

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM MÁSCARA PARA CÍLIOS

ÁLISSON ALINE DA SILVA¹; FILIPE SOARES RONDAN²; ROMINA PATRÍCIA FONSECA MOREIRA³; BRUNA HOLZ XAVIER⁴; MÁRCIA FOSTER MESKO⁵

¹*Universidade Federal de Pelotas – alisson.aline97@hotmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas – fsrondan@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – rominalice3f@gmail.com*

⁴*Universidade Federal de Pelotas – brunaholzxavier@yahoo.com.br*

⁵*Universidade Federal de Pelotas – marciamesko@yahoo.com.br*

1. INTRODUÇÃO

O uso de cosméticos na rotina de cuidados diários com o corpo é relatado em diferentes classes sociais desde as civilizações antigas. Entretanto, até a década de 1960, acreditava-se que os cosméticos permaneciam na superfície da pele e seus efeitos eram locais, porém, nas décadas de 1960 e 1970, começaram a ser desenvolvidas ferramentas para a avaliação da absorção na pele humana e exposição sistêmica (BOCCA et al., 2014).

Atualmente, devido à crescente demanda por produtos cosméticos, um grande número de compostos tem sido adicionado às suas formulações para intensificar o desempenho, a qualidade, o valor e a vida útil destes, sendo que muitos desses aditivos apresentam toxicidade ao corpo humano, promovendo riscos que vão desde uma simples hipersensibilidade a uma anafilaxia com risco de morte ou intoxicação letal (BILAL; IQBAL, 2019). Além disso, os cosméticos podem ter múltiplos cenários de exposição no corpo, os produtos utilizados na região dos olhos, por exemplo, podem entrar em contato com a conjuntiva, podendo resultar em reações alérgicas devido ao fino revestimento epitelial dessa área (BOCCA et al., 2014).

Outra região do corpo que tem sido objeto de diferentes tratamentos de beleza são os cílios. Os cílios são responsáveis por formar uma barreira entre os ambientes interno e externo do olho, sendo extremamente sensíveis e inervados para desempenharem essa função (AUMOND; BITTON, 2018).

A preocupação com substâncias alergênicas em cosméticos se iniciou em 1997, quando a União Europeia passou a exigir a apresentação da composição química desses produtos em seus rótulos (LAGUNA et al., 2009). Dentre algumas causas possíveis para esses efeitos irritantes, pode-se mencionar a presença de elementos como o Enxofre (S). A exposição ao S pode provocar irritações na pele, com o hiperqueratose, acantose e dilatação da vasculatura dérmica (rosácea) (LIN et al., 1988). O S em forma de óxido, por exemplo, causa irritação imediata, dor e desconforto nos olhos, além de potencial erosão em mucosas (GASKIN et al., 2019). Torna-se necessário, então, eliminar ou limitar a concentração desse elemento em cosméticos para a região dos olhos.

Diversas pesquisas relatam a presença de metais em cosméticos. Apesar disso, é escasso o número de trabalhos na literatura relatando a determinação de S em cosméticos. Apenas alguns autores reportaram a determinação de outro halogênio, o flúor (F), na forma de CaF, em sombra, para olhos utilizando a espectrometria de absorção molecular de alta resolução com forno de grafite com fonte contínua como técnica de determinação (BORGES et al., 2016). Outros trabalhos relatam a determinação de Cloro (Cl) e F em lápis para olhos (MESKO et al., 2019), e sombra para olhos (COSTA et al., 2019), ambos utilizando a

cromatografia de íons (IC) como técnica de determinação, e a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) como método de preparo de amostras.

A escassez de trabalhos que realizam a determinação de halogênios e S pode estar associada com a dificuldade de se eliminar completamente a matriz dessas amostras durante a etapa de preparo de amostras e, assim, se obter soluções compatíveis com as técnicas possíveis de serem utilizadas para a determinação desses elementos, como a IC. Essa dificuldade pode estar relacionada às características da matriz da maioria dos cosméticos, majoritariamente inorgânica. Assim, é necessária a utilização de ácidos complexantes, como o ácido clorídrico (HCl), para a digestão das amostras. Embora esse método de preparo seja amplamente utilizado para a determinação de metais e elementos tóxicos em cosméticos (BOCCA et al., 2014), vale ressaltar que o uso desse reagente torna o método inadequado para a determinação de Cl, por exemplo.

