

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM ESMALTES PARA UNHAS DE USO ADULTO E INFANTIL

MARIA EDUARDA B. KRUGER¹; JULIA M. OUTEIRO²; DANIELA S. GARCIA³;
ALINE L. SIMSEN⁴; FERNANDA P. BALBINOT⁵; MARCIA F. MESKO⁶.

¹Universidade Federal de Pelotas – mariaeduardabragakruger@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas - juliamaouteiro@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – dani.garcia81@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – simsen.aline@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas - fer.p.balbinot@gmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

A indústria de produtos cosméticos cresce constantemente a nível global todos os anos, impulsionada pela alta demanda de consumo (ABIHPEC, 2024). Com a expansão do número de marcas e a diversificação de produtos disponíveis, é crescente também a preocupação de alguns setores com a segurança dos consumidores que podem estar sendo expostos à diversas substâncias sem estarem conscientes da composição química dos cosméticos que usam, ou aos possíveis efeitos adversos associados ao uso destes.

Entre as substâncias frequentemente presentes na formulação desses produtos, vale mencionar os pigmentos minerais. Esses pigmentos contêm diversas substâncias inorgânicas utilizadas para conferir coloração ou outros efeitos ópticos ao produto, o que pode incluir metais e/ou não-metais. Além dos pigmentos, diversas classes de moléculas orgânicas contendo heteroátomos de diferentes classes são utilizadas como estabilizantes, espessantes, emulsificantes, dentre outros. Além das substâncias químicas adicionados, também é possível que sejam encontrados diversos contaminantes nos cosméticos, provenientes – por exemplo – como subprodutos da etapa de fabricação. Porém, além do efeito desejado na formulação, alguns destes elementos podem ser tóxicos para o consumidor, tanto de forma aguda quanto crônica, devido a possível absorção sistêmica ou irritações tóxicas e alérgicas (CASQUEIRA; SANTOS, 2008; CHORILLI et al., 2006). No caso dos esmaltes para unhas, por exemplo, a exposição pode ocorrer durante a sua aplicação por meio da inalação dos componentes voláteis, pela via oral como consequência de vícios de contato das unhas com a boca, e também pela absorção cutânea, devido ao enfraquecimento da queratina, ocasionado pelo uso indevido de produtos químicos e má alimentação (GOMES; AIRES, 2018).

Devido a tais riscos, existem algumas agências que estabelecem os padrões de composição e outros aspectos de segurança de produtos cosméticos, determinando – por exemplo – as listas de substâncias proibidas – como a *Food and Drug Administration* (FDA) nos Estados Unidos da América (EUA), e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no Brasil. Entretanto, não há consenso nas legislações dos diferentes países. Por exemplo, enquanto a FDA limita a concentração de mercúrio (Hg) à no máximo 1 ppm em cosméticos, no Brasil não há limitação quanto à quantidade máxima deste elemento especificamente nas formulações. A ANVISA, por meio da Resolução Nº 628/2022, limita a soma de concentração de “metais pesados” (que também vem sendo denominados como elementos potencialmente tóxicos), em até 100 ppm. Vale ressaltar que cada um destes elementos pode apresentar diferentes efeitos tóxicos em diferentes concentrações. Em contrapartida, a Resolução Nº 529/2021

da ANVISA, regulamenta a proibição de cerca de 1400 substâncias nas formulações de produtos cosméticos, incluindo Hg e seus compostos. Quando absorvido, o Hg pode causar efeitos neurotóxicos, problemas respiratórios, danos à órgãos vitais e perda de memória (SIN; TSANG, 2003). Tendo em vista essa problemática, é de suma importância avaliar a concentração desse elemento em cosméticos para embasar melhorias na legislação e evitar a exposição dos consumidores.

Para determinação de mercúrio, um dos equipamentos que podem ser utilizados é o *Direct Mercury Analyzer* (DMA), baseado na técnica de espectrometria de absorção atômica após decomposição térmica e amalgamação (TDA-AAS). O DMA oferece a vantagem de realizar análises diretas de sólidos e líquidos/semisólidos complexos (como é o caso dos esmaltes) sem a necessidade da etapa de preparo de amostra. É importante ressaltar que não foram encontrados registros na literatura relatando a determinação de Hg em esmaltes utilizando o DMA. Além disso, poucas aplicações utilizando amostras semissólidas complexas podem ser encontradas, como por exemplo a análise de petróleo bruto. A utilização deste consiste em quatro etapas: decomposição térmica da matriz, conversão catalítica de todo Hg à Hg^0 , amalgamação e a leitura (MILESTONE, 2019). Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo a determinação de mercúrio total em diferentes tipos e cores de esmaltes para unhas, tanto de uso adulto como infantil.

