

## DETERMINAÇÃO DE CLORETO EM SOMBRA PARA OLHOS APÓS EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM COM SOLUÇÕES ALCALINAS

JANAÍNA DO ROSÁRIO BRUM; VANIZE CALDEIRA DA COSTA; CARLA DE ANDRADE HARTWIG; DIOGO LA ROSA NOVO; LUAN FERREIRA PASSOS; MÁRCIA FOSTER MESKO

*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas*  
*janaainabrum91@gmail.com; marciamesko@yahoo.com.br*

### 1. INTRODUÇÃO

Produtos de higiene pessoal e cosméticos faciais são utilizados por milhões de consumidores rotineiramente, o que, por consequência, tem aumentado significativamente a comercialização desses produtos (SOARES; NASCENTES, 2013). Entretanto, considerando que boa parte dos cosméticos são aplicados diretamente sobre a pele, alguns dos elementos presentes nestes produtos podem penetrá-la e, assim, atingir órgãos vitais por meio da circulação sistêmica (GONDAL et al., 2010).

Nesse sentido, tendo em vista que os olhos apresentam a pele mais fina e mais sensível do corpo humano, esta é uma região propensa a irritações e dermatites de contato alérgica (SAXENA; WARSHAW; AHMED, 2001). Assim, os produtos cosméticos, principalmente as maquiagens para a área dos olhos, podem causar diversas ações sobre a superfície ocular, que variam desde um incômodo leve a situações que ameaçam a visão (CORONEO; ROSENBERG; CHEUNG, 2006). Como exemplo, podem ser mencionadas as sombras para olhos, as quais possuem uma constituição complexa, podendo conter talco, pigmentos, mica, corantes, dentre outras substâncias usadas para assegurar a fixação, brilho e cremosidade do produto. Assim, diante desses fatores, justifica-se a retirada ou a diminuição de alérgenos ou irritantes comuns nesses produtos (DRAELOS, 2001).

Um exemplo de elemento a ter sua concentração monitorada em sombras para olhos é o cloro, tendo em vista que, segundo a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR), a exposição a este elemento pode prejudicar os olhos, ocasionando irritação e processos inflamatórios (ATSDR, 2016). Apesar disso, cabe salientar que não existem métodos relatados na literatura visando a determinação da concentração de Cl nesse tipo de amostra.

Provavelmente, isso está associado ao fato do uso de ácidos concentrados, os quais são geralmente aplicados no preparo de amostras com matrizes majoritariamente inorgânicas, como as sombras para olhos, não ser apropriado à determinação de halogênios, como o Cl, por favorecer a formação de espécies voláteis destes elementos (ANTES et al., 2010). Nesse sentido, o uso de meios alcalinos tem sido relatado como uma alternativa ao uso de ácidos para o preparo de amostras com distintos tipos de matrizes visando a subsequente determinação de halogênios. De uma forma geral, os métodos de preparo de amostra baseados no uso de soluções alcalinas podem ser realizados em sistemas abertos ou fechados, com aquecimento convencional ou assistido por radiação micro-ondas, além de poderem envolver o uso do ultrassom como uma fonte de energia alternativa, favorecendo o processo de extração ou dissolução (NÓBREGA et al., 2006).

No que se refere à determinação de Cl em amostras diversas, esta tem sido realizada através de técnicas como, a cromatografia de íons (IC), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (NOGUEIRO et

al., 2013) e a potociometria com eletrodo íon seletivo (ISE) (NOGUCHI et al., 2009). Contudo, a ISE apresenta baixo custo de obtenção e manutenção, quando comparada as outras técnicas mencionadas. Além disso, esta técnica não é suscetível a interferências associadas a cor ou a turbidez da solução (HARRIS, 2005). Entretanto, ainda que proporcione uma aceitável seletividade a um determinado tipo de íon, esta não é uma técnica livre de interferências (DIMESKI, G.; BADRICK, T.; JOHN, A.S 2010).

Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver um método para a determinação de Cl<sup>-</sup> em sombra para olhos por IC utilizando a extração assistida por ultrassom com soluções alcalinas, bem como avaliar a adequabilidade da ISE para a determinação de Cl<sup>-</sup> nesse tipo amostra.

## 2. METODOLOGIA

A amostra de sombra em pó com coloração azul (produzida na China) foi adquirida no comércio local de Pelotas-RS, comuniúda com o auxílio de gral e pistilo, seca em estufa a 60 °C por 4 h e, posteriormente, armazenada em frascos de polipropileno.

Para a avaliação da extração assistida por ultrassom, 500 mg de amostra foram pesadas e transferidas para frascos de polipropileno juntamente com 6 ml de solução extratora (água ultrapura, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 mmol l<sup>-1</sup> ou 100 mmol l<sup>-1</sup>) ou hidróxido de tetrametilâmônio (HTMA - 50, 110 ou 200 mmol l<sup>-1</sup>)). Após, as amostras foram levadas a um banho de ultrassom (300 W, UltraSonic Cleaner, UNIQUE, Brasil), sob aquecimento a 65 °C por 90 min e agitadas em intervalos de 15 min. Por fim, as soluções foram filtradas, transferidas para frascos volumétricos e o volume foi aferido a 25 ml. A determinação de Cl<sup>-</sup> nas soluções obtidas foi realizada através da determinação de Cl<sup>-</sup> utilizando um cromatógrafo de íons (861 IC Advanced Compact, Metrohm, Suíça), bem como um potenciômetro (HI 3221 pH/ORP/ISE meter, HANNA Instruments, USA) equipado com um ISE para cloreto (HI 4111, HANNA Instruments, USA).

Para a avaliação da exatidão foram realizados ensaios de recuperação e, para tanto, foram adicionados 45 µl de uma solução de referência contendo Cl<sup>-</sup> (10000 mg l<sup>-1</sup>) na amostra (500 mg), previamente a extração assistida por ultrassom utilizando a solução extratora selecionada dentre as avaliadas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a amostra de sombra foi submetida ao processo de extração assistida por ultrassom utilizando diversas soluções extratoras, dentre elas reagentes alcalinos. A escolha destas soluções foi feita com base em relatos na literatura quanto à adequabilidade do uso destas soluções para o preparo de variados tipos de amostra visando a posterior determinação de halogênios (NÓBREGA et al., 2006). Assim, utilizando as condições previamente estabelecidas, na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos para Cl<sup>-</sup> por IC após o preparo da amostra de sombra utilizando as diversas soluções extratoras.

Tabela 1. Concentrações de Cl<sup>-</sup> obtidas por IC, após o preparo da amostra de sombra por extração assistida por ultrassom, utilizando soluções extratoras variadas (média ± desvio padrão, n = 3).

Soluções extratoras	Concentração de Cl <sup>-</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )
Água	974 ± 58
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50 mmol l <sup>-1</sup>	1013 ± 24
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100 mmol l <sup>-1</sup>	1050 ± 32
HTMA 50 mmol l <sup>-1</sup>	1037 ± 35
HTMA 110 mmol l <sup>-1</sup>	1015 ± 59
HTMA 200 mmol l <sup>-1</sup>	1000 ± 94

Com base nos resultados apresentados na Tabela 1, pode-se perceber que não existe diferença significativa (ANOVA, 95% de confiança) na concentração de Cl<sup>-</sup> quando utilizadas as diversas soluções extratoras. Dessa forma, os resultados indicam que todas as soluções são adequadas para a extração de Cl<sup>-</sup> a partir da amostra. Contudo, a água foi escolhida para os estudos subsequentes, tendo em vista que viabiliza a obtenção de soluções mais compatíveis com as técnicas de determinação utilizadas nesse estudo, além de contribuir para um menor consumo de reagentes e, consequentemente, para uma menor geração de resíduos.

