

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO E ENXOFRE EM ESMALTES PARA UNHAS

MARIA EDUARDA B. KRUGER¹; FERNANDA P. BALBINOT²; LARISSA C. A.
COSTA³; JULIA M. OUTEIRO⁴; MARIANNE M. S. DE MELO⁵; MÁRCIA F.
MESKO⁶.

¹Universidade Federal de Pelotas – mariaebk06@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – fer.p.balbinot@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – cristine.andradec@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – juliamaouteiro@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – marianne_msmelo@hotmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

O esmalte para unhas é um cosmético utilizado principalmente com uma finalidade estética, mas também para proteção, fortificação e tratamento dessa parte do corpo. Além disso, esse produto movimenta de maneira significativa a economia, sendo fonte de empregos na indústria química e no setor da estética (REIS et al., 2017). A composição majoritária dos esmaltes contém compostos orgânicos, como solventes, nitrocelulose, plastificantes, resinas, pigmentos e agentes tixotrópicos. No entanto, certos elementos que também podem ser encontrados na composição desses cosméticos, podem resultar em efeitos prejudiciais à saúde, como a irritação dérmica e sensibilização cutânea devido ao enfraquecimento da queratina (estrutura composta de proteínas que dá resistência e proteção à unha). Deste modo, é notório o avanço em direção ao desenvolvimento de esmaltes hipoalergênicos, assim como a promulgação de regulamentações que definem um limite máximo para essas substâncias em produtos como os esmaltes (GOMES; AIRES, 2019).

A Resolução Nº 529/2021, emitida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2021), regulamenta a proibição de 1404 substâncias na formulação de produtos cosméticos. Dentro dessa lista, é possível citar certos não-metais, tais como cloro (Cl), flúor (F), bromo (Br), iodo (I) e enxofre (S), os quais podem estar presentes tanto em sua forma elementar, quanto em sua forma molecular, presentes em compostos orgânicos halogenados ou sulfurados. Portanto, é de suma importância avaliar a concentração desses compostos em esmaltes, tendo em vista que elevadas concentrações desses elementos podem acarretar riscos à saúde dos consumidores.

Determinar a concentração de halogênios e enxofre em cosméticos, como os esmaltes, não é uma tarefa simples, e há poucos registros na literatura que abordam essa questão. Isso se deve em grande parte às dificuldades associadas à quantificação confiável desses elementos, além da dificuldade de manuseio da amostra. O esmalte é semissólido e, para sua secagem rápida, é composto por compostos com característica volátil. Estes fatores dificultam a conversão da amostra para uma solução compatível com os equipamentos que viabilizem a determinação elementar, especialmente para as técnicas instrumentais disponíveis para a determinação de halogênios e enxofre. Nesse contexto, uma abordagem cada vez mais adotada para o preparo de amostras, visando a subsequente quantificação de não-metais, é a combustão iniciada por micro-ondas (MIC).

A MIC combina os benefícios da decomposição por via úmida com o aquecimento assistido por radiação de micro-ondas em um sistema fechado. Embora a MIC seja geralmente empregada para decompor amostras sólidas, existem registros na literatura que sugerem sua eficácia na decomposição de amostras semissólidas ou viscosas, como mel, petróleo e saliva (COSTA et al., 2015; MELLO et al., 2012; NOVO et al., 2019). A solução obtida após a MIC geralmente é compatível com diversas técnicas de determinação, dentre as quais pode-se mencionar a cromatografia de íons acoplada à espectrometria de massa (IC-MS), que tem sido proposta para a determinação multielementar de Br, Cl, F, I e S em única análise. Uma vantagem da utilização da IC-MS com técnica de determinação, é uma melhor seletividade e sensibilidade, especialmente para Br e I, quando comparada à IC com detecção apenas condutimétrica (MESKO et al., 2019).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um método analítico adequado para a determinação de halogênios e enxofre em esmaltes para unhas, utilizando a MIC como método de preparo de amostras e a IC-MS como técnica de determinação.

