



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA APLICADA



ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO MULTIELEMENTAR DE SOMBRAS
PARA OLHOS, EXPOSTAS AO CONSUMO EM SALVADOR-
BAHIA-BRASIL, EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE
EMISSÃO ATÔMICA

CINIRA MELLO SANTANA

SALVADOR

2022

CINIRA MELLO SANTANA

**ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO MULTIELEMENTAR DE SOMBRAS
PARA OLHOS, EXPOSTAS AO CONSUMO EM SALVADOR-
BAHIA-BRASIL, EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE
EMISSÃO ATÔMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Aplicada (PGQA), da Universidade do Estado da Bahia (UNEB) como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Aníbal de Freitas Santos Júnior

SALVADOR

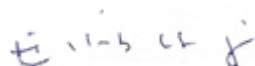
2022

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO MULTIELEMENTAR DE SOMBRAS PARA OLHOS, EXPOSTAS AO CONSUMO EM SALVADOR-BAHIA-BRASIL, EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA

CINIRA MELLO SANTANA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Química Aplicada (PGQA), em 21 de Fevereiro de 2022, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Aplicada, pela Universidade do Estado da Bahia (UNEB), conforme avaliação da Banca Examinadora:



Professor Dr. ANIBAL DE FREITAS SANTOS JUNIOR
Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Doutorado em Química - Universidade Federal da Bahia (UFBA)



Professora Dra. MARIANGELA VIEIRA LOPES SILVA
Universidade do Estado da Bahia (UNEB)
Doutorado em Química - Universidade Federal da Bahia (UFBA)



Professor Dr. HEMERSON IURY FERREIRA MAGALHÃES
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)
Doutorado em Farmacologia - Universidade Federal do Ceará (UFC)



SALVADOR

2022

FICHA CATALOGRÁFICA
Sistema de Bibliotecas da UNEB

S232a

Santana, Cinira Mello

Análise da composição multielementar de sombra para olhos, expostas ao consumo em Salvador-Bahia- Brasil / Cinira Mello Santana.

- Salvador, 2022.

72 fls : il.

Orientador(a): Profº Dr. Aníbal de Freitas Santos Júnior. Inclui Referências

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada - PGQA, Campus I. 2022.

1.Cosméticos - Composição - Salvador (BA).
2.Cosméticos - Indústria - Salvador (BA). 3.Cosméticos - Toxicologia industrial .4. Química farmacêutica (BA).

CDD: 542

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder graça, sabedoria e fé para a realização desse trabalho.

Aos meus pais Vilma Almeida Mello e Cloves Eduardo de Jesus Santana por estarem comigo em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Aníbal de Freitas Santos Júnior pela orientação e confiança durante todo esse período de convívio.

À Msc. Thaís Luz de Souza e Abdon Latif pelo apoio e convívio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PGQA) da Universidade do Estado da Bahia pela oportunidade de desenvolvimento profissional.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Química Aplicada (PGQA), do Departamento de Ciências Exatas e da Terra (DCET), da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos professores do Departamento de Química Analítica, do Instituto de Química, da Universidade Federal da Bahia (UFBA) que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial a Profa. Dra. Daniele Cristina Muniz Batista dos Santos e ao Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araújo.

À empresa “Paranapanema S.A | Caraíba” pelo suporte nas análises químicas.

Aos laboratórios do Departamento de Ciências da Vida (DCV), da Universidade do Estado da Bahia (UNEB), pela infraestrutura física e de equipamentos para realização dos experimentos.

Aos membros da Banca Examinadora por aceitarem o convite para participar da avaliação desta dissertação de mestrado.

A todos que, de alguma maneira, contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. Muito Obrigada!

RESUMO

A utilização de cosméticos, especialmente sombra para olhos, remonta milênios, sendo descrito desde o antigo Egito e sua comercialização atualmente possui grande impacto na economia brasileira. A presença de elementos potencialmente tóxicos em cosméticos, para uso nos olhos ou em regiões próximas a estes, se torna um problema de Saúde Pública, devido à potencial absorção destes xenobióticos por via ocular, nasolacrimal e sistêmica. Este estudo teve como objetivo investigar a composição multielementar, com foco nos elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos, em cosméticos (sombra para olhos), expostos ao consumo na cidade de Salvador-Bahia-Brasil, através da técnica espectroanalítica de Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Foram adquiridas seis unidades de sombras para olhos em lojas de bairros populares da cidade, sendo três de origem brasileira e três de origem chinesa. As amostras foram digeridas por digestão ácida, em bloco digestor fechado, com 6 mL de HNO₃ + 2 mL de H₂O₂ + 1 mL de Triton X-100 (25%, v v⁻¹) + 1 mL de água ultrapura. O método foi validado, através da análise da linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ). O método proposto para pré-tratamento de amostras de sombras para olhos mostrou-se eficiente e a técnica analítica por ICP OES apresentou-se sensível, robusta e com capacidade para quantificação multielementar. A precisão foi avaliada pelo desvio padrão relativo (DPR, < 15%) e a linearidade pelos coeficientes de determinação (R²) de 0,9989-0,9998. As concentrações, em µg g⁻¹, obtidas para os elementos foram: Al (852 – 21.867), Ba (3,47 – 104), Cd (1,69 – 6,93), Cr (2,41 – 66,59), Cu (8,72 – 14,50), Mn (92,21 – 1.189), Ni (3,12 – 40,66), Pb (<0,65 – 5,06), Sb (1,10 – 10,45), Sr (0,76 – 46,01), Ti (31,75 – 441), V (1,09 – 1,72) e Zn (24,91 – 2.600). Os elementos As, Co, Mo e Se mostraram-se abaixo do LOD. Neste estudo, independente das composições e origens das amostras (brasileira ou chinesa), elevados teores de Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V e Zn foram observados, ultrapassando a Ingestão Diária Recomendada (IDR), a Ingestão Semanal Tolerável Provisória (ISTP) e os limites máximos toleráveis, conforme legislações sanitárias brasileiras, podendo apresentar riscos potenciais à saúde humana. Este trabalho se propôs a contribuir para o controle de qualidade de produtos cosméticos, como também, com as condutas regulamentadoras que limitam os riscos de exposição a elementos químicos à saúde humana, no Brasil.

Palavras chaves: Sombra para olhos, pré-tratamento de amostras, ICP OES, análise multielementar, elementos potencialmente tóxicos.

ABSTRACT

The use of cosmetics, especially eye shadow, dates back millennia, being described since ancient Egypt and its commercialization currently has a great impact on the Brazilian economy. The presence of potentially toxic elements in cosmetics, for use in the eyes or in regions close to them, becomes a Public Health problem, due to the potential absorption of these xenobiotics via the ocular, nasolacrimal and systemic routes. This study aimed to investigate the multi-element composition, focusing on essential and/or potentially toxic elements, in cosmetics (eye shadow), marketed in the city of Salvador-Bahia-Brasil, by the spectroanalytic technique of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES). Six eye shadow units were acquired in stores in popular neighborhoods in the city, three of Brazilian origin and three of Chinese origin. After acid digestion, in a closed digester block, with 6 mL of HNO_3 + 2 mL of H_2O_2 + 1 mL of Triton X-100 (25%, v v⁻¹) + 1 mL of ultrapure water. The method was validated by analysis of linearity, precision, accuracy, limits of detection (LOD) and quantification (LOQ). The proposed method for pre-treatment of eye shadow samples proved to be efficient and the analytical technique by ICP OES showed sensitive, robust and with capable of multi-element quantification. Precision was assessed by the relative standard deviation (RSD, < 15%) and linearity by the coefficients of determination (R^2) of 0.9989-0.9998. The concentrations, in $\mu\text{g g}^{-1}$, obtained for the elements were: Al (852 - 21,867), Ba (3.47 - 104), Cd (1.69 - 6.93), Cr (2.41 - 66, 59), Cu (8.72 - 14.50), Mn (92.21 - 1,189), Ni (3.12 - 40.66), Pb (<0.65 - 5.06), Sb (1, 10 - 10.45), Sr (0.76 - 46.01), Ti (31.75 - 441), V (1.09 - 1.72) and Zn (24.91 - 2,600). The elements As, Co, Mo and Se were shown to be below the LOD. In this study, regardless of sample compositions and origins (Brazilian or Chinese), high levels of Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V and Zn were observed, exceeding the Recommended Daily Intake (RDI), the Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) and the maximum tolerable limits, according to Brazilian health legislation, which may present potential risks to human health. This study proposed to contribute to the quality control of cosmetic products (eye shadow), marketed in Salvador-Bahia-Brasil, as well as the regulatory conducts that limit the risks of exposure to chemical elements to human health, in Brazil.

