

CLORO E ENXOFRE EM MAQUIAGENS INFANTIS: AVALIAÇÃO DO RISCO À EXPOSIÇÃO

JULIA M. OUTEIRO¹; MARIA EDUARDA B. KRUGER²; THIAGO I. CALDEIRA³;
FERNANDA P. BALBINOT⁴; MARCIA F. MESKO⁵.

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

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

³*Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – thiagoicaldeira@hotmail.com*

⁴*Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, Brasil – fer.p.balbinot@gmail.com*

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

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o mercado de produtos cosméticos para maquiagem de uso infantil demonstrou um crescimento importante, com um aumento de cerca de 46% nas vendas entre 2011 e 2016, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), com tendência de expansão nesse mercado nos próximos anos (ABIHPEC, 2019). No entanto, esse crescimento gera preocupações quanto à segurança do uso destes produtos por crianças, visto que suas formulações podem conter substâncias potencialmente tóxicas, e a tolerância a estas substâncias em crianças é menor.

Entre os elementos que podem compor as formulações de cosméticos e que podem ocasionar efeitos adversos estão o cloro (Cl) e o enxofre (S). Dependendo da sua concentração no produto, esses elementos podem causar irritações na pele (immediatas e/ou acumulativas), dermatites de contato ou fotossensibilização, além da absorção cutânea por meio da sensibilização. A pele das crianças, por sua maior sensibilidade e permeabilidade – sendo até 30% mais fina que a pele de adultos, considerando crianças de até 3 anos –, favorece uma maior absorção dessas substâncias, o que pode levar a efeitos sistêmicos indesejáveis (CHORILLI et al., 2007).

Além disso, a legislação brasileira atual (Resolução Nº 639/2022 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA) define como “público infantil” crianças entre 0 e 12 anos incompletos e que, para esse grupo, os cosméticos devem ser de fácil remoção, podendo conter substâncias desnaturalantes (gosto amargo). Além disso, é vedado o uso de apelo infantil nas embalagens e material publicitário. (ANVISA, 2022). Contudo, é possível observar que essa regulamentação nem sempre é cumprida, sendo possível encontrar no comércio esses produtos em embalagens com “apelo infantil”, utilizando figuras de personagens e desenhos que atraem as crianças, inclusive em produtos de uso adulto.

Diante desse cenário, torna-se extremamente necessário o desenvolvimento e a aplicação de métodos confiáveis que possam avaliar a presença de halogênios (como o Cl) e S em maquiagens infantis, visando garantir a segurança das crianças e a conformidade com as regulamentações vigentes. Além disso, destaca-se a importância em calcular o coeficiente de risco desses elementos em cosméticos, a fim de averiguar a dose tóxica das formulações (MANSOURI et al., 2018).

Para tanto, é necessário superar diversas dificuldades analíticas encontradas no preparo de amostras de matrizes complexa (como os cosméticos), especialmente quando o objetivo é a determinação de elementos como Cl e S. Nesse contexto a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) é uma alternativa para a decomposição eficiente dessas amostras, além de possibilitar a escolha de uma solução absorvedora adequada para as características dos analitos – ao contrário de métodos de digestão por via úmida, que requerem o uso de ácidos minerais que

podem, por sua vez, acarretar perdas de alguns não-metais durante o preparo. Para a determinação de Cl e S, destaca-se o uso da cromatografia de íons (IC), uma técnica multielementar, com adequada sensibilidade para esses analitos, e de menor custo de operação quando comparada com outras técnicas utilizadas para determinar esses elementos (MESKO et al., 2019).

2. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho foram adquiridas amostras de sombra para olhos de uso infantil de 2 cores (azul turquesa e marrom), sombra de uso adulto 2 cores (azul cintilante e marrom), e ruborizador (*blush*) de uso adulto em embalagem com “apelo infantil”. Inicialmente, para determinar características físico-químicas (umidade e cinzas) nas amostras, foram utilizados 2 g de amostra (em triplicata) em cadinhos de porcelana. Para a determinação do teor de umidade, os cadinhos contendo as amostras foram levados à estufa (80 °C) até peso constante (aproximadamente 8 h). Para determinação do teor de cinzas, os cadinhos contendo as amostras secas foram submetidos a uma rampa de aquecimento em forno mufla (150 °C a 550 °C, com incrementos de 100 °C a cada 1 h), e permanecendo por mais 1 h na temperatura máxima (ANVISA, 2008).