2. METODOLOGIA

Para a execução deste estudo, foram obtidas comercialmente amostras de esmalte para unhas de pigmentação vermelha do tipo brilhantes (denominado “EB”). Inicialmente, foram realizadas caracterizações físico-químicas, como determinação dos teores de umidade e componentes voláteis e cinzas. Para a determinação do teor de umidade e voláteis, cadinhos contendo cerca de 2 g de amostra foram submetidos à secagem em estufa (80 °C) até que atingissem peso constante (cerca de 8 h). Para determinar o teor de cinzas, aproximadamente 1 g de amostra foi inserido em cadinhos, e essas foram submetidas primeiramente à secagem em estufa (80 °C, 8 h) e, posteriormente, aquecidas em um forno do tipo mufla, sob uma rampa iniciando em 150 °C a 550 °C, em incrementos de 100 °C a cada 1 h. Esse procedimento foi realizado por aproximadamente 6 horas (ANVISA, 2007).

Para o desenvolvimento do método analítico foram avaliadas duas formas de inserção da amostra no sistema da MIC: no interior de invólucros com e sem o uso de um auxiliar de combustão (celulose microcristalina). Cabe destacar que para a obtenção dos invólucros, a amostra foi envolvida em filmes de polietileno (PE), selados com uma fonte de aquecimento. Além disso, o uso da celulose microcristalina foi avaliado tendo em vista que a amostra utilizada é semissólida. Utilizando o auxiliar de combustão, foram avaliadas massas de 50 a 250 mg de amostra, com 200 mg de celulose microcristalina. Sem o uso do auxiliar, foram avaliadas massas de 300 a 400 mg de amostra. Antes da selagem dos invólucros, as amostras foram secas por 10 minutos em temperatura ambiente. Depois, os invólucros foram posicionados em suportes de quartzo contendo um disco de papel filtro previamente umedecido com 50 µL de NH_4NO_3 6 mol L⁻¹ (solução ignitora). O suporte foi transferido para o interior de frascos de quartzo contendo 6 mL da solução absorvedora a ser avaliada, NH_4OH 150 mmol. Em seguida, os frascos foram fechados e pressurizados com 20 bar de O_2 . As amostras foram submetidas ao seguinte programa de irradiação: 1400 W por 5 min (etapa de combustão da amostra e refluxo); e 0 W por 20 min (etapa de resfriamento do sistema).

As soluções obtidas foram avolumadas a 25 mL e armazenadas em frascos de prolipropileno. Previamente à análise por IC-MS, os digeridos foram filtrados

com um filtro de seringa (diâmetro de poro de 0,2 μm) para a remoção de possíveis sólidos suspensos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar a elaboração de um método analítico, é de suma importância compreender a composição predominante da amostra. É possível obter algumas dessas informações por meio de caracterizações físico-químicas. Vale ressaltar que tais informações também auxiliam na compreensão de fatores que podem influenciar diretamente no preparo de amostras. Isso é evidenciado, por exemplo, na determinação do teor de cinzas e umidade e de componentes voláteis. A amostra EB apresentou um teor de umidade e voláteis de cerca de $75,3 \pm 0,2\%$. Esses valores são esperados tendo em vista que os componentes principais dos esmaltes são solventes voláteis. Por outro lado, o teor de cinzas determinado na amostra foi de $3,07 \pm 0,05\%$.

Com relação ao desenvolvimento do método analítico, foi avaliada a condição mais adequada para a introdução da amostra no sistema. A utilização do esmalte no interior de invólucros sem auxiliar de combustão, não demonstrou resultados satisfatórios, causando danos aos materiais do sistema durante o processo de queima da amostra. Provavelmente, isso se deve à sua composição volátil. Além disso, a solução resultante apresentou fuligem suspensa e resíduos devido à combustão incompleta da amostra. Em contrapartida, a inserção de invólucros com auxiliar de combustão apresentou um comportamento mais adequado possibilitando a queima de massas entre 50 e 200 mg de esmalte. Após a queima, as soluções apresentaram aspecto límpido e sem resíduos. Vale destacar que a celulose microcristalina atua como um estabilizante de queima, melhorando a eficiência da combustão, controlando o tempo e a intensidade da chama (COSTA, et al. 2015). Sendo assim, a massa de amostra foi definida 100 mg de amostra + 200 mg de celulose microcristalina.