Keywords: Eye shadow, sample pretreatment, ICP OES, multi-element analysis, potentially toxic elements.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Utilização do KOHL nos olhos, no antigo Egito.....	18
Figura 2. Balanço do mercado mundial de HPPC, em 2020.....	19
Figura 3. Consumo de HPPC, na América Latina, em 2020.....	20
Figura 4. Aquecimento do bloco digestor e forno de microondas.....	22
Figura 5. Visão geral da Toxicologia dos cosmeticos.....	27
Figura 6. Presença de resíduos no tubo indicando necessidade de mais de uma etapa de limpeza (condição não ideal).....	35
Figura 7. Digestão das amostras em bloco digestor e seus respectivos brancos nas condições (condição 8) ideais encontradas.....	37
Figura 8. Fluxograma da análise para determinação multielementar por ICP OES.....	38
Figura 9. Análise visual dos digeridos obtidos de amostras de sombra para olhos.....	42
Figura 10. Tonalidades de cor marrom (claro e escuro) nas amostras de sombras para olhos analisadas.....	45
Figura 11. Descrição da composição de rótulo sem discriminação das quantidades ou descrição dos códigos.....	46
Figura 12. Anatomia do sistema lacrimal.....	49

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Levantamento bibliográfico realizado, a partir da literatura científica sobre determinação multielementar de elementos potencialmente tóxicos, em cosméticos, utilizando técnicas espectroanalíticas.....25
- Tabela 2.** Efeitos sobre o organismo de elementos potencialmente tóxicos, presentes em cosméticos.....30
- Tabela 3.** Composição das amostras (sombra para olhos) – pó compacto, de acordo com seus respectivos rótulos.....32
- Tabela 4.** Tabela 4. Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração axial.....34
- Tabela 5.** Condições experimentais testadas para abertura da amostra.....36
- Tabela 6.** Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), em $\mu\text{g g}^{-1}$, para os elementos determinados por ICP OES.....44
- Tabela 7.** Concentração (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de microelementos nas amostras de sombras para olhos (origens brasileira e chinesa) por ICP OES, após decomposição (média \pm sd, n=3, *nd: não determinado).....48
- Tabela 8.** Valores médios comparativos, encontrados neste estudo e na literatura científica (em $\mu\text{g g}^{-1}$), para constituintes inorgânicos em amostras de sombras para olhos por técnicas espectroanalíticas.....51
- Tabela 9.** Comparação entre as origens e concentrações de microelementos nas amostras de sombras para olhos estudadas.....57
- Tabela 10.** Comparativo e contribuições (em %) entre os dados encontrados, com as legislações brasileiras aprovadas pela ANVISA e CONAMA de composição multielementar, para nas amostras de sombras para olhos analisadas por ICP OES após procedimento de digestão ácida por bloco digestor fechado.....59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIHPEC: Associação brasileira da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CATEC: Câmara Técnica de Cosméticos

CERCLA: do inglês Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (Lei de Resposta, Compensação e Responsabilidade Ambiental Abrangente)

COD: Carbono Orgânico Dissolvido (do inglês, *Dissolved Organic Carbono*)

DNA: Ácido Desoxirribonucleico

FDA: *Food and Drug Administration*

HPPC: Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

LOD: Limite de detecção

LOQ: Limite de quantificação

OMS: Organização Mundial da Saúde

PTFE: tetrafluoroetileno

RCC do inglês: Residual carbon content (Conteúdo de carbono residual)

RDC Resolução da diretoria colegiada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1 Panorama mundial e composição de produtos cosméticos: Sombra para olhos.....	17
3.2 Pré-tratamento de amostras para análise multielementar em cosméticos.....	20
3.3 Técnicas analíticas e Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para análise multielementar em cosméticos.....	22
3.4 Efeitos de elementos potencialmente tóxicos sobre o organismo humano.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Amostras.....	31
4.2 Reagentes e soluções.....	33
4.3 Instrumentação.....	33
4.3.1 Especificações do sistema de digestão com bloco digestor.....	33
4.3.2 Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	33
4.4 Procedimento de decomposição das amostras e análise multielementar.....	35
4.4.1 Etapa preliminar e condição ideal.....	35
4.5. Determinação da acidez residual e do teor de carbono orgânico dissolvido (COD).....	38
4.6 Parâmetros de validação analítica.....	39
4.6.1 Linearidade.....	39
4.6.2 Precisão.....	39

4.6.3 Exatidão.....	40
4.6.4 Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ).....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 Determinação das condições ótimas de digestão das amostras.....	41
5.2 Validação Analítica	42
5.2.1 Linearidade, Precisão e Exatidão.....	43
5.2.2 Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ).....	43
5.2.3 Determinação da acidez residual e do teor de carbono orgânico dissolvido.....	44
5.3 Aplicação do procedimento em amostras de sombras para olhos.....	45
6. CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

A Lei brasileira Nº 6.360, de 23 de setembro de 1976 – que dispõe sobre a Vigilância Sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos e dá outras Providências – define produtos de Higiene Pessoal, Perfumes e Cosméticos (HPPC) como preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado (BRASIL, 1976).

O crescimento contínuo da indústria cosmética no Brasil proporcionou às diferentes classes sociais, assim como, diversas faixas etárias, o acesso ao mercado da beleza, com inúmeras marcas, preços, uma extensa variedade de itens produzidos e consumidos em diferentes locais do país, bem como de produção (ABIHPEC, 2017). Juntamente com o consumo desenfreado, pesquisas têm relatado a presença de elementos potencialmente tóxicos, nestes produtos, e seus potenciais riscos à saúde dos consumidores (NMORON, 2005; BOCCA, 2014) Os dados apresentados pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), demonstram impactos do setor na economia do Brasil, com indicativo do crescente consumo, o que requer a necessidade de um rigoroso controle de qualidade destes produtos ofertados ao mercado brasileiro, através de legislação própria.

No século XX, com os avanços da indústria de química fina, os cosméticos se tornaram produtos de uso geral. Na década de 70, as cores de maquiagem tornaram-se populares. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão sanitário responsável pelo marco regulatório dos cosméticos, controlados pela Câmara Técnica de Cosméticos (CATEC/ANVISA) e pela Resolução RDC nº. 211, de 14 de julho de 2005

(BRASIL, 2005). Os cosméticos se apresentam de diversas formas, usos e cenários de exposição e, substâncias químicas neles contidos, em especial os metais que podem causar problemas locais na pele, como também efeitos sistêmicos após sua absorção. Mesmo assim, as empresas de cosméticos não são obrigadas a informar sobre esse tipo de impureza nos rótulos e, portanto, os consumidores não têm como saber sobre potenciais riscos (BOCCA, 2014). As manifestações de maior frequência, como eventos adversos ao uso de cosméticos, são prurido (> 80%), eritema (70%), ressecamento e descamação (40%), queimação (40%), edema (30%), pápulas (30%), urticaria (20%) e acne (25%), havendo também outras não tão comuns. É importante destacar que, dentre os problemas ocasionados por produtos de uso tópico, também podem ocorrer manifestações alérgicas respiratórias e anafiláticas, além daquelas relacionadas com a utilização crônica (HARRIS, 2012).

