

## **ANÁLISE DIRETA DE ESMALTES PARA UNHAS PARA DETERMINAÇÃO DE Hg: OTIMIZAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS**

MARIA EDUARDA BRAGA KRUGER<sup>1</sup>; JULIA MACIEL OUTEIRO<sup>2</sup>;  
ALINE LUIZA SIMSEN<sup>3</sup>; PRICILA NASS<sup>4</sup>; MÁRCIA FOSTER MESKO<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mariaeduardabragakruger@gmail.com](mailto:mariaeduardabragakruger@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [juliamaouteiro@gmail.com](mailto:juliamaouteiro@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – [simsen.aline@gmail.com](mailto:simsen.aline@gmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [pricila.nass@gmail.com](mailto:pricila.nass@gmail.com)

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – [marciamesko@yahoo.com.br](mailto:marciamesko@yahoo.com.br)

### **1. INTRODUÇÃO**

A indústria de produtos cosméticos apresenta crescimento contínuo ao longo dos anos. Estimativas indicam que, mantendo-se um ritmo médio anual entre 5% e 7%, o setor poderá ultrapassar a marca de US\$ 6 bilhões em faturamento até 2030. Entretanto, como consequência da ampliação do mercado, há um aumento de marcas e produtos disponíveis, com diversas aplicações, grande parte dos consumidores não se atentam à composição desses cosméticos, tampouco aos possíveis efeitos adversos associados ao seu uso. Nesse contexto, têm sido desenvolvidas pesquisas voltadas à análise das substâncias presentes em cosméticos, com o objetivo de identificar componentes potencialmente nocivos à saúde e, assim, contribuir para a garantia da segurança do consumidor (SOBREIRO; SILVA, 2022; CAGR, 2024).

A possível presença de elementos tóxicos, como o mercúrio (Hg), em cosméticos amplamente utilizados, como os esmaltes, levanta preocupações significativas em relação à saúde e à segurança do consumidor. A exposição a esse metal pode ocorrer por meio da absorção dérmica, através da queratina enfraquecida das unhas, ou de forma oral, decorrentes do contato da região com a boca (GOMES; AIRES, 2018). Considerando que a exposição ao Hg está associada a efeitos neurotóxicos, danos a órgãos vitais, como coração e rins, além de potenciais efeitos teratogênicos (YANG *et al.*, 2009), torna-se essencial determinar sua concentração em produtos cosméticos. A avaliação desses níveis possibilita não apenas verificar a conformidade com limites de segurança estabelecidos por órgãos regulatórios, mas também contribuir para a prevenção de riscos à saúde pública decorrentes do uso contínuo desses produtos.

Por causa dos riscos à saúde, órgãos reguladores como a *Food and Drug Administration* (FDA) nos Estados Unidos, e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no Brasil, criam regras sobre a composição e a segurança dos cosméticos, incluindo substâncias proibidas. No entanto, essas normas variam entre os países, a FDA estabelece um limite máximo de 1 ppm de mercúrio em cosméticos. Já no Brasil não há um limite específico somente para o mercúrio. A RDC nº 628/2022 da ANVISA determina que a soma de todos os metais pesados presentes não pode ultrapassar 100 ppm, e a RDC nº 529/2021 proíbe adicionar mercúrio ou seus compostos nas formulações de cosméticos.

Ademais, os esmaltes apresentam uma matriz extremamente complexa, composta por solventes orgânicos voláteis (como acetato de etila e acetato de butila), resinas à base de nitrocelulose, plastificantes, pigmentos e aditivos (GOMES; AIRES, 2018). Esses componentes dificultam o preparo da amostra, podendo causar volatilização de espécies, perda de analito e interferências durante a etapa de determinação. Assim, a escolha de um método que permita o

tratamento adequado da matriz torna-se fundamental para garantir resultados precisos e reprodutíveis (MESKO *et al.*, 2019).

Estudos demonstraram que a determinação de Hg é comumente realizada por meio de técnicas como a Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV-AAS) (ALAM *et al.*, 2019) ou a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Micro-ondas (MP-AES) (KULWA; MIHALE, 2020), normalmente precedidas por uma etapa de digestão ácida envolvendo reagentes altamente corrosivos. Esse procedimento acarreta maior geração de resíduos, aumento do tempo de análise e maior probabilidade de erros analíticos. Como alternativa para mitigar essas desvantagens, uma estratégia viável é a determinação direta de Hg por Espectrometria de Absorção Atômica com Decomposição Térmica e Amalgamação (TDA-AAS), utilizando um analisador direto de mercúrio (DMA-80 evo). Essa técnica possibilita a determinação direta de Hg sem a necessidade de digestão química, oferecendo tempos de análise reduzidos, maior sensibilidade e limites de quantificação (LOQ) adequados (MILESTONE, 2020).