Após a otimização da massa de amostra e sua forma de inserção no sistema, a amostra EB foi decomposta utilizando-se como solução absorvedora NH_4OH mmol L^{-1} . Os digeridos foram analisados por IC-MS e os resultados preliminares obtidos para as concentrações de Cl e S estão demonstrados na Tabela 1. Vale ressaltar que este estudo ainda está em desenvolvimento e, assim, as condições cromatográficas serão otimizadas para possibilitar a determinação sequencial de F, Br, Cl, S e I em uma só análise.

Tabela 1. Concentrações de Cl e S (mg kg^{-1}) nas amostras de esmaltes brilhantes, média \pm desvio padrão, $n = 3$.

Analito	EB
Cl	302 ± 12
S	15892 ± 207

Esses resultados foram comparados a resultados prévios obtidos em outro estudo (RAMIRES et al., 2022), também avaliando esmaltes para unha, mas do tipo cremoso. As concentrações de ambos os analitos não diferem estatisticamente (teste *t*, *student*, nível de confiança 95%) independentemente do tipo de amostra. Nos esmaltes cremosos, foram reportadas concentrações de $285 \pm 33 \text{ mg kg}^{-1}$ para cloro, e $16016 \pm 1337 \text{ mg kg}^{-1}$ para enxofre.

Tendo em vista esses resultados, será realizada a otimização do método considerando todos os analitos, por meio de ensaios de recuperação e análise de materiais de referência certificados. Além disso, será estudada a correlação da concentração de halogênios e enxofre em diferentes tipos de esmaltes para unhas.

4. CONCLUSÕES

Com base no exposto, é possível concluir que a MIC é um método promissor para o preparo de amostras com matrizes semissólidas, como os esmaltes, visando a posterior determinação elementar por IC-MS. Diversos desafios estão presentes no desenvolvimento de um método analítico considerando esse tipo de matriz. Estudos subsequentes serão realizados para a avaliação da exatidão dos resultados, para que seja possível a quantificação de outros analitos, e também para que seja possível aplicar o método desenvolvido para a análise de outros tipos de esmaltes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANVISA. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos**. Online. Disponível em: https://www.crq4.org.br/downloads/guia_cosmetico.pdf. Acesso em: 26 ago. 2023.
- ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 529, de 4 de agosto de 2021**. Online. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/5284308/RDC_529_2021_.pdf/0ea02df4-a33d-4021-a11b-b5ca9e0af208. Acesso em: 17 set. 2023.
- COSTA, V.C., et al. Feasibility of ultra-trace determination of bromine and iodine in honey by ICP-MS using high sample mass in microwave-induced combustion. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Alemanha, v. 407, n. 26, p. 7957-7964, 2015.
- GOMES, T.S.; AIRES, P. Toxicologia e reações cutâneas associadas a esmaltes. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**, São Paulo, v. 5, n. 19, p. 1-17, 2018.
- MELLO, P.A., et al. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil A review. **Analytica Chimica Acta**, Países Baixos, v.746, p.15–36, 2012.
- MESKO, M.F., et al. Single analysis of human hair for determining halogens and sulfur after sample preparation based on combustion reaction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Alemanha, v. 411, n. 19, p. 4873-4881, 2019.
- NOVO, D.L.R., et al. Bromine and iodine determination in human saliva: challenges in the development of an accurate method. **Talanta**, Bélgica, v. 191, p. 415-421, 2019.
- RAMIRES, T.C. Desenvolvimento de método para a determinação de halogênios e enxofre em esmaltes para unhas. In: **VII SEMANA INTEGRADA DE INOVAÇÃO, ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO (SIIPE) DA UFPEL**. Pelotas, 2022, Anais XXXI CIC - Congresso de Iniciação Científica.
- REIS, M.T., et al. Esmalte de unhas: uma temática para construção do conhecimento químico de funções orgânicas. **Experiências em Ensino de Ciências**. Cuiabá, v.12, n.8, 2017.