As sombras para as pálpebras, ou para olhos, são consideradas cosméticos decorativos, usados para conferir cor às pálpebras e sob as sobrancelhas, podendo harmonizar e corrigir o tamanho e a forma dos olhos, sendo fáceis de aplicar, com bom poder de aderência e de cobertura, além de uma textura suave e, possuem grandes quantidades de pigmentos, principalmente os denominados perolados. Estas podem ser líquidas (emulsões não oleosas com pigmentos), em pó compacto (pós muito pigmentados e aglomerados) ou cremosas (mistura de excipientes oleosos e ricas em pigmentos) (SALVADOR; CHIVEST, 2007). Os pigmentos usados para dar coloração às sombras cosméticas geralmente não são descritos nos rótulos dos produtos e, geralmente, apresentam-se como códigos dos pigmentos liberados pela ANVISA. Ademais, não se observam quantidades destes pigmentos e dosagens diárias permitidas. Por conseguinte, os fabricantes de maquiagens não fornecem as formulações específicas nas embalagens dos produtos (ALMEIDA et al. 2019).

Os cosméticos pigmentados usam óxidos metálicos insolúveis para gerar cor e, por conseguinte, estudos acerca da composição e riscos associados a estes produtos têm sido realizados (ALMEIDA et al. 2019; BOCCA et al., 2014). As substâncias químicas entram em contato e penetram no corpo humano através de diversas vias de exposição, dentre as quais se

destacam os contatos com as mucosas corporais, como por exemplo, a mucosa bucal, esofágica, gástrica, intestinal, bronquial, nasal, olfatória, ocular, dentre outras. Os elementos essenciais e, em especial, os potencialmente tóxicos provaram ser uma grande ameaça à saúde humana, principalmente devido à capacidade de causar danos às membranas, ácidos nucleicos – como o ácido desoxirribonucleico (DNA) – além de interferir em funções de proteínas e a atividade enzimática, ligando-se a tióis livres ou outros grupos funcionais, catalisando a oxidação de cadeias laterais de aminoácidos, perturbando o dobramento de proteínas e/ou deslocando íons de metais essenciais em enzimas (WITKOWSKA et al., 2021). Neste contexto, é relevante avaliar o teor de elementos químicos essenciais e, principalmente, os potencialmente tóxicos ao organismo humano.

As sombras para olhos, por serem amostras complexas, muitas vezes, contendo silicone, mistura de pós e substâncias oleosas (ceras, vaselina, etc.) em suas composições, necessitam de estratégias analíticas para pré-tratamento e decomposição da matriz, antes da quantificação multielementar, por técnicas analíticas sensíveis. Dessa maneira, é necessário realizar procedimentos para garantir a homogeneidade das amostras, para que a porção utilizada na análise seja representativa. Atualmente, a caracterização química de cosméticos vem sendo difundida em pesquisas, empregando técnicas analíticas sensíveis, robustas e com capacidade multianálise, como por exemplo, a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) (BRUZZONITI et al., 2017).

Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi investigar a composição multielementar de amostras de sombra para olhos, empregando Espectrometria de Emissão Atômica, com foco naqueles elementos potencialmente mais tóxicos, encontrados em cosméticos expostos ao consumo na cidade de Salvador-Bahia-Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Investigar a composição multielementar, com foco nos elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos, em cosméticos (sombra para olhos), expostos ao consumo na cidade de Salvador-Bahia-Brasil, através da técnica espectroanalítica de Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver procedimentos de digestão ácida por via úmida, em bloco digestor fechado, para determinação da composição multielementar de sombras para olhos;

- Validar método analítico para determinação e quantificação de macro e microelementos, com enfoque especial para elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos, em produtos cosméticos (sombras para olhos) empregando ICP OES;

- Examinar os teores de elementos traços, com enfoque especial para elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos, que possam estar presente em produtos cosméticos (sombras para olhos) comumente utilizados pela população;

- Descrever o perfil dos elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos, associando as concentrações obtidas com recomendações máximas permitidas para os consumidores expostos aos produtos cosméticos (sombras para olhos) expostos ao consumo na cidade de Salvador-Bahia-Brasil.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Panorama brasileiro e mundial e composição de produtos cosméticos: “Sombra para olhos”

A maquiagem, um tipo de cosmético, não é uma criação do mundo moderno. O “culto ao belo” sempre esteve ligado à história do homem, pois os cosméticos e produtos de higiene pessoal são apreciados desde 3000 a.C; os egípcios utilizavam cosméticos feitos à base de ferro, pó de malaquita verde e ocre (D’ALLARD, 2016). Registros pré-históricos relataram o uso de pigmentos extraídos de frutas como, por exemplo, a amora, que embelezavam as mulheres do período e afastavam os maus espíritos. No sarcófago do faraó Tutancâmon (1400 a.C.), descoberto no século 20, foram encontrados cremes, unguentos, incensos e óleos, provavelmente destinados ao tratamento do corpo (COSTA, 2012).

As primeiras cores de maquiagem nos olhos foram o preto e o verde. O *mesdemet* foi a primeira sombra negra, criada para os olhos pelos egípcios, com a utilização de galena e minério de chumbo. Outras funções do *mesdemet*, como repelente e desinfetante, mantinham os insetos afastados e reduziam infecções oculares. Os egípcios, também, utilizaram o *udju*, conhecido como malaquita, produzido a partir minério de cobre, de cor verde escuro, para delinear as pálpebras. Para escurecer, ainda mais os olhos, os egípcios criaram o KOHL feito de minério de chumbo, amêndoas queimadas, cinzas e vários outros ingredientes (D’ALLARD, 2016).



Figura 1. Utilização do KOHL nos olhos, no antigo Egito.

Fonte: https://istoe.com.br/44414_O+SEGREDO+DA+MAQUIAGEM+DO+EGITO/

No século XVIII, em países como França e Inglaterra, eram aplicados cosméticos clareadores de pele, formulados a base de mercúrio, ácido nítrico e Beladona para manter a bela aparência, como uma tendência cultural. Eram produtos tóxicos, à base de chumbo e carbonita, amplamente utilizados, aos quais eram atribuídas diversas alterações na pele. Ficaram populares clareadores (D'ALLARD, 2016).

A presença de elementos potencialmente tóxicos, em produtos cosméticos contemporâneos como sombra para olhos, batons, cremes têm sido descrito (NMORON et al., 2005; ATZ, 2009; CHA et al., 2010). Os elementos potencialmente tóxicos, presentes principalmente em cosméticos coloridos, podem estar presentes intencionalmente como óxidos metálicos ou como impurezas introduzidas por meio de matérias-primas que são utilizadas no processo de produção e, tal contaminação pode decorrer do tratamento inadequado da matéria-prima ou do processo de produção (BOCCA et al., 2014)

Nas últimas décadas, em diversos países, os produtos cosméticos passaram por profundo processo de modificação nos seus aspectos conceituais, tecnológicos e de regulamentação sanitária, para garantir a

segurança do uso e manter e ampliação do consumo (HEEMANN et al, 2010), favorecendo a manutenção do mercado. Portanto, a produção, comercialização e consumo destes produtos requerem um monitoramento da qualidade, a fim de proteger a saúde dos consumidores (SAADATZADEH et al., 2019).

