

## AVALIAÇÃO DO USO DE ÁCIDO FLUORÍDRICO NO PREPARO DE AMOSTRAS DE BATOM PARA POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE Cd, Cr e Ni POR ICP-MS

**VANIZE CALDEIRA DA COSTA<sup>1</sup>; ROCHELE SOGARI PICOLOTO<sup>2</sup>; ALESSANDRA CORTES TEOTONIO<sup>1</sup>; CARLA DE ANDRADE HARTWIG<sup>1</sup>; RODRIGO MENDES PEREIRA<sup>1</sup>; MARCIA FOSTER MESKO<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas;*

<sup>2</sup>*Núcleo de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.*

*vanizecaldeira@gmail.com; marcia.mesko@pq.cnpq.br*

### 1. INTRODUÇÃO

O uso de cosméticos por indivíduos de diferentes classes sociais antecede a invenção da escrita e, desde essa época, estava relacionado a busca pelo embelezamento (PARISH; CRISSEY, 1988; BOCCA *et al.*, 2014). Contudo, cabe salientar que a persistência de metais no ambiente, bem como a sua ocorrência natural em rochas, solo e água, pode culminar na presença destes elementos em matérias-primas utilizadas na produção de cosméticos, especialmente, em pigmentos de origem mineral (PANIGATI *et al.*, 2002; BOCCA *et al.*, 2014). Assim, cosméticos comercialmente disponíveis podem estar contaminados com elementos tóxicos, os quais ocasionam danos à saúde humana. Nesse sentido, torna-se de suma importância a determinação de elementos tóxicos em cosméticos. No entanto, devido à complexidade deste tipo de amostra, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos adequados para a avaliação da concentração desses elementos com exatidão e precisão. Além disso, é importante salientar que deve ser dada atenção especial a cosméticos que são utilizados em regiões cuja absorção desses elementos pode ser mais significativa, como por exemplo, o batom (BOCCA *et al.*, 2014).

Embora existam diversas normativas que restringem o uso de elementos tóxicos em cosméticos ao longo do mundo, estas não apresentam uma harmonização quando comparadas entre si (GAGLIARDI; DORATO, 2007). No Brasil, a ANVISA, por meio da resolução RDC nº 48, de 16 de março de 2006, proíbe o uso de alguns elementos e seus compostos em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, dentre os quais pode-se destacar o Cd e o Cr (ANVISA, 2006). Assim como a ANVISA, a União Europeia (EU) não permite o uso de Cd e Cr como ingredientes em cosméticos, todavia, esta organização também proíbe o uso de outros elementos, como o Ni, em todos os tipos de cosméticos disponíveis (EU, 2009).

Atualmente, muitas técnicas analíticas têm sido utilizadas para a determinação de elementos tóxicos em batom e, em geral, uma etapa de preparo de amostra é necessária previamente a análise (BOCCA *et al.*, 2014). Dessa forma, a digestão ácida com aquecimento convencional ou assistida por radiação micro-ondas utilizando ácidos concentrados tem sido amplamente utilizada para a digestão de batom. Ademais, em grande parte dos estudos, utiliza-se uma mistura constituída por HNO<sub>3</sub> e HF. Nesse contexto, o HF é utilizado para a complexação e solubilização de elementos ligados a fração inorgânica insolúvel – comumente constituída por silicatos – que persiste mesmo após a digestão das amostras utilizando ácidos oxidantes (GUNDUZ; AKMAN, 2013; PICCININI *et al.*, 2013; HEPP *et al.*, 2009). O HF é o ácido com maior poder complexante, este forma fluoretos estáveis ou fluorocomplexos com muitos elementos, todavia, o HF pode ocasionar

interferências durante a etapa de determinação e apresenta elevada toxicidade (ANDERSON, 1987). Adicionalmente, é importante destacar que, geralmente, não é feita uma avaliação criteriosa com o intuito de verificar a necessidade do uso de HF durante o preparo de amostras de batom visando à subsequente determinação elementar. Ademais, não existem estudos que mostram o uso de outros ácidos complexantes, além de serem escassas avaliações com respeito a determinação dos volumes mínimos requeridos destes ácidos para a solubilização do(s) analito(s). Dessa forma, a etapa de preparo das amostras fica restrita ao uso de ácidos concentrados, visto que o uso de HF inviabiliza aplicação de métodos baseados no uso de ácidos diluídos, como por exemplo, a digestão em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas sob pressão de oxigênio (MW-O<sub>2</sub>), devido não poder ser utilizado em sistemas constituídos por quartzo.

