

## **COMBUSTÃO INICIADA POR MICRO-ONDAS ASSOCIADA A POTENCIOMETRIA COM ELETRODO ÍON SELETIVO: UMA ESTRATÉGIA ANALÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM LÁPIS PARA OLHOS**

VANIZE CALDEIRA DA COSTA; JULIA EISENHARDT DE MELLO; FILIPE  
SOARES RONDAN; DIRCE TAINÁ TEIXEIRA DE OLIVEIRA; JANAÍNA DO  
ROSÁRIO BRUM; MÁRCIA FOSTER MESKO

*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas  
vanizecaldeira@gmail.com; marciamesko@yahoo.com.br*

### **1. INTRODUÇÃO**

Produtos cosméticos podem ocasionar efeitos adversos na superfície ocular, como a dermatite de contato alérgica ou irritativa, tendo em vista que os olhos possuem a pele mais fina e sensível do corpo humano (SAXENA et al., 2001; CORONEO et al., 2006). Nesse contexto, ainda é importante mencionar que os efeitos causados por cosméticos podem variar de um leve desconforto a condições que podem trazer prejuízos a visão (CORONEO et al., 2006). Assim, espécies químicas alergênicas e/ou irritantes devem ser eliminadas ou, pelo menos, reduzidas em formulações de cosméticos, principalmente, para aqueles de uso na região dos olhos. Além disso, matérias-primas com elevada pureza devem ser utilizadas para a confecção desses produtos (DRAELOS, 2001). Segundo agências regulatórias, como a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR), a exposição ao flúor (F) pode causar irritação, bem como processos inflamatórios nos olhos (ATSDR, 2016). Assim, torna-se de suma importância a determinação desse elemento em cosméticos aplicados nessa região do corpo como, por exemplo, o lápis para olhos. Contudo, é importante salientar que não existem trabalhos relatados na literatura visando à determinação de F nesse tipo de amostra.

Dessa forma, considerando a complexidade da matriz de amostras de lápis para olhos, a qual é comumente constituída por ceras, óleos e pigmentos, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos que viabilizem a avaliação da concentração desse elemento com exatidão e precisão. Ademais, cabe mencionar que métodos de preparo de amostra baseados na utilização de ácidos não são indicados para a subsequente determinação de halogênios, como o F, devido à possível formação de espécies voláteis com estes elementos, o que pode culminar em perdas por volatilização (ANTES et al., 2010).

Diante disso, o uso de reagentes alcalinos (NÓBREGA, et al. 2006) e a aplicação de técnicas que envolvem a combustão das amostras (FLORES, et al. 2007) têm sido propostos em substituição aos métodos convencionais, os quais são comumente baseados no uso de ácidos concentrados. Nesse sentido, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) pode ser uma alternativa para o preparo de amostras de lápis para olhos visando a subsequente determinação de F. A MIC tem sido amplamente utilizada para a posterior determinação de halogênios em variados tipos de amostras, uma vez que viabiliza uma eficiente decomposição da matéria orgânica, bem como o uso de reagentes alcalinos como solução absorvedora (FLORES, 2014).

Com relação à determinação de F, é válido ressaltar que esta pode ser realizada por potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE), a qual apresenta como principal vantagem, quando comparada a outras técnicas de determinação como a cromatografia de íons (IC), o baixo custo de aquisição e manutenção.

Assim, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de um método visando à determinação de F em lápis para olhos por ISE, após o preparo das amostras por MIC.

## 2. METODOLOGIA

A amostra de lápis para olhos com coloração azul (produzida na Califórnia, EUA) foi adquirida no comércio local de Pelotas. A mistura contendo entre outros componentes, ceras, óleos e pigmentos, que encontra-se na forma de um bastão nesse tipo de amostra, foi removida da haste de madeira e homogeneizada em banho-maria a 60 °C por 10 min. Em seguida, visando a decomposição por MIC, 50 a 250 mg de amostra foram misturados com celulose microcristalina (0 a 50 mg) e envolvidos por um filme de polietileno, o qual foi fechado com o auxílio de uma pinça e selado por aquecimento.