O Brasil é um grande consumidor mundial dos produtos cosméticos, de acordo dados da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), movimentando bilhões de reais e, em contínuo crescimento; o país ocupa a quarta posição do ranking mundial de vendas de HPPC e, juntamente, com China foram os únicos a apresentar resultado positivo em 2020 (Figura 02). Na América do Sul, o Brasil, em 2019, ocupou a liderança no consumo em itens de HPPC (Figura 03) (ABIHPEC, 2021).

BALANÇO DO MERCADO HPPC					
Top 5 consumidores - 2020 - US\$ bilhões					
Paises	2019	2020	Variação %	2025	Variação %
Mundo	493,759	487,375	-1,3	574,998	18
1  Estados Unidos	93,258	90,909	-2,5	93,106	2,4
2  China	70,275	75,345	7,2	117,558	56
3  Japão	39,766	35,100	-11,7	40,367	15
4  Brasil	22,681	23,737	4,7	26,272	10,7
5  Alemanha	19,682	19,343	-1,7	20,565	6,3

Figura 02. Balanço do mercado mundial de HPPC, em 2020
Fonte: ABIHPEC, 2021 - Euromonitor international 2020.

TOP 10 AMÉRICA LATINA – CONSUMIDORES DE HPPC

Posição		País	US\$ bilhões	% participação
1º		Brasil	30,3	48,6
2º		México	9,8	15,8
3º		Argentina	4,3	6,9
4º		Chile	3,5	5,6
5º		Colômbia	3,5	5,6
6º		Peru	2,5	4,1
7º		Venezuela	1,8	2,9
8º		Equador	1,3	2,1
9º		Guatemala	1,0	1,6
10º		Porto Rico	0,7	1,2
		Outros	3,5	5,7

Figura 03. Consumo de HPPC, na América Latina, em 2020.

Fonte: ABIHPEC, 2021 - Euromonitor international 2020.

Enquanto o Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro retraiu 4,1%, em 2020 – maior queda desde que foi iniciada a série histórica do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 1996 – e a indústria tenha recuado 3,5%, as vendas de produtos de HPPC, mesmo sob os impactos da pandemia do novo Coronavírus, causados da SARS-CoV-2 ou Síndrome Respiratória Aguda Grave do Coronavírus 2 (do inglês, *Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2*) e da *Coronavirus Disease 2019* (COVID-19), mantiveram a tendência de alta registrada em 2019 (3,9%), finalizando o ano de 2020 com crescimento de 4,7%, atingindo R\$ 122,408 bilhões de reais (ABIHPEC, 2021).

3.2 Pré-tratamento de amostras para análise multielementar em cosméticos

Elementos químicos, especialmente os metais, podem ser separados da matriz por decomposição da matéria orgânica, geralmente empregando

métodos por via seca (oxidação térmica) ou úmida (oxidação química) e, nos últimos anos, tem sido empregada a combustão induzida por forno de microondas. Dentre as principais técnicas analíticas usadas para a quantificação desses elementos, a espectrofotometria de absorção atômica, com chama ou forno de grafite, é amplamente difundida. Além disso, pode ser utilizada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo e, ultimamente, a espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo, que pode dispensar ou requerer pouca preparação da amostra.

Uma série de autores descreveu, ao longo dos anos, o preparo de amostras cosméticas para análise de elementos químicos de caráter metálico ou não (BOCCA et al., 2014). A técnica de pré-tratamento mais comumente empregada é digestão ácida (por via úmida), variando a associação de reagente, como de ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF) e principalmente o mais empregado o ácido nítrico (HNO₃), todo o processo de digestão da matriz é realizado sob aquecimento, variando o tempo e temperatura de aquecimento (NMORON et al., 2005; BOCCA et al., 2014). Os ácidos minerais atuam na decomposição da fração orgânica da matriz da amostra e apresentam poder de oxidação de moderado a forte.

Tanto a digestão por via úmida, como a por via seca, que destroem totalmente a amostra, são bastante utilizadas no tratamento para a análise de metais. A digestão por via seca é frequentemente utilizada para matrizes como as de alimentos ou amostras botânicas, pois destrói a matéria orgânica. No entanto, haverá perda do analito, caso seja volátil, como, por exemplo, no caso do metil mercúrio presente em tecidos de peixes (CASTILHO; PARMIGIANI, 2014).

Por via úmida, o uso de radiação por microondas (MW) e aquecimento condutivo por bloco digestor é bastante comum. A digestão que utiliza frasco fechado é realizada em bombas de alta pressão empregando, geralmente, equipamentos que utilizam energia, como as Microondas, como fonte de calor. As principais características deste procedimento são a aplicação para todos os tipos de amostras, incluindo aquelas que possuem compostos refratários, apresenta elevada frequência analítica (com tempo menor que 3h), é adequada à análise de traços devido ao pequeno consumo de reagentes (reduzindo

contaminações), além das perdas de analitos voláteis que é geralmente desprezível. O aquecimento no bloco ocorre por condução, diferentemente do microondas que é induzido por radiação, ocorrendo de fora para dentro do sistema reacional, primeiro aquecendo-se o bloco, para posteriormente o tubo e, por conseguinte, a amostra com o(s) reagente(s) (Figura 4) (KRUG, 2006).

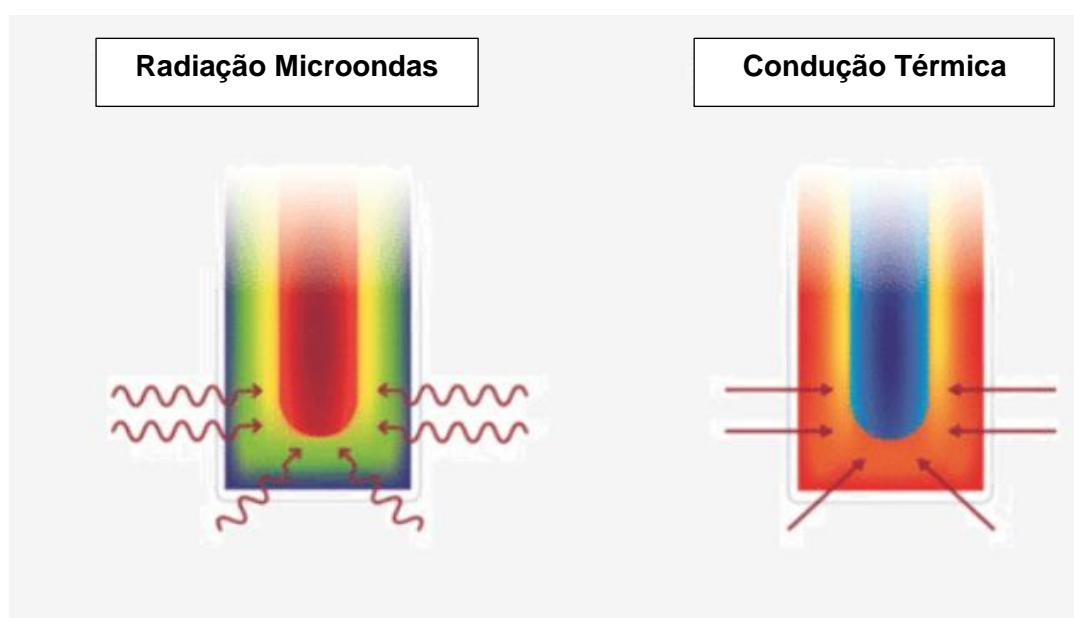


Figura 4. Aquecimento do bloco digestor e forno de microondas.