2. METODOLOGIA

Para a execução deste estudo, foram obtidas em comércios locais amostras de esmalte para unhas de pigmentação azul, roxo e rosa, dos tipos adulto cremoso (EC), infantil (EI) e adulto em gel (EG). As amostras EC/EI e EG são de marcas nacional e importada, respectivamente, e regulamentadas pela ANVISA. As cores escolhidas para análise foram definidas de acordo com as cores disponíveis para esmaltes infantis, que têm menor variedade disponível no mercado.

Inicialmente, foram realizadas caracterizações físico-químicas, como determinação dos teores de umidade e componentes voláteis, e de cinzas. Para a determinação do teor de umidade e voláteis, cadinhos contendo 2 g de amostra foram submetidos à secagem em estufa (105 °C) até peso constante (cerca de 24 h). Para determinar o teor de cinzas, os recipientes contendo a amostra seca foram aquecidos em um forno do tipo mufla, sob uma rampa iniciando em 150 °C a 550 °C, com o aumento de 100 °C a cada 1 h, até 6h (ANVISA, 2007).

Para a determinação de Hg, foi utilizado um analisador direto de Hg (DMA 80-evo, Milestone, Itália), no qual foram inseridos 150 mg de amostra em barquetas de quartzo, com a adição de 20 mg de aditivo (óxido de alumínio, Al_2O_3), utilizado como auxiliar de combustão. A rampa de decomposição térmica utilizada iniciou em 200°C (secagem, 1 min) até 850 °C (decomposição, rampa de 2 min e estável por 1 min) (MILESTONE, 2019). Para avaliação do método, foram feitos ensaios de recuperação de analito.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciar a análise, é importante compreender a composição majoritária da amostra. É possível obter algumas dessas informações por meio de caracterizações físico-químicas, como determinação de teor de umidade e voláteis e de teor de cinzas. As amostras apresentaram teores de umidade e voláteis de $69,38 \pm 0,51\%$ (EC), $25,63 \pm 2,11\%$ (EG) e $70,21 \pm 0,02\%$ (EI). Esses valores são esperados tendo em vista que os componentes principais dos esmaltes cremosos e de uso infantil são solventes voláteis e água e álcool, respectivamente. Já o teor de umidade e voláteis para as amostras EG foi o menor entre os tipos de esmaltes

avaliados, uma vez que estes não possuem muitos solventes voláteis ou água, já que a sua secagem é feita por exposição à luz ultravioleta (PEREIRA et al., 2021). Com relação à fração inorgânica das amostras, os teores de cinzas determinados foram de $1,80 \pm 0,01\%$ (EC), $6,32 \pm 0,14\%$ (EG) e $0,14 \pm 0,01\%$ (EI). Considerando a predominância de compostos orgânicos (voláteis e fixos) na formulação dos esmaltes de unhas, a fração inorgânica provavelmente se origina dos pigmentos inorgânicos que são comumente utilizados em cosméticos.

Em relação às análises das amostras para determinação de Hg, foi possível decompor uma massa de 150 mg de esmaltes com adição de 20 mg de Al_2O_3 , para todos os tipos avaliados. O Al_2O_3 utilizado na análise exerce a função de catalisador e como material adsorvente, promovendo uma liberação mais homogênea do Hg, prevenindo também a perda do analito, bem como a eliminação de alguns óxidos que podem interferir na análise (MAHLIN et al., 2009). Além disso, os resultados obtidos após os ensaios de recuperação, verificou-se a confiabilidade do método, uma vez que a recuperação do analito após adição de solução padrão de Hg em todos os tipos de esmaltes avaliados variou de 92 a 110%. Os resultados obtidos após as análises das amostras estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Concentração de Hg em diferentes tipos e cores de esmaltes para unhas (n=3).

Amostra	Cor	Hg ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Recuperações (%)
EC	Azul	$3,3 \pm 0,3$	92 a 100
	Rosa	$< 0,5^*$	
	Roxo	$3,1 \pm 0,3$	
EG	Azul	$< 0,5^*$	101 a 104
	Rosa	$2,7 \pm 0,2$	
	Roxo	$< 0,5^*$	
EI	Azul	$< 0,5^*$	95 a 110
	Rosa	$< 0,5^*$	
	Roxo	$< 0,5^*$	

*Limite de quantificação (LOQ; $\mu\text{g kg}^{-1}$). EC: esmalte adulto cremoso; EG: esmalte adulto em gel; EI: esmalte infantil.