Os involúcros contendo a amostra foram colocados na base de um suporte de quartzo contendo um disco de papel filtro (15 mm de diâmetro, 12 mg) umedecido com  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (50  $\mu\text{l}$ , 6 mol  $\text{l}^{-1}$ ) e, posteriormente, introduzidos em frascos de quartzo contendo 6 ml de solução absorvedora (água ou  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – 50 ou 100 mmol  $\text{l}^{-1}$ ). Em seguida, os frascos foram fechados, fixados a um rotor, pressurizados com 20 bar de  $\text{O}_2$ , levados ao forno com aquecimento por radiação micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Áustria) e submetidos ao seguinte programa de irradiação: 1400 W por 5 min; 0 W por 20 min.

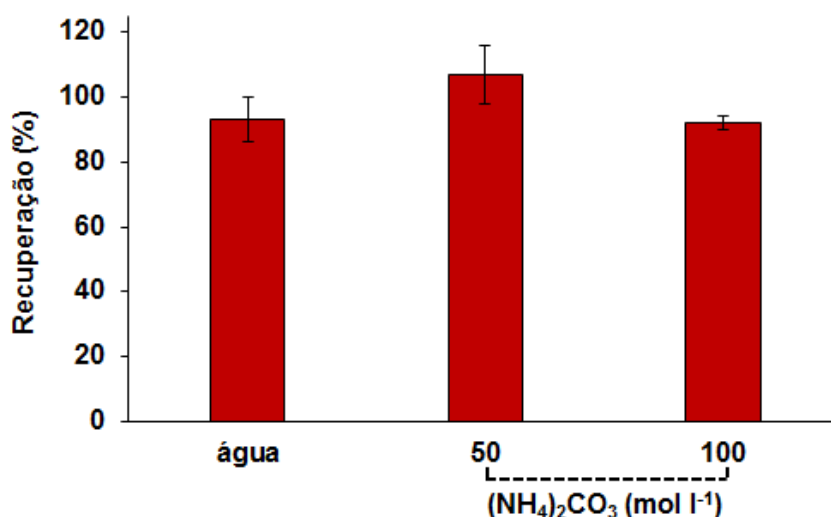
Após o término do programa de irradiação, os digeridos foram transferidos para frascos volumétricos e o volume final foi aferido a 25 ml para a posterior determinação de F utilizando um potenciômetro (HI 3221 pH/ORP/ISE meter, HANNA Instruments, USA) equipado com um ISE de cloreto (HI 4111, HANNA Instruments, USA). Previamente a etapa de determinação, o reagente TISAB II (tampão acetato 1 mol  $\text{l}^{-1}$ , pH 5, contendo CDTA 0,4% e NaCl 1 mol  $\text{l}^{-1}$ ) foi adicionado em todas as soluções de calibração (0,1 a 1 mg  $\text{l}^{-1}$  de F) e amostras, na proporção 1:1. Adicionalmente, para a comparação dos resultados obtidos por ISE, algumas amostras também foram analisadas por IC.

Para a avaliação da exatidão foram realizados ensaios de recuperação e, para tanto, foram adicionados 50  $\mu\text{l}$  de uma solução de referência contendo F (360 mg  $\text{l}^{-1}$ ) na amostra (200 mg), previamente a decomposição por MIC.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse estudo, inicialmente, foi avaliada a massa máxima de amostra que poderia ser decomposta por MIC. Ao longo da avaliação desse parâmetro, foi verificada a presença de fuligem no interior dos frascos de decomposição quando decompostas massas superiores à 150 mg. A formação de fuligem está relacionada à ocorrência de uma combustão incompleta devido à projeção da amostra durante a queima. Assim, com o intuito de viabilizar a decomposição de massas de amostra superiores à 150 mg, foi avaliada a utilização de celulose microcristalina como um auxiliar de combustão. A partir disso, foi possível decompor até 200 mg de lápis para olhos utilizando 50 mg desse auxiliar. Cabe salientar que não foi possível avaliar massas superiores de celulose microcristalina, a qual poderia viabilizar a decomposição de massas de amostra superiores, devido à chama gerada durante a decomposição da amostra ser muito intensa e, com o aumento da massa, poder danificar a tampa de politetrafluoretileno (PTFE) do frasco de decomposição.

Em um segundo momento, para que fosse selecionada a solução mais adequada para absorção de F durante a MIC, foram avaliadas soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (50 ou 100  $\text{mmol l}^{-1}$ ) e água por meio de ensaios de recuperação. Na Figura 1 são apresentadas as recuperações obtidas para F, após a decomposição de lápis para olhos (200 mg de amostra + 50 mg de celulose microcristalina) por MIC utilizando soluções variadas e subsequente determinação por ISE.