Fonte: <https://www.biovera.com.br/noticias/digestor-de-amostras/amostras/>

3. 3 Técnicas analíticas e Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para análise multielementar em cosméticos

Apesar do crescimento da oferta de produtos, em suas inúmeras variedades de cor, valores e origem de fabricação, no Brasil pouco existe informação sobre o controle de qualidade dos produtos acabados, no que se refere aos resíduos com potencial toxicidade para o ser humano. Os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação, qualitativa e quantitativa, de diversos elementos. Tipicamente, esses métodos podem detectar quantidades de partes por milhão (ppm) a partes por bilhão (ppb) e, em alguns casos, concentrações ainda menores. Os métodos espectroscópicos

são, além disso, rápidos, convenientes e geralmente de alta seletividade. Podem ser divididos em dois grupos: espectrometria atômica e espectrometria de massas atômicas (SKOOG, 2009).

Diferentes técnicas estão disponíveis para análise de controle de qualidade de produtos cosméticos e matérias primas empregados na produção. Entretanto devido à complexidade das matrizes destes itens, faz necessário o desenvolvimento e a validação de metodologias.

As técnicas analíticas mais utilizadas para as determinações multielementares em amostras de cosméticos são: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES); espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS); espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS), em chama (FAAS) e geração de hidretos (HG AAS) (MASSADEH; EL-KHATEEB; IBRAHIM, 2017; LIM et al., 2018; BRUZZONITI et al., 2017).

O ICP OES é uma técnica espectroanalítica multielementar que consiste na quantificação de elementos através da emissão de radiação eletromagnética, gerada a partir da excitação de seus átomos ou íons (NRC, 2004). A técnica tem como principais características elevada sensibilidade (permitindo a quantificação de reduzidas concentrações de metais), limites de detecção e quantificação reduzidos, boa versatilidade, ótimo limite espectral, (ICP-MS, por exemplo), fácil operação e boa precisão e exatidão (MARIN; LACRIMIOARA; CECILIA, 2011). A principal característica do ICP é marcadamente ser multielementar. Este potencial deriva do fato de que as radiações usadas para obter informação qualitativa e quantitativa são emitidas do plasma ao mesmo tempo. A técnica de ICP-OES proporciona exatidão, altos níveis de precisão e rapidez de análise por sua capacidade multielementar de detecção, assim como a faixa de linear da curva de calibração ampla (SKOOG, 2009).

O ICP OES apresenta ampla aplicação na análise de uma variedade de amostras, incluindo água e alimentos, bem como amostras geoquímicas, ambientais, biológicas e cosméticas. No entanto, tem algumas limitações, como interferências espectrais devido aos efeitos de matriz, que podem ser

importantes e, a necessidade de manter baixa a concentração de sólidos dissolvidos para evitar problemas de entupimento. No entanto, com o desenvolvimento apropriado do método e ou opcionais acessórios, essas limitações podem ser amplamente contornadas, permitindo, assim, que o ICP OES seja aplicado à análise de praticamente qualquer tipo de amostra (TREVIZAN; NÓBREGA, 2007; ORECCHIO, 2013).

Nesta técnica, uma fonte de plasma, que é um gás altamente energizado e eletricamente neutro composto de íons, elétrons e partículas neutras é gerado. Geralmente, é produzido por uma corrente de argônio, energizada por um campo eletromagnético de alta frequência, por energia de micro-ondas ou por uma corrente contínua. Quando essa fonte é combinada com espectrômetros de alta qualidade, resulta em uma poderosa técnica de detecção elementar. Esse processo ocorre geralmente em alta temperatura que pode chegar a 8.000 K e, ainda, parâmetros operacionais tais como: radiofrequência (RF), configuração da tocha (axial ou radial), fluxo de gás e fluxo de aspiração da amostra também devem ser estabelecidas (ORECCHIO et al., 2013).

A determinação de elementos potencialmente tóxicos em cosméticos é destacada em alguns estudos, através da prévia digestão ácida de amostras e quantificação através de técnicas espectroanalíticas. A Tabela 1 apresenta o levantamento bibliográfico realizado, a partir da literatura científica sobre determinação multielementar de elementos potencialmente tóxicos, em cosméticos.

Tabela 1. Levantamento bibliográfico realizado, a partir da literatura científica sobre determinação multielementar de elementos potencialmente tóxicos, em cosméticos, utilizando técnicas espectroanalíticas.

Autores	Amostra	Digestão	Técnica Analítica	Elementos analisados
MASSADEH, A.M; EL-KHATEEB, M.Y., IBRAHIM, S.M. Evaluation of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb in selected cosmetic products from Jordanian, Sudanese, and Syrian markets. Public Health , v. 149, p.130-137, 2017.	Lápis de olhos, batons, pó facial, creme corporal, filtro solar	Ácido nítrico (HNO ₃) concentrado 69%, ácido clorídrico (HCl) 37%	Espectrometria de absorção atômica (AAS)	Cd), Cr, Cu, Ni e Pb
NNOROM, I.C.; IGWE, J.C.; OJI-NNOROM C.G. Trace metal contents of facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria. African Journal of Biotechnology , v. 4, n. 910, p. 1133-1138, 2005.	Lápis de olhos, batons, máscara para cílios, gloss e delineador	Ácido nítrico (HNO ₃) 1M, ácido perclórico (HClO ₄)	Espectrometria de absorção atômica por chama	Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn
LIM, D. S.; ROH, T. H.; KIM, M. K.; KWON, Y. C. Non-cancer, cancer, and dermal sensitization risk assessment of heavy metals in cosmetics. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A , v. 81, n. 11, p. 440-476, 2018.	Sombras, gloss, bálsamo labial (<i>lip balm</i>), batons, base facial, loção corporal, removedor de maquiagem, loção corporal	Ácido nítrico (HNO ₃) concentrado 69%, ácido clorídrico (Cl) 37%	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn
NOURMORADI, H.; FOROGHI, M.; M. FARHADKHANI, M.; VAHID, D. M. Assessment of Lead and Cadmium Levels in Frequently Used Cosmetic Products in Iran. Hindawi Publishing Corporation. Journal of Environmental and Public Health , v. 2013, 962727, 2013.	Batons, sombra para olhos	Ácido nítrico (HNO ₃) concentrado, peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GF AAS)	Cd e Pb
VOLPE, M. G.; NAZZARO, M.; COPPOLA, R.; RAPUANO, F.; AQUINO, R. P. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. Microchemical Journal , v.101, p. 65–69, 2012.	Sombra para olhos	Ácido nítrico (HNO ₃) concentrado 67%, ácido fluorídrico (HF) 40%	Espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e ICP-MS	Cd, Cr, Cu, Ni e Pb
BRUZZONITI, M. C.; ABOLLINO, O.; PAZZI, M.; RIVOIRA, L.; GIACOMINO, A.; VINCENTI, M. Chromium, nickel, and cobalt in cosmetic matrices: an integrated bioanalytical characterization through total content, bioaccessibility, and Cr (III)/Cr (VI) speciation.. Anal Bioanal Chem , v. 409, p. 6831–6841, 2017.	Sombra para olhos	Ácido nítrico (HNO ₃) concentrado 65%, ácido clorídrico (HCl) 37%, ácido fluorídrico (HF) 40%, peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) 30%	Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	Cd, Cr e Ni

Fonte: Autoria própria (2021)

3.4 Efeitos de elementos potencialmente tóxicos sobre o organismo humano

Produtos cosméticos são bastante utilizados como auxiliares da beleza. Em contato direto com as mucosas podem afetar, não somente a pele, mas também, todo o organismo, a partir de sua absorção local e sistêmica, por diferentes vias, tais como, transepidérmica, nasolacrimar, oral, dentre outras. Quando agentes potencialmente tóxicos, especialmente os elementos químicos, excedem concentrações específicas, podem causar dermatites por irritação ou alérgicas e outros sintomas mais complicados, como náuseas, vômitos, diarreia, alterações sanguíneas e metabólicas, intoxicações e, até óbitos (COSTA, 2012).

