

OTIMIZAÇÃO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE NÃO-METAIS EM MAQUIAGENS PARA REGIÃO DOS OLHOS

JULIA M. OUTEIRO¹; JENIFER H. CERQUEIRA²; FERNANDA P. BALBINOT³;
THIAGO I. CALDEIRA⁴; MARIA EDUARDA B. KRUGER⁵; MÁRCIA F. MESKO⁶.

¹Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – juliamaouteiro@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – jenyferheller@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – fer.p.balbinot@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – thiagoicaldeira@hotmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – mariaebk06@hotmail.com

⁶Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

Desde as primeiras civilizações, é possível encontrar registros históricos do uso de pigmentos com finalidades ritualísticas ou para adornar a pele. Por exemplo, em cerca de 3.000 a.C. no Egito, era comum utilizar cobre nas pálpebras para que os olhos aparentassem ser maiores, bem como o pigmento preto conhecido como *Kohl*, composto por chumbo, antimônio e gordura animal, comumente utilizado pela Cleópatra para contornar a região dos olhos. Entretanto, a indústria de cosméticos foi iniciada na França e nos Estados Unidos no século XX e, atualmente, é uma das maiores do mundo (MINERO et al., 2022; GALLEGOS et al., 2012).

No Brasil, o uso diário de cosméticos varia de 06 a 12 produtos, contendo de 85 a 168 ingredientes (ANVISA, 2013). Por isso, esses produtos e seus ingredientes passaram a ser regulados, para evitar potenciais riscos à saúde dos consumidores. Na RDC nº 529/2021 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), apresentam-se listados os elementos controlados em cosméticos devido suas toxicidades, em que podem ser destacados alguns compostos sulfurados e cloro elementar (Cl) (ANVISA, 2021). Apesar da legislação existente, as reações adversas causadas por maquiagens são comuns, podendo variar de casos leves (como irritações e alergias), até os mais severos, quando há absorção sistêmica, podendo afetar outros tecidos do corpo que não a pele. Assim, os produtos aplicados nas regiões dos olhos devem ter o controle de qualidade feito de maneira ainda mais rigorosa, visto que são utilizados diretamente ou muito próximo à mucosa (CHORILLI et al., 2006).

Deste modo, torna-se importante realizar o monitoramento da presença de elementos, como os halogênios e o enxofre, nesses produtos. Entretanto, devido à complexidade dessas amostras e os desafios inerentes da determinação desses elementos, é necessário desenvolver ferramentas analíticas confiáveis e eficientes para essa finalidade. Uma alternativa para a determinação sequencial de cloro e enxofre, em uma única análise, é a cromatografia iônica (IC) (SILVA, 2021). Para tal, o preparo de amostra deve ser adequado, podendo ser empregado como método de preparo de amostras a combustão iniciada por micro-ondas (MIC). Esse método permite a escolha de uma solução absorvedora que retenha os analitos (soluções alcalinas para absorver não-metais), sem perder a eficiência de decomposição – que é promovida pela reação de combustão (MESKO et al., 2020).

Tendo isso em vista, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método visando a determinação de halogênios e enxofre

em maquiagens utilizadas na região dos olhos, utilizando como técnica a IC para a determinação dos elementos e o preparo de amostras por MIC.

2. METODOLOGIA

Para realização deste trabalho as seguintes amostras de maquiagens para região dos olhos foram adquiridas comercialmente (Pelotas/RS): delineador (D1), lápis (L1), máscara para cílios (M1) e sombra cintilante (S1). As amostras foram submetidas a diferentes pré-tratamentos para posterior etapa de preparo. A amostra D1 foi retirada de sua embalagem original, colocada em um bquer e homogeneizada a 60°C por 10 min em chapa de aquecimento. As amostras L1 e M1 foram submetidas a aquecimento em banho-maria (60°C) por 20 min. A amostra S1 foi retirada de sua embalagem original, macerada em gral com pistilo até ser completamente homogeneizada e, em seguida, seca em estufa (60°C, 4 h).