**Figura 1.** Recuperações obtidas para F por ISE, após a decomposição de lápis para olhos por MIC, utilizando soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ou água como solução absorvedora ( $n = 3$ ).

Como pode ser observado na Figura 1, as recuperações para F foram de  $93 \pm 7\%$ ,  $107 \pm 9\%$  e  $92 \pm 2\%$ , quando utilizadas água,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50  $\text{mmol l}^{-1}$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  100  $\text{mmol l}^{-1}$ , respectivamente. Assim, os resultados indicam que todas as soluções absorvedoras avaliadas são adequadas para a absorção de F após a decomposição de lápis para olhos por MIC. Com base nestes resultados, água foi escolhida para os estudos subsequentes tendo em vista a maior facilidade de adequação às técnicas de determinação, bem como pela possibilidade de geração de resíduos ambientalmente amigáveis.

Dessa forma, a amostra de lápis para olhos (200 mg) foi decomposta por MIC utilizando celulose microcristalina (50 mg) como auxiliar de combustão, e água como solução absorvedora. A concentração de F na amostra analisada foi de  $184 \pm 16 \text{ mg kg}^{-1}$  e, esta foi concordante em 99% com o valor obtido por IC ( $186 \pm 16 \text{ mg kg}^{-1}$ ), indicando a adequabilidade do ISE para a determinação deste analito. Ademais, utilizando essas condições, os desvios padrão relativos (RSDs) foram inferiores a 9% e o limite de detecção (LOD) foi de  $9,75 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Cabe salientar que não existe um limite máximo estabelecido para F em cosméticos utilizados na região dos olhos. Além disso, como mencionado anteriormente, não existem trabalhos relatados na literatura que visem a determinação da concentração desse analito em lápis para olhos. Contudo, foi possível verificar que a concentração de flúor na amostra avaliada ( $184 \pm 16 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foi inferior as concentrações relatadas na literatura para sombras para olhos (800 a  $2700 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (BORGES et al., 2016).

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados, foi possível desenvolver um método adequado para a determinação de F em lápis para olhos, o qual envolve a decomposição das amostras por MIC e a determinação do analito por ISE. Por meio deste método, foi possível a obtenção de brancos analíticos consideravelmente baixos, os quais possibilitaram a obtenção de um LOD adequado para a finalidade proposta.

Como principais vantagens do método proposto, pode-se enfatizar a elevada frequência de análise (4 amostras/h), a exatidão e precisão satisfatórias, além da possibilidade de utilizar água como solução absorvedora, minimizando o consumo de reagentes, bem como a geração de resíduos, o que vem ao encontro das tendências da química verde. Além disso, o método desenvolvido envolve a utilização de uma técnica de determinação que apresenta baixo custo de aquisição e manutenção. Nesse contexto, cabe salientar que o estudo está em continuidade, assim, o método proposto será aplicado a amostras de diversas origens e cores.

Os autores agradecem a CAPES e a FAPERGS pelas bolsas de estudo e apoio financeiro na execução do projeto.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. L. M.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L. Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.5, p.1130-1134, 2010.

ATSDR. **Fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine**. Acessado em 05 jun. 2016. Online. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>.

BORGES, A. R.; DUARTE, A. T.; POTES, M. L.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Fluorine in eye shadow: Development of method using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry via calcium mono-fluoride with direct solid sample introduction. **Microchemical Journal**, Oxford, v.124, p.410–415, 2016.

CORONEO, M. T.; ROSENBERG, M. L.; CHEUNG L. M. Ocular effects of cosmetic products and procedures. **The Ocular Surface**, Oxford, v.4, n.2, p.94-102, 2006.

DRAELOS, Z. D. Special considerations in eye cosmetics. **Clinics in Dermatology**, Oxford, v.19, p.424-430, 2001.

FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - a brief and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v.62, p.1051-1064, 2007.

FLORES E. M. M. **Microwave-assisted sample preparation for trace element determination**. Amsterdam: Elsevier, 2014.

NÓBREGA, J. A.; SANTOS, M. C.; SOUSA, R. A.; CADORE, S.; BARNES, R. M.; TATRO, M. Sample preparation in alkaline media. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v.61, p.465-495, 2006.

SAXENA, M.; WARSHAW, E.; AHMED, D. D. F. Eyelid allergic contact dermatitis to black iron oxide. **American Journal of Contact Dermatitis**, Filadélfia, v.12, n.1, p.38-39, 2001.