Diariamente, os seres humanos estão expostos às substâncias químicas presentes no ambiente e, ainda que o organismo possua meios evoluídos e complexos para reagir de maneira protetiva aos xenobióticos, principalmente através de mecanismos metabólicos, há situações em que a exposição pode acarretar em riscos de toxicidade significativa (BYRNS; PENNING, 2012).

Elementos potencialmente tóxicos representam uma classe importante de intoxicantes, podendo ser originados de fontes naturais ou por atividades antropogênicas. Os metais mais comumente detectados em produtos cosméticos são chumbo, cádmio, mercúrio, cromo, níquel, cobre e arsênio. (FISCHER et al., 2017). Como os metais não são biodegradáveis, esta capacidade de indestrutibilidade combinada com a capacidade de bioacumulação, constituem uma grande preocupação para a saúde pública, como agentes tóxicos (LIU; GOYER; WAALKES, 2012). Os fatores que podem contribuir para o impacto a toxicidade de elementos potencialmente tóxicos incluem a via, a dose, a frequência da exposição, dentre outros (Figura 04).

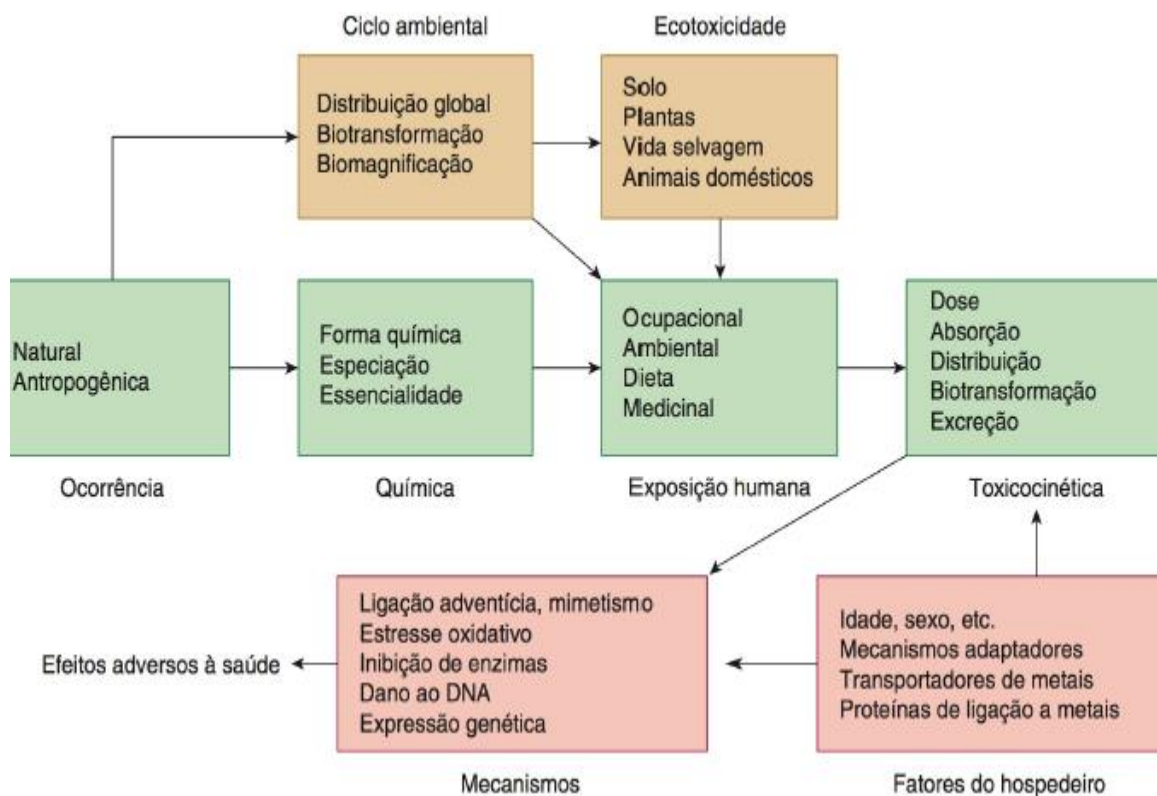


Figura 5. Visão geral da Toxicologia dos agentes químicos.

Fonte: KLAASSEN, 2012.

A exposição contínua a estes elementos químicos pode ocorrer diariamente, através do uso cosméticos contaminados, levando ao aumento da absorção local e sistêmica, especialmente de Cd, Cr, Hg, Ni e Pb, durante a ingestão de batons e demais maquiagens faciais, como a absorção percutânea (potencializada durante a transpiração de cremes) e nasolacrimar (como uso de sombras para olhos) (NNOROM; IGWE; OJI-NNOROM, 2005).

Os elementos potencialmente tóxicos, como Arsênio (As), Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e o Mercúrio (Hg), por exemplo, provaram ser uma grande ameaça à saúde humana, principalmente devido à sua capacidade de causar danos à membrana celular, ao Ácido Desoxirribonucleico (DNA) e, ainda, de prejudicar as funções das proteínas e a atividade enzimática, ligando-se a tióis livres ou outros grupos funcionais, catalisando a oxidação das cadeias laterais de aminoácidos, perturbando o dobramento de proteínas e/ou deslocando íons metálicos essenciais em enzimas (WITKOWSKA et al., 2021).

Os fatores relacionados à exposição incluem a dose, as vias, a duração e a frequência da exposição (ROBERT; WAALKES, 2012). De acordo com o *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* (CERCLA), há três principais elementos químicos de maior preocupação por seus efeitos toxicológicos, assim como por sua maior probabilidade de contato com os seres humanos, o Arsênio (As), Chumbo (Pb) e o Mercúrio (Hg) (CERCLA, 2011).

Os tipos de ingredientes, corantes ou conservantes utilizados em cosméticos, bem como a purificação inadequada da matéria-prima, contribuem para a presença destes elementos potencialmente tóxicos nos cosméticos, comercializados em todo o mundo (FISHER, 2015). Tapsoba et. al (2010) destacaram os benefícios oftálmicos da presença do chumbo nos produtos por sua ação antimicrobiana e estimulador de defesas imunológicas não específicas devido à sua capacidade de induzir a produção de óxido nítrico. Por outro lado, há evidências do potencial risco à saúde desses produtos cosméticos devido ao seu alto teor de outros elementos com potencial toxicidade aos seres humanos (NAVARRO-TAPIA et al. 2021). Estes elementos podem causar danos aos organismos vivos através da capacidade de mimetismo, ou substituindo os elementos essenciais, promovendo desequilíbrios em diversos sistemas fisiológicos. O mimetismo e a substituição do zinco, por exemplo, é um mecanismo de toxicidade para o cádmio, cobre e níquel (LIU; GOYER; WAALKES, 2012).

Outro mecanismo chave para Toxicologia de elementos potencialmente tóxicos inclui a capacidade de gerar stress oxidativo, pela produção de espécies reativas do oxigênio, com grau potencial para lesionar as moléculas de DNA e promover carcinogenicidade (LIU; GOYER; WAALKES, 2012). A Tabela 2 apresenta algumas considerações sobre os efeitos sobre o organismo de elementos potencialmente tóxicos, presentes em cosméticos.