Para execução da MIC, inicialmente foram avaliadas as massas máximas de amostras possíveis de serem decompostas, nas faixas de 200 a 500 mg, com ou sem auxiliar de combustão (celulose microcristalina). As amostras foram inseridas no sistema da MIC na forma de invólucros de polietileno (PE), os quais foram posicionados em suportes de quartzo sobre um disco de papel filtro previamente umedecido com a solução ignitora (NH_4NO_3 6 mol L^{-1}). Os suportes contendo as amostras foram inseridos em frascos de quartzo contendo 6 mL da solução absorvedora. Os frascos foram fechados, pressurizados com 20 bar de O_2 e levados ao interior do forno de micro-ondas. As soluções absorvedoras utilizadas foram escolhidas de acordo com trabalhos prévios (SILVA, 2021; COSTA, 2017), que utilizaram também a combinação da MIC + IC. Assim, para a retenção dos analitos, após a queima das amostras M1 e D1 foi utilizada água ultrapura, e após a queima das amostras L1 e S1 foi utilizado NH_4OH 50 mmol L^{-1} . Após a combustão total das amostras, as soluções obtidas foram aferidas em 25 mL, filtradas e armazenadas para posterior determinação por IC.

Foram otimizados os seguintes programas de irradiação: D1- i) 1400 W por 50 s (etapa de ignição e combustão), ii) 0 W por 1 min (etapa de combustão), iii) 1400 W por 5 min (etapa de refluxo) e iv) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento); M1- O programa anterior foi modificado apenas na etapa de combustão, pois essa amostra possui maior teor de gordura em sua composição, i) 1400 W por 50 s (etapa de ignição e combustão), ii) 0 W por 3 min (etapa de combustão), iii) 1400 W por 5 min (etapa de refluxo) e iv) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento); L1 e S1 - O programa de irradiação para estas amostras foi i) 1400 W por 5 min (etapa de ignição e combustão), ii) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento).

Para a determinação dos teores de cinzas e de umidade das amostras, foi utilizado um forno tipo mufla (Marca Quimis, Modelo Q318M, Brasil) e uma estufa convencional (Marca DeLeo, Brasil), respectivamente. Para a determinação dos teores de cinzas foram utilizados 2 g de amostra em triplicata. Os cadinhos de porcelana contendo as amostras foram submetidos a uma rampa de aquecimento (150 °C a 550 °C, com incrementos de 100 °C a cada 1 h), e permanecendo por mais 1 h na temperatura máxima. Para a determinação do teor de umidade, foram adicionados cerca de 2 g de amostra, em triplicata, em cadinhos de porcelana, e as amostras foram levadas à estufa, a uma temperatura de 80 °C, até peso constante (aproximadamente 8 h).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização físico-química das amostras é importante, já que algumas características, como teores de umidade e de constituintes inorgânicos, podem influenciar diretamente na etapa de preparo de amostras, principalmente quando se utiliza a MIC. O teor de umidade e voláteis das amostras D1 e M1 foram, respectivamente, $66 \pm 1\%$ e $78 \pm 1\%$ e o teor de cinzas para essas amostras foram $<1\%$. Esses valores eram esperados, tendo em vista que se trata de amostras semissólidas, que apresentam em sua composição água, solventes e agentes umectantes. Por outro lado, o teor de umidade e voláteis para as amostras L1 e S1 foram $<1\%$ e $2 \pm 1\%$ respectivamente, enquanto o teor de cinzas foi de $10 \pm 1\%$ (L1) e $74 \pm 1\%$ (S1), o que pode ser justificado pela formulação desses produtos ser constituída de compostos orgânicos, como ceras e resinas, e agentes corantes para pigmentação (DRAELOS, 2001).

Definiu-se os melhores parâmetros para introduzir as amostras ao sistema, para D1 e M1 foi possível decompor 500 mg de amostra na MIC, parâmetro este já estabelecido por Silva (2021). Para a amostra L1 foi possível aumentar a massa máxima a ser decomposta quando comparada a um método reportado na literatura (COSTA, 2017), em que foi possível obter uma combustão completa de até 300 mg de amostra, quando esta foi misturada a 50 mg de celulose microcristalina, utilizado como auxiliar de combustão. Na amostra S1 utilizou-se 200 mg de amostra e 400 mg de auxiliar de combustão (celulose microcristalina), não sendo possível decompor massas maiores, pois causou danos à tampa de vedação do frasco devido aos compostos voláteis presentes nessa amostra. Nas amostras L1 e S1 utilizou-se a celulose microcristalina previamente descontaminada a fim de controlar o tempo e a intensidade da chama (COSTA et al., 2015). Com as condições utilizadas foram obtidas combustões completas para todas as amostras, apresentando uma solução límpida e sem resíduos de fuligem. Cabe mencionar que para a combustão da amostra S1 foram observados resíduos no suporte de quartzo após a combustão, porém este resíduo é devido a fração inorgânica que compõe a amostra. Os digeridos obtidos por MIC foram analisados por IC e os resultados preliminares estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de Cl e S (mg kg^{-1}) nas amostras de cosméticos utilizadas na região dos olhos (média \pm desvio padrão (desvio padrão relativo, %), $n = 3$)