Nesse sentido, torna-se importante a busca por métodos adequados para o preparo dessas amostras, bem como pelo desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis para a determinação desses elementos em cosméticos. Desta forma, o objetivo do presente trabalho é desenvolver um método analítico para o preparo de amostras de máscara para cílios para posterior determinação de S, utilizando a MIC como método de preparo de amostras e a IC como técnica de determinação.

2. METODOLOGIA

Para a otimização do método, utilizou-se uma amostra de máscara para cílios fabricada na China e adquirida no comércio da cidade de Pelotas-RS. De acordo com as informações contidas no rótulo da amostra, esta possui em sua composição, majoritariamente, substâncias como água, ceras vegetais, polímeros com propriedades umectantes e surfactantes, agentes hidratantes e agentes conservantes, bem como compostos inorgânicos para pigmentação.

Com o objetivo de realizar a caracterização físico-química, foram feitas determinações dos teores de cinzas e de umidade da amostra de acordo com método oficial da AOAC (2000). Para a determinação do teor de cinzas, foram calcinados cadinhos no forno mufla (Q318M, Quimis, Brasil) por, aproximadamente, 6 h. Posteriormente, foram pesados 2 g de amostra em cada cadinho (balança analítica Marte, Brasil de modelo AY220), os cadinhos contendo as amostras foram colocados em um forno mufla e expostos a uma rampa de aquecimento variando de 150 até 550 °C (com incrementos de 100 °C a cada 1 h) durante, aproximadamente, 6 h. Da mesma forma, para a determinação do teor de umidade, cadinhos foram secos em estufa a uma temperatura de 100 °C durante, aproximadamente, 3 h. Após secos, foram adicionados 2 g de amostra em cada cadinho e estes foram colocados em estufa à 80 °C por 8 h (com intervalos a cada 30 min no dessecador para o resfriamento e pesagem, até atingir peso constante).

Para a otimização do preparo de amostra por MIC, avaliou-se a massa máxima de amostra possível de ser decomposta. Para tanto, foram pesadas massas de amostra, variando de 50 a 500 mg (com incrementos de 100 mg). As amostras foram acondicionadas em invólucros de polietileno de baixa densidade (LDPE), que foram selados por aquecimento e dispostos na base de suportes de quartzo, sobre um disco de papel filtro umedecido com 50 µL de nitrato de amônio (NH_4NO_3) 6 mol L⁻¹. Os suportes foram, então, colocados no interior dos frascos de quartzo contendo água ultrapura. Os frascos foram fechados com tampas de politetrafluoroetileno (PTFE) e fixados ao rotor para serem pressurizados com 20

bar de oxigênio (O_2). A seguir, as amostras introduzidas em forno micro-ondas (Multiwave 3000® Anton Paar, Áustria) com irradiação de 1400 W, a fim de realizar a queima completa da amostra, logo após, o sistema foi submetido ao arrefecimento.

Para a escolha da solução absorvedora, foram avaliadas: água ultrapura, carbonato de amônio ($(NH_4)_2CO_3$) 50 mmol L⁻¹ e hidróxido de amônio (NH₄OH) em concentrações de 25, 50, 100 e 150 mmol L⁻¹. Após o preparo da amostra, as soluções obtidas foram avolumadas à 20 mL e analisadas por IC para a determinação de S. O programa de irradiação micro-ondas foi constituído de 50 s a 1400 W (etapa de ignição), permanecendo 1 min a 0 W (etapa de combustão), 5 min em 1400 W (etapa de refluxo) e 20 min a 0 W (etapa de resfriamento).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-químicas da amostra podem ser bastante influentes na etapa de seu preparo, dessa forma, para se obter maiores informações a respeito da composição da máscara para cílios, foram realizadas as determinações dos teores de cinzas e umidade. Para o teor de cinzas, obteve-se o resultado, em termos de média e desvio padrão, de $0,06 \pm 0,02\%$. Um baixo teor de cinzas na amostra pode ser justificado tendo em vista que este tipo de produto, geralmente, apresenta uma composição química majoritariamente de compostos orgânicos em suas formulações.

Conforme constatado através da determinação do teor de cinzas, o baixo teor de material inorgânico favorece uma decomposição completa da amostra, o que foi confirmado ao se utilizar a MIC, observando-se uma completa decomposição dos compostos orgânicos, resultando em uma solução visualmente satisfatória, não apresentando fuligem ou resíduos não decompostos no suporte e na solução resultante. No entanto, futuramente serão realizadas análises nas soluções resultantes que assegurem esta informação.