Tabela 2. Efeitos sobre o organismo de alguns elementos potencialmente tóxicos, presentes em cosméticos.
Fonte: Autoria própria (2021)

Elemento	Efeitos sobre o organismo
As	Dependendo da dose, sua ingestão pode ser fatal para humanos. A maioria dos casos de intoxicação humana ocorre devido à exposição ao As inorgânico (NASCIMENTO; DENOBILE, 2016). A exposição aguda e crônica ao causa despolarização do miocárdio, arritmias e doença cardíaca isquêmica. A exposição crônica leva a doença vascular periférica. A pele é sensível a exposição crônica que leva a hiperqueratinização da pele (incluindo a formação de múltiplos calos) (BYRNS; PENNING, 2012).
Cd	Os principais efeitos tóxicos, em longo prazo, resultantes da exposição baixos níveis de cádmio são danos renais, doenças pulmonares obstrutivas, osteoporose doenças cardiovasculares. Chumbo e cádmio causam a perda de cálcio e metabolismo ósseo anormal, levando à osteomalácia, os efeitos tóxicos crônicos são claramente uma preoposição maior do que raras exposições agudas ao metal (LIU; GOYER; WAALKES, 2012).
Cr	O cromo ocorre em seu estado metálico ou em qualquer valência ente divalente e hexavalente. A exposição aguda pode levar a morte por lesão de múltiplos órgãos, particularmente os rins onde geram lesão tubular e glomerular. Após ser exposto a baixos doses por qualquer via o indivíduo se torna sensibilizados e desenvolvem dermatite alérgica por exposição cutânea, incluindo produtos contendo cromo metálico (BYRNS; PENNING, 2012).
Ni	Um dos efeitos adversos nocivos do níquel são as reações alérgicas que afetam principalmente a erupção cutânea no local da reação (PARDINI, 2020)
Pb	A intoxicação por Pb inorgânico (média de chumbo no sangue de $[BPb] \geq 80\mu\text{g dL}^{-1}$) em humanos produz ambliopia, cegueira, paralisia dos músculos do olho e redução da função visual. Alterações da retina foram correlacionadas aos níveis de Pb no sangue e ocorrem antes de manifestações do sistema nervoso central (SNC); a medida da função visual pode estar entre os sinais mais precoces de efeitos neurotóxicos do Pb inorgânico (FOX; BOYES, 2012). As vias de contaminação podem ser a inalação de fumos e poeiras (mais importante do ponto de vista ocupacional), absorção transdérmica ou ingestão (RUPPENTHAL, 2013). O excesso de Pb desloca o fosforo em várias reações fisiológicas e produz alterações nas estruturas de diversas enzimas. Os principais sintomas são queda de cabelos, dermatites, diarreia, fadiga, cefaleia, anorexia, estomatite, hipertensão, estrias brancas nas unhas e anemia (COSTA, 2012).

Desde junho de 2020, a Organização Mundial da Saúde (OMS) listou os dez compostos e elementos químicos de maior preocupação para saúde pública e, entre eles estão o As, Cd, Pb e Hg (OMS, 2020). Apesar da toxicidade desses elementos ser bem conhecida, suas diversas aplicações tecnológicas, médicas e agrícolas ainda representam uma enorme ameaça à saúde humana, pois justificam suas aplicações. Segundo Witkowska et al. (2021), o desenvolvimento industrial leva ao aumento dos níveis de metais tóxicos no solo, água e ar, constituindo uma ameaça direta e/ou indireta para a saúde humana. Os elementos potencialmente tóxicos presentes nos cosméticos podem ser retidos e agir diretamente na pele ou ser absorvidos pela pele para o sangue, acumular-se no organismo e exercer efeitos tóxicos em diversos órgãos. Alguns casos de efeitos tóxicos (principalmente dermatite alérgica de contato) e sistêmicos devido à exposição a metais presentes em cosméticos têm sido relatados (BOROWSKA; BRZÓSKA, 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

Para esse estudo foram selecionadas amostras para área dos olhos (sombra para olhos) em função maior possibilidade de absorção ocular, nasolacrimal e sistêmica pelo organismo. Empregou-se como critério para seleção das amostras, o contato (direto ou próximo) com mucosa ocular. Uma seleção aleatória do número de amostras, marcas e preços (acessível para diferentes classes sociais) foi proposta, sendo elegidas 06 (seis) marcas de sombra em “pó compacto” para olhos, na cor marrom, expostas ao consumo em estabelecimentos de bairros populares da cidade de Salvador, Bahia, Brasil, conforme composição estabelecida na Tabela 3.

A escolha pela coloração marrom deveu-se ao fato desta cor ser a mais utilizada pela população, devido ao fato de ser mais próxima da cor da pele da maioria dos indivíduos, uma vez que há uma predominância de tonalidades miscigenadas nos usuários em Salvador, Bahia, Brasil. A cor marrom geralmente está associada com terra e estabilidade. A cor marrom é considerada uma cor neutra (que possuem pouca reflexão da luz.), como também, uma cor composta e terciária obtida da mistura de duas ou mais cores primárias, como o amarelo, vermelho e preto (ESCOLA, 2022).

Quanto às origens, as amostras procederam da China (2º líder do mercado mundial de Higiene Pessoal, Perfumes e Cosméticos – HPPC) e do Brasil (4º líder do mercado mundial e 1º líder da América latina do mercado de HPPC), buscou-se amostras de preços variados, utilizadas por diversas camadas sociais da população soteropolitana. Para cada amostra, foi atribuída uma letra do alfabeto (A, B, C, D, E, e F) para preservar a identidade da marca e evitar algum risco de viés na interpretação dos resultados.

Quanto à composição das amostras, as mesmas foram variadas contendo compostos orgânicos e inorgânicos, sendo, muitas vezes, evidenciada a presença de óxidos metálicos nas informações dos rótulos.

Tabela 3. Composição das amostras (sombra para olhos) – pó compacto, de acordo com seus respectivos rótulos. Fonte: Autoria própria (2021)

Amostra	Origem	Composição
A	Brasil	Talco, parafina líquida, propilenoglicol, miristato de isopropil, estearato de zinco, metilparabeno, estearato de magnésio, palmitato de isopropil, propilparabeno, cocoato de butilnoglícol, BHT, BHA, cera de cadelilla, cera alba, ozokerita, óleo álcool, lactato de miristil, óleo de rícino, copernicia cerifera wax, óleo de lanolina, perfume, lanonone alfaisometil, benzil silicato, citronela, eugenol, geraniol, cinnamal hexil, isoeugenol, limoneno, linaloo, CI77891, CI77492, CI77499, CI77742, CI12490, CI77019, CI77000, CI14705
B	Brasil	Talco, estearato de zinco, parafina líquida, lanolina, metilparabeno, propilparabeno, perfume, pode conter: CI77256, CI77499, CI77492
C	Brasil	Mica, talco, octenilsuccinato de amido de alumínio, estearato de magnésio, hdvtrimetilol hexylactona cosspoilemro, parafina líquida, óleo mineral, colin, borossilicato de sódio, dimeticona, crosspolimero de ethihexilglicerina, loauoil lisina, calciummalium borosilato de sílica, tinoxide, CI 77491 (óxidos metálicos), CI77492 (óxidos metálicos), CI 77499 (Oxidos metálicos), CI 19140 (yellow 5 lakes), CI 15850 (RED 7 e RED 6), CI42090 (BLUE 1lake), CI 77891 (óxido de titaneo)
D	China	Talco, estearato de zinco, estearato de magnésio, parafina líquida, ciclopentasiloxane, estearado de octildodecil, triglicerídeo capricho/caprilico, propilparabeno, perfume, pode conter: CI77891, CI77019, CI77499, CI15850, CI77007, CI45430, CI77742, CI77400, CI77480, CI77491, CI74160, CI77266, CI77288, CI77000, CI77400
E	China	Óleo mineral, estearato de zinco, carbonato de cálcio, propilparabeno, metilparabeno, talco, mica, dióxido de titânio, parafina líquida, óleo de lanolina, perfume, pode conter: CI 77267, CI77510, CI19140, CI42090, CI77491, CI77492, CI15850, CI77288, CI77289, CI77007
F	China	Talco, mica, magnésio, myristate, sílica, kaolin, óleo mineral, óleo de coco, palmitato de etilexil, fenoxietanol, meticona, pode conter: CI 77942, CI 77499, CI77742, CI77891