As amostras, após maceração em gral e pistilo, foram secas em estufa (60 °C, 4 h). O preparo das amostras foi realizado em um forno de micro-ondas (Multiwave 5000, Anton Paar, Áustria) por meio do método de combustão iniciada por micro-ondas (MIC), seguindo o descrito por Costa (2017). Foram utilizados 200 mg de amostra e 400 mg de celulose microcristalina, como auxiliar de combustão. A solução absorvedora utilizada foi NH₄OH 50 mmol L⁻¹ (COSTA, 2017). Após a combustão das amostras, as soluções obtidas foram analisadas utilizando um cromatógrafo de íons (ICS-5000, Dionex/Thermo Fisher Scientific, EUA).

Para calcular o coeficiente de risco (HQ) inicialmente calcula-se a ingestão diária crônica, segundo a fórmula abaixo:

$$CDI \text{ dérmico} = (CS \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED) / (BW \times AT) \times CF$$

Onde: CS: concentração do ponto de exposição (mg kg⁻¹); EF: frequência de exposição (350 dias por ano); ED: duração da exposição (9 anos); AT: tempo médio para não cancerígenos (365 dias por ano de exposição); BW: peso corporal (25 kg para crianças); SA: área de pele exposta (0,53 m²/dia); AF: fator de aderência (0,07 mg cm⁻²); ABS: fração de absorção dérmica 0,001; CF: fator de conversão de unidade (10⁻⁶ kg/mg).

Após calculado o CDI, calcula-se o coeficiente de risco (HQ), representado pela razão entre o CDI e a dose de referência crônica do tóxico (RFD), estes descritos pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH), e para enxofre utilizou-se o valor fornecido para dióxido de enxofre, visto que não existe limites para apenas esse elemento (EPA, 1993; ANVISA, 2012; MANSOURI et al., 2018; NIOSH, 2016):

$$HQ = CDI / RFD$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-química das amostras, como o teor de umidade e de cinzas, podem influenciar diretamente na etapa de preparo, especialmente utilizando o método da MIC. O teor de umidade na sombra para olhos foi de 0,68 ± 0,07%, e o teor de cinzas 82 ± 6%. A amostra de ruborizador apresentou diferentes teores da sombra, contendo 3,4 ± 0,2% de umidade, mas um valor de teor de cinzas

semelhante, isto é, $85 \pm 0,2\%$. Os resultados encontrados condizem com a composição dessas amostras, que são majoritariamente compostos inorgânicos, como ceras, resinas e agentes corantes (TORQUATO, 2022).

Posteriormente, realizou-se a análise das amostras para determinação de Cl e S, e os resultados obtidos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de cloro e enxofre (mg kg^{-1}) nas amostras de cosméticos (média \pm desvio padrão, $n = 3$).

Amostra	Cloro	Enxofre
Sombra infantil azul turquesa	$47\ 702 \pm 1\ 183$	$2\ 426 \pm 15$
Sombra infantil marrom	882 ± 62	$8\ 770 \pm 546$
Sombra adulto azul cintilante	$1\ 590 \pm 26$	$13\ 618 \pm 130$
Sombra adulto marrom	271 ± 16	$3\ 205 \pm 153$
Ruborizador	$11\ 892 \pm 645$	$4\ 414 \pm 343$

Conforme apresentado na Tabela 1, a concentração para os elementos Cl (271 a $71148\ \text{mg Kg}^{-1}$) e S (3205 a $13618\ \text{mg kg}^{-1}$) variou em uma ampla faixa nas amostras analisadas. Nas amostras de uso infantil, a maior concentração encontrada foi de cloro na sombra azul turquesa, o que pode ser explicado pelo pigmento de clorofila que é comumente utilizado em cosméticos de tonalidade azulada/esverdeada. Por outro lado, nas maquiagens de uso adulto a maior concentração foi de enxofre na sombra azul, o que também é explicado pelo uso de pigmentos orgânicos, visto que esses possuem um grupo substituinte sulfurado (WEISZ et al., 2018).

Os resultados apresentados na Tabela 1 foram utilizados para calcular o coeficiente de risco. Valores de HQ maiores ou iguais a 1 demonstram que os consumidores do produto apresentam riscos de exposição à substância e de sofrerem efeitos adversos utilizando o produto. Os resultados calculados com relação às amostras avaliadas neste trabalho estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficiente de risco dérmico (HQ) para as amostras de cosméticos.