Analito	Amostras			
	D1	M1	L1	S1
Cl	$< 2,1^*$	$< 16^*$	53 ± 9 (17%)	465 ± 57 (12%)
S	1324 ± 14 (1%)	3002 ± 93 (3%)	246 ± 18 (7%)	1150 ± 188 (16%)

*LOQ (Limite de quantificação)

Conforme apresentado na Tabela 1, a concentração para os elementos Cl ($< \text{LOQ}$ a 465 mg kg^{-1}) e S (246 a 3002 mg kg^{-1}) variou em uma ampla faixa nas amostras analisadas. Cabe destacar que S foi o único elemento determinado em todas as amostras, visto que para Cl as amostras D1 e M1 apresentaram valores abaixo do limite de quantificação. Esse resultado já era esperado quando comparados aos resultados obtidos no estudo de Silva (2021). Vale ressaltar que a presença de S nas amostras em elevadas concentrações pode estar relacionada ao fato de que grande parte dos pigmentos orgânicos que são utilizados em

cosméticos apresentam um ou mais grupos substituintes sulfonados (WEISZ et al., 2018).

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados observados, é possível afirmar que a MIC, empregada para o preparo de amostra, juntamente com a IC, como técnica de determinação, resulta em uma ferramenta analítica eficaz, rápida e com menor volume de resíduos, quando comparado com métodos clássicos. O método otimizado no presente trabalho se mostrou adequado para decompor as matrizes das amostras avaliadas. Além disso, foi possível obter resultados preliminares para as concentrações de Cl e S em quatro diferentes cosméticos. Esses resultados deverão ser avaliados por meio de ensaios de recuperação e avaliação de materiais de referência certificados, por exemplo. Além disso esse trabalho tem como perspectiva futura determinar outros halogênios nas amostras. Por fim, este trabalho é de grande relevância para os consumidores de maquiagens, visto que o controle de qualidade é de suma importância para a saúde e segurança do indivíduo que faz uso desses produtos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada** - RDC Nº 529, de 4 de agosto de 2021. Acessado em: 19 set. 2023. Online. Disponível em: <http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/5284308/RDC_529_2021_.pdf/0ea02df4-a33d-4021-a11b-b5ca9e0af208>
- ANVISA. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos**. Acessado em: 30 ago. 2023. Online. Disponível em: https://www.crq4.org.br/downloads/guia_cosmetico.pdf.
- COSTA, V. C.; **DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE As, Cd, Cl, Cr, F, Ni e Pb EM COSMÉTICOS USADOS EM MAQUIAGEM**. Tese (doutorado) - programa de pós-graduação em química, centro de ciência químicas, farmacêuticas e de alimento, Universidade Federal de Pelotas. 2017.
- CHORILLI, M.; SCARPA, M. V.; LEONARDI, G. R.; FRANCO, Y. O. Toxicologia dos cosméticos. **Latin American Journal of Pharmacy**, São Paulo, v.26, n.1, p. 144-154, 2006.
- GALLEGOS, W.; VEGA, M.; NORIEGA, P. Flama atomic absorption spectroscopy and its application to the determination of lead and control of cosmetic products. **La GRANJA, Revista de ciencias de la vida**, Ecuador, v. 15, n.1, p. 18-25, 2012.
- MESKO, M. F.; BALBINOT, F. P.; SCAGLIONI, P. T.; NASCIEMNTTO M. S.; PICOLATO, R. S.; CODTS, V. C. **Determination of halogens and sulfur in honey: a green analytical method using a single analysis**. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 412, p. 6475-6484, 2020
- SILVA, A. A., **DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIOS E ENXOFRE EM MAQUIAGENS UTILIZADAS NA REGIÃO DOS OLHOS**. Dissertação (mestrado) - programa de pós-graduação em química, centro de ciência químicas, farmacêuticas e de alimento, Universidade Federal de Pelotas. 2021.
- WEISZ, A.; MILSTEIN, S. R.; SCHER, A. L.; HEPP, N. M. **Colouring Agents in Cosmetics**. In: **Analysis of Cosmetic Products**. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 123–157.
- DRAELOS, Z. D. **Special considerations in eye cosmetics**. *Clinics in Dermatology*, v. 19, n. 4, p. 424–430, 2001.