Nesse contexto, ainda cabe salientar que o uso de ácidos concentrados se encontra associado ao aumento dos valores de branco, resultando em elevados limites de detecção (LODs), e pode causar interferências durante a etapa de determinação. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a necessidade do uso de HF durante o preparo de amostras de batom de variados tipos para a subsequente determinação de Cd, Cr e Ni por ICP-MS, bem como correlacionar os resultados obtidos com os constituintes majoritários presentes em cada tipo de batom avaliado.

## 2. METODOLOGIA

As amostras de batom cremoso, cintilante e matte, adquiridas no comércio local de Pelotas, foram, inicialmente, homogeneizadas em um banho-maria a 60 °C por 20 min em recipientes de polietileno de alta densidade (PEAD), previamente descontaminados. Para a avaliação do uso de HF na digestão das amostras de batom para a subsequente determinação de Cd, Cr e Ni por ICP-MS, as amostras (500 mg) foram digeridas em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas (MW-AD) utilizando uma mistura de ácidos contendo 6 ml de HNO<sub>3</sub> (14,4 mol l<sup>-1</sup>) e 2 ml HF (23,2 mol l<sup>-1</sup>), ou somente 6 ml de HNO<sub>3</sub> (14,4 mol l<sup>-1</sup>). Para a digestão das amostras foram utilizados frascos de politetrafluoretileno (PTFE) e, após o fechamento dos frascos, estes foram fixados ao rotor, levados ao forno micro-ondas e submetidos ao seguinte programa de irradiação: 750 W por 10 min (rampa de 20 min); 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Após o término da digestão, as amostras foram avolumadas à 25 ml com água ultrapura e a determinação de Cd, Cr e Ni foi realizada por ICP-MS (Elan DRC II, PerkinElmer SCIEX).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações obtidas para Cd, Cr e Ni por ICP-MS, após a digestão das amostras de batom por MW-AD utilizando HNO<sub>3</sub> e HF, bem como os resultados obtidos após a digestão utilizando somente HNO<sub>3</sub>. Com base nos resultados, é possível verificar que somente existe diferença significativa entre as duas condições avaliadas, com um nível de confiança de 95%, quando comparados os resultados obtidos para Cr após a decomposição do batom cintilante. Provavelmente, esse comportamento está associado aos batons cintilantes conterem elevada quantidade de micas, que são um grupo de minerais ricos em aluminossilicatos e que conferem aparência perolada ao batom. Os aluminossilicatos encontrados nesses minerais são formados por duas camadas

tetraédricas de sílica, entre as quais encontra-se disposta uma camada octaédrica de alumina, assim, apresentam em sua estrutura, mais especificamente, nas camadas de sílica, sítios carregados negativamente capazes de interagir com metais (MITSUI, 1997). Ademais, possivelmente, esse comportamento foi verificado somente para o Cr devido ao fato deste ocorrer em estados de oxidação mais elevados (+3; +6) quando comparado ao Ni (+2) e ao Cd (+1; +2), ligando-se preferencialmente aos silicatos em detrimento dos demais (SHRIVER; ATKINS, 1999).

Diante destes resultados fica evidente a necessidade do uso de ácidos complexantes no preparo de amostras de batom contendo silicatos dentre os seus constituintes majoritários, para a subsequente determinação de Cr. Contudo, é necessária a avaliação de outros ácidos complexantes, como o HCl, o qual não restringe tanto os métodos de preparo de amostras que podem ser utilizados, como ocorre para o HF.

**Tabela 1.** Concentrações de Cd, Cr e Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidas por ICP-MS para as amostras de batom avaliadas após a decomposição por MW-AD utilizando  $\text{HNO}_3$  e HF ou  $\text{HNO}_3$  ( $n = 3$ ).

