e orgânicas. A espectrometria de absorção molecular é baseada na medida da transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes (cubetas) com caminho óptico de b cm. Geralmente, a concentração de um analito que absorve radiação está relacionada linearmente com a absorbância, como mostra a lei de Beer (SKOOG et al., 2009):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

A espectrofotometria derivativa é atualmente uma ferramenta analítica que auxilia na resolução de diversos problemas analíticos. A derivação dos espectros permite separar sinais sobrepostos e eliminar os sinais de fundo causado pela presença de outras espécies na amostra. Um método simples e bastante aplicado é o *zero crossing*, no qual a análise de um componente é realizada no comprimento de onda em que a derivada do outro componente apresenta valor igual a zero, e vice-versa. Na espectrofotometria derivativa, os espectros são obtidos colocando-se em um gráfico a primeira derivada, ou uma derivada de outra ordem em função do comprimento de onda. As medidas de concentração de um analito na presença de uma substância interferente ou de dois ou mais analitos de uma mistura podem, às vezes, ser feitas mais facilmente ou com maior exatidão usando-se os métodos derivativos. A espectrofotometria derivativa consiste na representação da razão da variação da absorbância com o comprimento de onda, em função do comprimento de onda. A diferenciação da lei de Beer mostra que as derivadas são sempre proporcionais às concentrações do analito, sendo as aplicações analíticas baseadas nesta relação (TALSKY, 1984; SKOOG et al., 2009).

$$\frac{d^n A}{d\lambda^n} = cb(d^n \epsilon / d\lambda^n)$$

METODOLOGIA

Os espectros de ordem zero e suas respectivas derivadas (1ª a 4ª ordem) foram obtidas na região do ultravioleta (UV), empregando-se o espectrofotômetro de duplo feixe (AnalytikJena Especord 205) com abertura de fenda de 1,4 nm, utilizando a cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Os espectros de absorção das amostras e das misturas binárias foram obtidos na região entre 190 e 750 nm. Os espectros das derivadas foram obtidos com $\Delta\lambda = 13$ nm e aplicando 17 pontos experimentais para a suavização dos mesmos. Utilizando o método do *zero crossing*, determinou-se os dois comprimentos de onda de anulação para os componentes da mistura, para posterior construção das curvas de calibração. Foram obtidas duas curvas de calibração de acetona com concentrações fixas de benzofenona-3. Para a primeira a concentração de acetona variou de 0,24 a 0,44 % v/v, com concentrações fixa de benzofenona-3 de 0,01 % m/v utilizando o *zero crossing* da terceira derivada do espectro da benzofenona-3 que foi de 196,8 nm. A segunda curva foi obtida com concentração de acetona entre 0,025 e 0,150 % v/v e com concentração fixa de benzofenona-3 de 0,05 % m/v utilizando o *zero crossing* da quarta derivada do espectro da benzofenona-3 que foi de 197,2 nm. Para a construção da curva de calibração da benzofenona-3 no comprimento de onde de 326 nm

foram utilizadas soluções de concentração entre 0,03 e 0,07 % m/v. A exatidão dos métodos foram avaliadas a partir da adição e recuperação de padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de ordem zero para as duas substâncias. Os espectros individuais se somam e geram a linha espectral da amostra, é evidente a sobreposição acentuada dos mesmos.

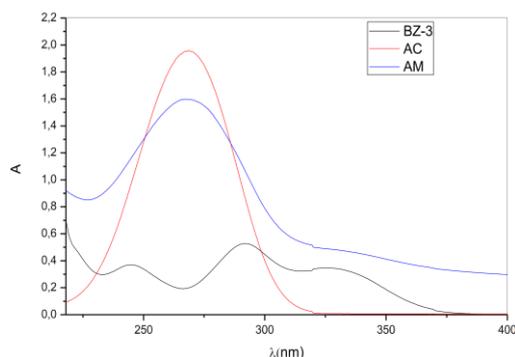


FIGURA 1 - Espectros da acetona (AC), da benzofenona-3 (BZ) e da amostra (AM)

A Figura 2 mostra as terceiras e as quartas derivadas dos espectros UV para as duas substâncias.