Amostras	Cloro	Enxofre
Sombra infantil azul turquesa	$6,11 \times 10^{-7}$	$3,11 \times 10^{-9}$
Sombra infantil marrom	$1,13 \times 10^{-8}$	$1,12 \times 10^{-8}$
Sombra adulto azul cintilante	$2,04 \times 10^{-8}$	$1,74 \times 10^{-8}$
Sombra adulto marrom	$3,47 \times 10^{-9}$	$4,10 \times 10^{-9}$
Ruborizador	$1,52 \times 10^{-7}$	$5,65 \times 10^{-9}$

Baseado no HQ calculado para as amostras avaliadas com relação a Cl e S, observam-se valores abaixo do risco de exposição, ainda assim é importante salientar que esse cálculo considera apenas o uso destes cosméticos, e no dia a dia estamos expostos a toxicidade dos elementos em diversos produtos do cotidiano. Esses resultados demonstram claramente a necessidade de: i) desenvolvimento de métodos analíticos eficazes e que possam ser implementados na rotina de laboratórios de controle de qualidade; e ii) que se avalie a composição o índice HQ para elementos como os não-metais – uma vez que a fórmula atual é utilizada para avaliar o risco de substâncias com potencial tóxico mais acentuado, como metais.

Ainda, a RDC Nº 529/2012 a ANVISA proíbe apenas a presença de Cl elementar na composição de cosméticos. Porém, este elemento presente na composição de pigmentos e outros compostos utilizados também pode apresentar

riscos ao consumidor. Por outro lado, apenas algumas moléculas contendo S são proibidas, também não havendo legislação sobre o teor total desse elemento.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, isto é, as elevadas concentrações de Cl e S nos diversos tipos de maquiagem, é possível concluir que há necessidade de melhor controle de qualidade de produtos destinados ao uso infantil, bem como a necessidade de análises mais detalhadas sobre as espécies dos elementos presentes, e adequação da composição do cálculo do índice de risco para estes analitos. Além disso, ressalta-se que a legislação deve apresentar limites mais claros para a presença dos elementos avaliados em cosméticos, especialmente os de uso infantil.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIHPEC. **Produtos infantis.** Média Lab Estadão, São Paulo, 2019. Acessado em 26 setembro 2024. Online. Disponível em: <https://abihpec.org.br/site2019/wp-content/uploads/2017/04/PEE-IMPRESSO-PRODS-INFANTIS-HPPC.pdf>
- ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 639, de 24 de março de 2022.** Online. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/6413964/RDC_639_2022_.pdf/2e2a0ebb-e59a-4617-8ef3-95633eb84429
- ANVISA. **Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos, 2008.** 2020. Online. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/cosmeticos/manuais-e-guias/guia-de-controle-de-qualidade-de-produtos-cosmeticos.pdf/view>
- ANVISA. **Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos.** 2012. Online. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/centraisdeconteudo/publicacoes/cosmeticos/manuais-e-guias/guia-para-avaliacao-de-seguranca-de-produtos-cosmeticos.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. et al. Toxicologia dos cosméticos. **Latin American Journal of Pharmacy**, v.26, n. 1, p.144-54, 2007.
- MANSOURI, B. et al. Health risk assessment of trace element concentration in cosmetic products in Sanandaj, Iran. **J Adv. Environ Saúde Res**, v.6, p.21-26, 2018.
- MESKO, M.F. et al. Chlorine and Fluorine Determination in Eye-Pencil: Development of an Eco-Friendly Sample Preparation Method for Ion Chromatography Analysis. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 30, n. 10, p. 2191-2198, 2019.
- Centers of Disease Control and Prevention of the United States. **Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH) Values.** 2019. Online. Acessado em: 07 de Abr de 2024. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/intridl4.html>.
- TORQUATO, B. G. **A composição da maquiagem: do cuidado à toxicidade.** Trabalho de conclusão de curso – Bacharelado em Farmácia, Instituto Federal do Rio de Janeiro, 2022.
- WEISZ, A.; MILSTEIN, S. R.; SCHER, A. L.; HEPP, N. M. Colouring Agents in Cosmetics. In: **Analysis of Cosmetic Products.** Elsevier. 2018.