Até o momento, não há relatos do uso dessa técnica para a determinação desse elemento em esmaltes para unhas. Assim, o presente estudo tem como objetivo desenvolver um método para quantificar Hg em esmaltes por meio de TDA-AAS, contribuindo com informações para o fortalecimento das regulamentações de segurança do consumidor.

## 2. METODOLOGIA

Neste estudo, foram analisados esmaltes nas cores preto, incolor, com glitter, rosa e vermelho de três marcas brasileiras, identificadas por A, B e C. Utilizou-se um equipamento DMA-80 evo (Milestone, Itália) para a determinação direta de Hg, empregando-se barquetas de quartzo para a introdução das amostras. Dois métodos de pré-tratamento foram avaliados: i) homogeneização e ii) secagem em dessecador em temperatura ambiente por 24 h seguida de moagem criogênica. Também foi investigado o uso do modificador químico óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em diferentes proporções.

Foram avaliadas massas de amostras variando de 50 a 300 mg para amostras homogeneizadas e de 50 a 200 mg para amostras secas e moídas. A avaliação do modificador químico variou de 20 a 100 mg. A rampa de decomposição térmica utilizada iniciou em 200 °C (secagem, 1 min) até 650 °C (decomposição, rampa de 2 min e estável por 1 min) (MILESTONE, 2020). A precisão do método foi avaliada utilizando-se o material de referência certificado (CRM) BCR-060 (planta aquática), homogeneizado com a amostra para o teste de recuperação. Esse CRM foi empregado devido à indisponibilidade de uma matriz semelhante a do esmalte. Além disso, realizaram-se ensaios de adição e recuperação com solução padrão de Hg.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da amostra totalmente homogeneizada mostrou-se ineficiente, uma vez que o solvente comprometeu a reprodutibilidade dos resultados devido à sua volatilização incontrolável. Considerando essa limitação, a secagem prévia das amostras em temperatura ambiente, seguida de moagem criogênica, foi identificada como a melhor alternativa para melhorar o desempenho analítico. A massa máxima da amostra para decomposição foi fixada em 100 mg, com adição de 50 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pois massas maiores causaram danos ao sistema de decomposição, enquanto proporções mais elevadas do aditivo não ofereceram

benefícios analíticos significativos. No entanto, o uso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  demonstra-se essencial, pois atua como diluente e adsorvente, promovendo uma liberação mais uniforme de Hg e evitando a perda do analito (MAHLÍN *et al.*, 2009).

O programa de decomposição selecionado inicia com uma etapa de secagem a 200 °C e elevação gradual da temperatura até 650 °C. Essa rampa de aquecimento visa controlar a projeção da amostra por meio do descontrole da reação de combustão. Essa abordagem é especialmente importante devido à presença de nitrocelulose na formulação dos esmaltes, esse composto, embora não volátil, é altamente inflamável e termicamente instável, o que torna a amostra potencialmente reativa durante a decomposição (WEI *et al.*, 2017). Essa estratégia assegura não apenas a integridade do sistema de análise, mas também a obtenção de resultados precisos e reproduzíveis em uma matriz cosmética complexa e sensível à temperatura elevada (BEKHOUCHE *et al.*, 2023).

Os resultados do CRM mostraram concordância de  $103 \pm 2\%$  com o valor certificado, confirmando a exatidão e a confiabilidade do método, enquanto os ensaios de adição e recuperação apresentaram resultados de  $95 \pm 3\%$  de concordância. O método desenvolvido neste estudo alcançou um LOQ de  $1,8 \text{ ng g}^{-1}$ , o que representa uma melhoria significativa em comparação com trabalhos previamente publicados, que relataram valores de LOQ de  $5 \text{ ng g}^{-1}$  (ALAM *et al.*, 2019) e  $4,5 \text{ ng g}^{-1}$  (KULWA; MIHALE, 2020). Essa maior sensibilidade destaca a adequação do método proposto para a determinação de Hg em nível traço em cosméticos.

Como pode ser observado na Tabela 1, as concentrações de Hg variaram de 10,6 a 35,8  $\text{ng g}^{-1}$ , sendo que a marca C apresentou valores mais elevados em comparação às mesmas cores das marcas A e B. Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre as marcas A e B para as mesmas cores ( $p > 0,05$ ), exceto para esmaltes incolores, conforme indicado pelo teste ANOVA.

**Tabela 1.** Concentrações de Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em esmaltes, expressas em base seca (média  $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ).