Analito	Batom	MW-AD ( $\text{HNO}_3$ )	MW-AD ( $\text{HNO}_3/\text{HF}$ , 3:1)
Cd	Cremoso	< 2,0	< 3,0
	Cintilante	< 2,0	< 3,0
	Matte	$254 \pm 16$	$245 \pm 2$
Cr	Cremoso	$199 \pm 18$	$248 \pm 58$
	Cintilante	$1553 \pm 208$	$3275 \pm 334$
	Matte	$2903 \pm 178$	$2979 \pm 125$
Ni	Cremoso	$215 \pm 5$	$258 \pm 25$
	Cintilante	$4564 \pm 310$	$5080 \pm 467$
	Matte	$2903 \pm 178$	$2832 \pm 77$

Com relação as concentrações de Cd verificadas nas amostras avaliadas, cabe salientar que este somente foi detectado na amostra de batom matte, a qual apresenta em sua constituição uma quantidade significativa de pigmentos brancos, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). De acordo com estudos relatados na literatura, o dióxido de titânio pode conter quantidades significativas de Cd, como contaminante (PANIGATI *et al.*, 2002), o que vem ao encontro dos resultados obtidos para este estudo.

Adicionalmente, de acordo com os resultados obtidos, as concentrações de Cr mais elevadas foram verificadas para os batons cintilante e matte, os quais apresentavam, respectivamente, coloração acobreada e marrom, que, em geral, estão associadas ao uso de pigmentos contendo Cr. Quanto ao Ni, cabe salientar que as concentrações verificadas para as amostras avaliadas variaram em uma ampla faixa de concentração, o que indica a importância do controle da concentração deste metal em batom.

Neste contexto, ainda cabe salientar que não são estabelecidos limites máximos para Cd, Cr e Ni em cosméticos, todavia, de acordo com a ANVISA, Cd e Cr não devem estar contidos em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Além disso, a EU proíbe o uso de Ni em qualquer produto cosmético disponível.

## 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos por meio deste estudo, foi possível verificar que a necessidade do uso de HF para a decomposição de batom por MW-AD para a subsequente determinação de Cd, Cr e Ni está correlacionada aos constituintes majoritários presentes nos variados tipos de batom, assim como nas possíveis interações destes com os analitos. Contudo, ainda se faz necessária a realização de estudos adicionais com vistas a avaliação de outros elementos, como As e Pb, bem como de outros tipos de amostras, o que inclui colorações variadas. Ademais, é imprescindível o estudo de outros ácidos complexantes, bem como a avaliação do volume mínimo requerido para a complexação e solubilização dos analitos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução n° 48.** 16 mar. 2006. Acessado em 25 jun. 2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/cont/ent/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Cosmeticos/Assuntos+de+Interesse/Legislacoes>.

ANDERSON, R. Decomposition and Dissolution of Inorganic Solids. In: ANDERSON, R. **Sample Pretreatment and Separation.** London: John Wiley & Sons, 1987. 3, p.29-80.

BOCCA, B.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; FORTE, G. Toxic Metals Contained in Cosmetics: A Status Report. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v.68, p.447-467, 2014.

Europe Union (EU). **Regulation (EC) No. 1223/2009.** 30 de nov. 2009. Acessado em jul. 2015. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:en:PDF>.

GAGLIARDI, L.; DORATO, S. General Concepts and Cosmetic Legislation. In: SALVADOR, A.; CHISVERT, A. **Analysis of Cosmetic Products.** Amsterdam: Elsevier, 2007. 1, p.3-28.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Investigation of Lead Contents in Lipsticks by Solid Sampling High Resolution Continuum Source Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v.65, p.34-37, 2013.

HEPP, N. M.; MINDAK, W. R.; CHENG, J. Determination of Total Lead in Lipstick: Development and Validation of a Microwave-Assisted Digestion, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Method. **Journal of Cosmetic Science**, v.60, p.405-414, 2009.

MITSUI, T. Color and Cosmetic Color Materials. In: MITSUI, T. **New Cosmetic Science.** Amsterdam: Elsevier, 1997. 3, p.70-98

PANIGATI, M.; PICCONE, M.; D'ALFONSO, G.; ORIOLI, M.; CARINI, M. Determination of Lead and Cadmium in Titanium Dioxide by Diferencial Pulse Anodic Stripping Voltammetry. **Talanta**, Amsterdam, v.58, n.3, p.481-488, 2002.

PARISH, L. C.; CRISSEY, J. T. Cosmetics: A Historical Review. **Clinics in Dermatology**, Amsterdam, v.6, n.3, p.1-4, 1988.

PICCININI, P.; PIECHA, M.; TORRENT, S. F. European Survey on the Content of Lead in Lip Products. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v.76, p.225-233, 2013.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic Chemistry.** Oxford: Oxford, 1999.