Conforme apresentado na Tabela 1, as concentrações de Hg estavam a cima do limite de quantificação (LOQ) apenas nas amostras EC azul e roxo, e EG rosa. As concentrações medidas nestas amostras foram similares. As demais amostras, destacando-se os esmaltes de uso infantil, apresentaram concentrações de Hg abaixo do LOQ – indicando que provavelmente esses produtos não apresentam riscos às crianças, pelo menos com relação à presença de Hg.

Para que seja possível a obtenção de um menor LOQ e, possivelmente, a determinação de Hg em todas as cores e tipos de esmaltes, serão feitas otimizações. Tais otimizações deverão abranger o programa de combustão da amostra no equipamento, avaliando parâmetros como tempo e temperatura no forno de decomposição, bem como a utilização de maiores massas de amostra e novas proporções de massa com o aditivo – visando obter melhores parâmetros analíticos do que os obtidos utilizando condições indicadas pelo fabricante. Destaca-se, por fim, que é importante que a legislação brasileira seja mais sistemática e defina limites específicos para a presença de cada elemento potencialmente tóxico (como o Hg) em produtos cosméticos para maior segurança dos consumidores.

4. CONCLUSÕES

Com base no apresentado se pode constatar a relevância de um método apropriado para a determinação de Hg total em uma amostra extremamente complexa, como é o caso dos esmaltes para unhas. Neste caso, se destaca análise direta na amostra sólida por meio da técnica de DMA. Em relação aos resultados, esmaltes adultos cremosos foram quantificados para as cores azul e roxo, e em gel apenas para rosa. As concentrações encontradas variaram em uma pequena faixa, de 2,7 a 3,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de Hg, valores que distoam do estabelecido na RDC nº 529/2021 da ANVISA, que proíbe a utilização de Hg e seus compostos em cosméticos. Assim, é possível que o Hg presente nessas amostras seja proveniente de contaminações na etapa de fabricação. Os esmaltes de uso infantil avaliados, por sua vez, não apresentaram concentrações quantificáveis de Hg. Entretanto, novas avaliações relacionadas a alguns parâmetros da análise necessitam ser feitas, visando a quantificação do analito em menores concentrações em todos os tipos e cores de esmaltes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIHPEC. **Panorama do Setor 2024**. Online. Disponível em: abihpec.org.br/site2019/wpcontent/uploads/2024/02/Panorama_do_Setor_Atualiza_do_25.06.24.pdf. Acesso em: 17 de jul. 2024.
- ANVISA. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos, 2007**. Online. Disponível em: https://www.crq4.org.br/downloads/guia_cosmetico.pdf. Acesso em: 10 set. 2024.
- 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: 13 set. 2024.
- ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 628, de 10 de março de 2022**. Online. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/6407780/RDC_628_2022_.pdf/81224157-360e-4c4c-8dc7-428995d2e0a5. Acesso em: 22 set. 2024.
- CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F. Pigmentos inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações. **CETEM**, Rio de Janeiro, 2008.
- CHORILLI, M. et al. Toxicologia dos cosméticos. **Latin American Journal of Pharmacy**, São Paulo, v.26, n.1, p. 144-154, 2006.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **FDA Cosmetics Handbook**. EUA. 1992. Online. Disponível em: <https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetic-products-ingredients/potential-contaminants-cosmetics>. Acesso em: 25 de set. 2024.
- 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.
- MILESTONE. **Determination of Mercury in Liquid Hydrocarbons using Direct Mercury Analyzer Milestone DMA-80**. Relatório Técnico. Online. Disponível em: <https://www.milestonesrl.com/resources/application-reports>. Acesso em: 24 de Set de 2024.
- PEREIRA, Y.C.A. et al. **A química dos géis: um estudo teórico sobre os conceitos científicos envolvidos nos produtos de gel para unhas**. In: VI Congresso Nacional em Ciências. Realize Editora, Campina Grande, 2021.
- SIN K.W., TSANG H.F. Large-scale mercury exposure due to a cream cosmetic: community-wide case series. **Hong Kong Med J**. v.9 p.329-334, 2024.