CORES	A	B	C
PRETO	$10,6 \pm 0,3$	na*	na*
INCOLOR	$12,2 \pm 1,6^b$	$16,7 \pm 0,8^a$	na*
GLITTER	$15,1 \pm 1,6^b$	$15,8 \pm 0,1^b$	$23,3 \pm 1,2^a$
ROSA	$16,1 \pm 1,0^b$	$11,3 \pm 0,6^b$	$29,8 \pm 1,5^a$
VERMELHO	$16,4 \pm 0,9^b$	$13,9 \pm 0,5^b$	$35,8 \pm 1,1^a$

Valores (nas linhas) seguidos por letras sobrescritas diferentes indicam diferenças estatísticas ( $p < 0,05$ ).

\*na - Não analisado

De acordo com a legislação brasileira, o Hg não deve estar presente em cosméticos, incluindo esmaltes, devido à sua toxicidade. Embora a ANVISA não estabeleça um limite específico para Hg em esmaltes, a FDA estabelece um valor máximo de  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  para produtos cosméticos de forma geral. Os resultados obtidos neste estudo encontram-se abaixo desse limite, indicando conformidade com os valores permitidos pelas regulamentações internacionais. Além disso, é importante considerar que o consumidor está diariamente exposto a diferentes produtos cosméticos e outras fontes que podem contribuir para a exposição total ao mercúrio. Dessa forma, a detecção de Hg, mesmo em baixas concentrações,

reforça a necessidade de monitoramento e controle rigoroso a fim de garantir a segurança do consumidor.

#### 4. CONCLUSÕES

A otimização do pré-tratamento neste estudo resultou em melhorias significativas no desempenho analítico para a determinação de Hg em níveis traço em esmaltes. O preparo otimizado das amostras, aliado a um programa de decomposição controlado, proporcionou resultados confiáveis, com um LOQ de  $1,8 \text{ ng g}^{-1}$ . Observou-se que a secagem prévia, combinada com moagem criogênica, apresentou melhor desempenho, evitando perdas de Hg por volatilização e proporcionando uma liberação mais uniforme do analito durante a decomposição. A concentração de Hg entre as três marcas variou de 10,6 a  $35,8 \text{ ng g}^{-1}$ , sendo o menor valor encontrado na amostra da cor preto e o maior na amostra de cor vermelho da marca C. O estudo será ainda expandido para incluir outras cores, marcas e formulações, como esmaltes em gel, permitindo avaliar a aplicabilidade do método a diferentes matrizes cosméticas complexas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAM, M. F.; et al. Heavy metal contamination in nail polishes and its health risks. **Journal of Analytical Science and Technology**, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2019.
- AL-SALEH, I.; AL-ENAZI, S.; SHINWARI, N. Assessment of lead in cosmetic products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 54, n. 2, p. 105–113, 2009.
- BEKHOUCHE, Slimane et al. Thermal decomposition behavior and kinetic study of nitrocellulose in presence of ternary nanothermites with different oxidizers. **FirePhysChem**, v. 3, n. 3, p. 208-216, 2023.
- GRAND VIEW RESEARCH. **Brazil Cosmetics Market Size & Outlook, 2023-2030**. San Francisco: Grand View Research, 2024. Acessado em 18 ago. 2025. Online. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/horizon/outlook/cosmetics-market/brazil>.
- 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.
- MAHLÍN, D.; et al. A novel powder sample holder for the determination of glass transition temperatures by DMA. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 371, n. 1–2, p. 120–125, 2009.
- MESKO, M. F.; COSTA, V. C.; PEREIRA, R. M.; HARTWIG, C. A. 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**, v. 30, n. 10, p. 2191–2198, 2019.
- MILESTONE. **Determination of mercury in liquid hydrocarbons using DMA-80**. Technical Report. 2020. Disponível em: <https://www.milestonesrl.com>. Acesso em: 17 de ago. 2025, 20:10.
- KULWA, G.; MIHALE, M. Levels and exposure risks of lead, arsenic, and mercury in cosmetic products marketed in Dar es Salaam, Tanzania. **Tanzania Journal of Science**, v. 46, n. 3, 2020.
- SOBREIRO, Mirella Araujo; SILVA, Laynara Santos. Chemical and biological risks related to the indiscriminate use of cosmetics. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 12, p. 77332–77347, 2022.
- WEI, R.; et al. Experimental study on the fire properties of nitrocellulose with different structures. **Materials**, v. 10, n. 3, p. 316, 2017.
- YANG, L.; et al. Determination of mercury in cosmetic products: A comprehensive analysis. **Chemosphere**, v. 245, p. 125586, 2020.