Em relação a determinação do teor de umidade, obteve-se, em termos de média e desvio padrão, um teor de $78,4 \pm 0,5\%$. Por se tratar de uma amostra líquida e que possui em sua composição água e agentes umectantes, um teor elevado de umidade era esperado. Relata-se que um alto teor de água na amostra pode prejudicar a ignição e queima na MIC, podendo ser necessária a utilização de um auxiliar de combustão (NOVO et al., 2019). No entanto, essa característica não demonstrou ser um problema para a queima completa da amostra, devido a mesma possuir uma composição majoritariamente orgânica, quando relacionada à fração inorgânica, não apresentando problemas na etapa de ignição e combustão.

Para dar início a otimização do preparo de amostras, foi realizado o ensaio de massa máxima possível de ser decomposta utilizando a MIC, sendo possível decompor até 500 mg de máscara para cílios, sem ser necessário o uso de um auxiliar de combustão. Embora as combustões tenham sido visualmente satisfatórias, massas maiores não foram avaliadas devido a intensidade da chama e o risco de dano das tampas dos frascos.

As concentrações de S determinadas na amostra de máscara para cílios por IC, utilizando diferentes soluções absorvedoras foram, em termos de média e desvio padrão, iguais a: $75 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$; $204 \pm 12 \text{ mg kg}^{-1}$; $221 \pm 3 \text{ mg kg}^{-1}$; $204 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$; $217 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$; e $187 \pm 17 \text{ mg kg}^{-1}$, para as soluções de água ultrapura, $(NH_4)_2CO_3$ 50 mmol L⁻¹ e NH₄OH em concentrações de 25, 50, 100 e 150 mmol L⁻¹, respectivamente. Para as soluções avaliadas, apenas a água ultrapura apresentou diferença estatística significativa ($p < 0,01$) pelo teste de

Tukey, com significância de 99%. Dessa forma, serão realizadas avaliações futuras que corroborem estes resultados, bem como ensaios de adição de padrão para que seja possível avaliar a eficiência de absorção dos analitos pelas soluções.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos até o momento, pode-se concluir que a MIC se mostrou um método potencial para o preparo de amostra de máscara para cílios, para posterior determinação de S por IC. Neste momento, o trabalho encontra-se em andamento e mais avaliações estão sendo realizadas, no que diz respeito à otimização para confirmação dos resultados obtidos e posterior validação do método, bem como a determinação de halogênios através de um único método analítico.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC - The Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 17th Ed. Gaithersburg, MD, USA, 2000.
- AUMOND, S.; BITTON, E. The eyelash follicle features and anomalies: A review. **Journal of optometry**, v. 11, n. 4, p. 211-222, 2018.
- BILAL, M.; IQBAL, H. M. N. An insight into toxicity and human-health-related adverse consequences of cosmeceuticals - a review. **Science of The Total Environment**, v. 670, p. 555-568, 2019.
- BOCCA, B. et al. Toxic metals contained in cosmetics: A status report. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 68, n. 3, p. 447–467, 2014.
- BORGES, A. R. et al. Fluorine in eye shadow: Development of method using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry via calcium monofluoride with direct solid sample introduction. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 410–415, 2016.
- COSTA, V. C. et al. Indirect determination of chlorine and fluorine in eye shadow by ion chromatography after an eco-friendly sample preparation method based on combustion reaction. **Microchemical Journal**, v. 150, p. 104-125, 2019.
- GASKIN, S. et al. Skin permeation of oxides of nitrogen and sulfur from short-term exposure scenarios relevant to hazardous material incidents. **Science of The Total Environment**, v. 665, p. 937-943, 2019.
- LAGUNA, C. et al. Dermatitis alérgica de contacto por cosméticos. **Actas Dermosifiliográficas**, v. 100, n. 1, p. 53-60, 2009.
- LIN, A. N. et al. Sulfur revisited. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 18, n. 3, p. 553-558, 1988.
- MESKO, Marcia F. et al. Chlorine and fluorine determination in eye-pencil: development of an eco-friendly sample preparation method for ion chromatography analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p. 1-8, 2019.
- NOVO, D. L. R. et al. Bromine and iodine determination in human saliva: Challenges in the development of an accurate method. **Talanta**, v. 191, p. 415-421, 2019.