Para a avaliação da exatidão do método proposto, foi realizado um ensaio de recuperação adicionando-se uma concentração conhecida do analito à amostra e utilizando água como solução extratora. Sob estas condições foi obtida uma recuperação de 107 ± 5% para Cl<sup>-</sup>. Além disso, cabe salientar que o desvio padrão relativo (RSD) usando esta solução foi menor que 6% e o limite de detecção foi de 256 mg kg<sup>-1</sup>, sendo, portanto, adequado para a determinação de Cl<sup>-</sup> nas amostras avaliadas.

Adicionalmente, os extratos obtidos utilizando a condição selecionada foram analisados por ISE, com o intuito de avaliar a adequabilidade desta técnica para a determinação de Cl<sup>-</sup> em sombra para olhos após o preparo das amostras por extração assistida por ultrassom. O resultado obtido por ISE (939 ± 98 mg kg<sup>-1</sup>) foi concordante em 96% com o resultado obtido por IC, indicando que a ISE também pode ser utilizada na análise destas soluções. Além disso, quando utilizada a ISE para a determinação de Cl<sup>-</sup>, o RSD foi menor que 11% e o LOD foi de 48,9 mg kg<sup>-1</sup>. Cabe salientar que, o RSD foi um pouco superior ao obtido nas determinações por IC, visto que a ISE é suscetível a fatores como, pH, temperatura e a variações no grau de agitação do sistema. Todavia, essas pequenas variações não comprometem significativamente a precisão das análises.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados, foi possível concluir que o uso da extração assistida por ultrassom associada a IC trata-se de um método promissor para a determinação de Cl<sup>-</sup> em sombras para olhos. Além disso, dentre as principais vantagens do método proposto, pode-se destacar os baixos valores de brancos analíticos, limites de detecção e RSDs, bem como a possibilidade de utilizar água para o preparo das amostras, o que minimiza interferências durante a etapa de determinação e contribui para a menor geração de resíduos.

Adicionalmente, cabe destacar que a possibilidade de utilizar a ISE em substituição a IC contribui para a redução de custos associados a aquisição e manutenção de equipamentos. No entanto, embora os estudos realizados demonstrem que os métodos avaliados apresentam boa precisão e exatidão, faz-se necessária a realização de estudos adicionais, com o intuito de avaliar a exatidão por meio da comparação com outros métodos, bem como pelo uso de materiais de referência certificados. Ademais, faz-se necessária a investigação da concentração de Cl em sombras de outras colorações e marcas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTES, F. G.; DUARTE, F. A.; FLORES, E. L. M.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. 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. **Chlorine - ToxFAQs™**. Acessado em 05 jun. 2016. Online. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>.
- 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.
- DIMESKI, G.; BADRICK, T.; JOHN, A.S. Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences – A review. **Clinica Chimica Acta**, Amsterdam, v.411, p.309-317, 2010.
- DRAELOS, Z.D. Special considerations in eye cosmetics. **Clinics in Dermatology**, Oxford, v.19, p.424-430, 2001.
- GONDAL, M.A.; SEDDIGI, Z.S.; NASR, M.M.; GONDAL, B. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, Oxford, v.175, p.726–732, 2010.
- HARRIS, D.C. Eletrodos e Potociometria. In: HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2005. Cap. 15, p.303-336.
- 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**, v.61, p.465-495, 2006.
- NOGUCHI, Y.; ZHANG, L.; MARUTA, T.; YAMANE, T.; KIBA, N. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis. **Analytica Chimica Acta**, Oxford, v.640, p.106-109, 2009.
- NOGUEIROL, R.; MELO, W.; BERTONCINI, E.; ALLEONI, L., 2013. Concentrations of Cu, Fe, Mn and Zn in Tropical Soils Amend with Sewage Sludge and Composted Sewage Sludge. **Environmental Monitoring Assessment**, Volume 185, PP. 2929-2938.
- 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.
- SOARES, A.R.; NASCENTES, C.C. Development of a simple method for the determination of lead in lipstick using alkaline solubilization and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, Oxford, v.105, p.272–277, 2013.