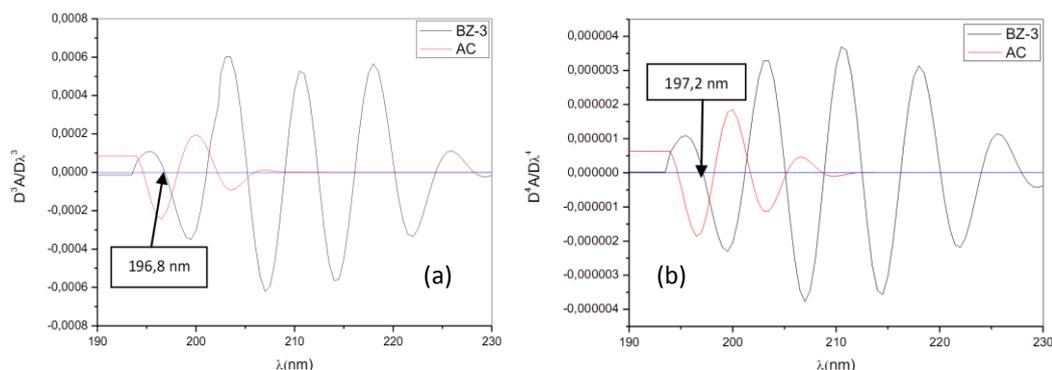


FIGURA 2 – Terceiras e quartas derivadas dos espectros da benzofenona-3 (BZ-3) e da acetona (AC) com *zero crossing* no comprimento de onda de 196,8 nm e 197,2 nm, respectivamente

Os parâmetros das curvas de calibração da acetona e da benzofenona-3 encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1 – Parâmetros das curvas de calibração dos respectivos métodos propostos

Método	λ (nm)	Equação	r
OZ: Ordem zero	326	$OZ = 0,19447 + 5,257C$	0,9998
3D: 3ª derivada	196,8	$3D = 0,20486 + 2,6614C$	0,9999
4D: 4ª derivada	197,2	$4D = 0,2375 + 2,9712C$	0,9994

A segunda, terceira e quarta derivadas foram selecionadas como sendo as ordens mais convenientes para análise de acetona e benzofenona-3. Estas foram escolhidas por terem sido as ordens de derivada que apresentaram ponto *zero crossing* para a benzofenona-3. Os

valores das derivadas que foram utilizadas para a construção da curva de calibração e a determinação da acetona na amostras foram determinados a 196,8 nm e a 197,2 nm, *zero crossing* da benzofenona-3 provenientes da 3ª e da 4ª derivadas, respectivamente. A análise da benzofenona-3 foi realizada utilizando o comprimento de onda de 326 nm no espectro de ordem zero, ou seja, nesse comprimento a acetona não absorve radiação ultravioleta. Na Tabela 2 estão dispostos os teores da amostra de acetona e benzofenona-3 encontrados em removedores de esmaltes comerciais e seus respectivos desvios padrão relativo (Sr), pelo método de espectrofotometria derivativa e ordem zero, respectivamente. Os desvios padrões relativo para ambos os constituintes são baixos e aceitáveis para o método utilizado.

TABELA 2 – Valores encontrados para acetona e benzofenona-3 na mistura binária para removedores de esmalte comercial

Amostra	Valor Teórico (%) [*]	Valor encontrada (%)	Sr (%)
Acetona $D^3A/D\lambda^3$ 196,8 nm (3ª ordem)	60,0 v/v	76,6 v/v	2,03
Acetona $D^4A/D\lambda^4$ 197,2 nm (4ª ordem)	60,0 v/v	78,1 v/v	3,26
Benzofenona-3 OZ _{326 nm} (Ordem Zero)	0,05 m/v	11,55 m/v	0,72

A exatidão do método foi avaliada através do método de adição e recuperação de padrão em três níveis diferentes, obtendo valores de recuperação que variaram de 108,31% a 124,92% para a acetona e de 258,70% a 298,70% para a benzofenona-3. O método proposto não se apresentou como sendo uma nova alternativa, devido o mesmo apresentar valores de recuperação, para ambas as soluções, fora dos limites aceitáveis que são de 95 a 105%, ou seja, o método proposto não possuiu a exatidão esperada. A exatidão do método pode ter sido afetada por diversos fatores, como por exemplo, efeito da matriz, espalhamento da radiação, erros sistemáticos e a erros humanos.

CONCLUSÃO

- ✓ A benzofenona-3 e acetona apresentam espectros no UV sobrepostos;
- ✓ A acetona não interfere na análise da benzofenona-3;
- ✓ A espectrofotometria derivativa apresentou *zero crossing* para a benzofenona-3 nas terceiras e quartas derivadas, os quais foram usados para determinação da acetona na amostra;
- ✓ Os métodos apresentaram recuperação elevadas, indicando a presença de erro determinados.

AGRADECIMENTOS

CNPQ, FAPEPI, e CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ministério da Justiça, Portaria nº 1274 de 25 de agosto de 2003. DOU: Brasil, 2003.

NUNES, C. A.; CAMPOS, D. H.; MAGALHÃES, E. C. Determinação de acetona em removedor de esmalte de unhas por espectrofotometria uv-vis. **Rev. Analy.** n. 33, p. 56-61, 2008.

RIBEIRO, R. P. *Desenvolvimento e validação da metodologia de análise do teor de filtros solares e determinação do FPS in vitro em formulações fotoprotetoras comerciais*. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. 6ª. ed., São Paulo: Bookman, 2009. 1055 p.

TALSKY, G. *Derivative Spectrophotometry*. Weinheim: VHC, 1994. 228 p.

“Palavras-chave:” Acetona. Benzofenona-3. Espectrofotometria Derivativa.