CI77891: Dióxido de titânio; CI77492/CI77491/CI77499: Mistura de óxidos de ferro; CI77742: Pigmento - Difosfato de amônio manganês (3+); CI12490: Compostos organo-halogenados - CI77019: dióxido de titânio (TiO₂); CI77000: pó de alumínio. BHA: 2,3-terc-butil-4-hidroxianisol. BHT: 2,6-diterc-butil-p-cresol

4.2 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados nos procedimentos analíticos foram ácidos nítricos 69% ($m\ m^{-1}$), peróxido de hidrogênio 30% ($v\ v^{-1}$), ambos da Merck® e Triton X-100 ($v\ v^{-1}$) da marca Sigma-Aldrich®. Todos esses reagentes foram de grau analítico e foram utilizados nos procedimentos experimentais juntamente com água ultrapura com resistividade específica de $18,2\ M\Omega\cdot cm^{-1}$, fornecido por um sistema de purificação PURIST Pro® (Allcrom).

Foram preparadas soluções de trabalho multielementares para microelementos (com concentração até $20\ mg\ L^{-1}$), a partir de soluções monoelementares contendo $1.000\ mg\ L^{-1}$ de Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V e Zn (SpecSol®, Brasil). Para a avaliação do carbono residual na amostra digerida foi preparada uma solução de referência de $20.000\ mg\ L^{-1}$ em carbono a partir de ácido cítrico (J. T. Baker®, México). Os tubos de polipropileno, as vidrarias e os materiais diversos foram descontaminados em banho de ácido nítrico 10% $v\ v^{-1}$, por um período de 24 horas.

4.3 Instrumentação

4.3.1 Especificações do sistema de digestão com bloco digestor

Nos procedimentos em que se utilizou o aquecimento condutivo, foi empregado um sistema com bloco digestor (Tecnal®, Brasil), modelo TE-040/25 com um microprocessador digital para o controle de temperatura e uma galeria em alumínio com capacidade para 21 tubos em politetrafluoroetileno (PTFE) de 10 mL e dimensões de 25 x 250 mm.

4.3.2 Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Após a digestão ácida, as amostras foram avolumadas para 15 mL com água ultrapura e analisadas, empregando o espectrômetro de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP OES), da Varian Vista PRO (Mulgrave,

Austrália), com configuração axial, para detectar e quantificar, simultaneamente, os microelementos. A Tabela 4 apresenta os parâmetros instrumentais e condições operacionais do ICP OES.

Tabela 4. Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração axial.

PARÂMETRO INSTRUMENTAL		CONDIÇÃO OPERACIONAL	
Rádio-frequência do gerador (MHz)		40	
Detector sólido CCD		(167-785 nm)	
Sistema óptico – Policromador		Grade de difração <i>Echelle</i> e prisma de dispersão de CaF ₂	
Nebulizador		<i>Seaspray</i>	
Potência de medida (W)		1300	
Tempo de integração do sinal (s)		3s	
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)		15	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)		1,0	
Vazão gás de nebulização (L min ⁻¹)		0,80	
Vazão de bombeamento da amostra (mL min ⁻¹)		1,0	
LINHAS DE EMISSÃO (nm)			
Al	396.153	Mo	203.845
As	188.979	Ni	231.604
Ba	233.527	Pb	217.000
C	193.030	Sb	231.146
Cd	226.502	Se	196.026
Co	230.786	Sr	407.771
Cr	206.158	Ti	337.279
Cu	324.752	V	309.310
Mn	259.372	Zn	206.200

4.4 Procedimento de decomposição das amostras e análise multielementar

4.4.1 Etapa preliminar e condição ideal

Visando avaliar, previamente a digestão de 0,6 g da amostra F (devido a maior massa disponível) utilizou-se 7,0 mL of HNO₃ 65% (v v⁻¹) + 1 mL de H₂O₂ 30% (v v⁻¹) em bloco digestor por 1 hora. Após o processo de decomposição das amostras, algumas unidades permaneceram com resíduos (pigmentos aderidos a parede dos tubos – Figura 6), sendo necessária a limpeza sob aquecimento. Foi utilizado ácido nítrico concentrado para aquecer a 200°C pelo período de uma hora. Após resfriamento todas a unidades foram inseridas em banho de ácido nítrico 10% v v⁻¹ por 24 horas.

Figura 6. Presença de resíduos no tubo indicando necessidade de mais de uma etapa de limpeza (condição não ideal).



Fonte: Autoria própria, 2021

Em seguida, as amostras foram submetidas à digestão ácida baseada no método de abertura de amostras sugerido por Nnoron et al. (2005), com adaptações e, foi utilizada uma solução de Triton X-100 (Sigma-Aldrich) a 25% (v v⁻¹), conforme sugerido por Batista et al. (2015), considerando a presença de compostos de características lipídicas, nas amostras.

Estudos prévios para avaliar as condições experimentais (Tabela 5) de forma univariada, por digestão ácida em bloco digestor foram realizados com 0,25 g da amostra F, escolhida para teste em função da maior massa disponível. Foram testadas diversas condições de preparo, variando a temperatura de aquecimento, seguindo o modelo de rampa, iniciando em 75°C, 150°C e 200°C completando o tempo total de aquecimento em bloco fechado 120 minutos, as proporções e a combinação dos reagentes. Sendo selecionada a condição 08 para prosseguimento dos testes.

Tabela 5. Condições experimentais testadas para abertura da amostra

Condições	HNO ₃ (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	H ₂ O (mL)	Triton X-100 25% (mL)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
01	5	1	2	-	120	180°C
02	6	1	1	-	120	180°C
03	5	2	1	-	120	180°C
04	4	3	-	1	120	200°C
05	5	2	-	1	120	200°C
06	5	2	-	1	120	180°C
07	4	3	-	1	120	180°C
08	6	2	1	1	120	200°C
09	5	3	1	1	120	200°C
10	6	3	1	-	120	200°C

Foi usada uma massa de 0,250 g de amostra, pesada em balança analítica (Bel Engineer, balança analítica M - 0,0001g). Em seguida, foram adicionados 6,0 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado (69%, Merck®; 14 mol L⁻¹) + 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (Merck®) + 1,0 mL de água ultrapura + 1,0 mL de Triton X-100 a 25% (v v⁻¹) (Sigma-Aldrich). Os experimentos foram realizados em triplicata, com seus respectivos ensaios em branco (Figura 7).

Figura 7. Digestão das amostras em bloco digestor e seus respectivos brancos nas condições (condição 8) ideais encontradas.



Fonte: Autoria própria, 2021

A digestão foi realizada em bloco digestor fechado (Tecnal®, Brasil), utilizando tubos de Politetrafluoroetileno (PTFE) - Teflon®, com capacidade para 10 mL. Posteriormente, o sistema foi submetido ao aquecimento gradual, com início até 75° C por 5 minutos até 150 °C por mais 5 minutos e, permanecendo em 200 °C até completar o tempo total de 2 horas de aquecimento.

A solução digerida, após resfriamento, foi transferida para um tubo de polipropileno (Falcon) de 50 mL e, em seguida, 5 mL desta solução foram diluídos com água ultrapura até completar 15 mL. Em seguida, foi filtrada (papel filtro Whitman) e diluída 1:1 para leitura no ICP OES, para determinação da composição multielementar, examinando a presença de Zn, Pb, As, Cu, Fe, Ni, Cd, Cr, Al, Mn e Co. A preparação do branco seguiu o mesmo processo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. O procedimento está esquematizado na Figura 8.

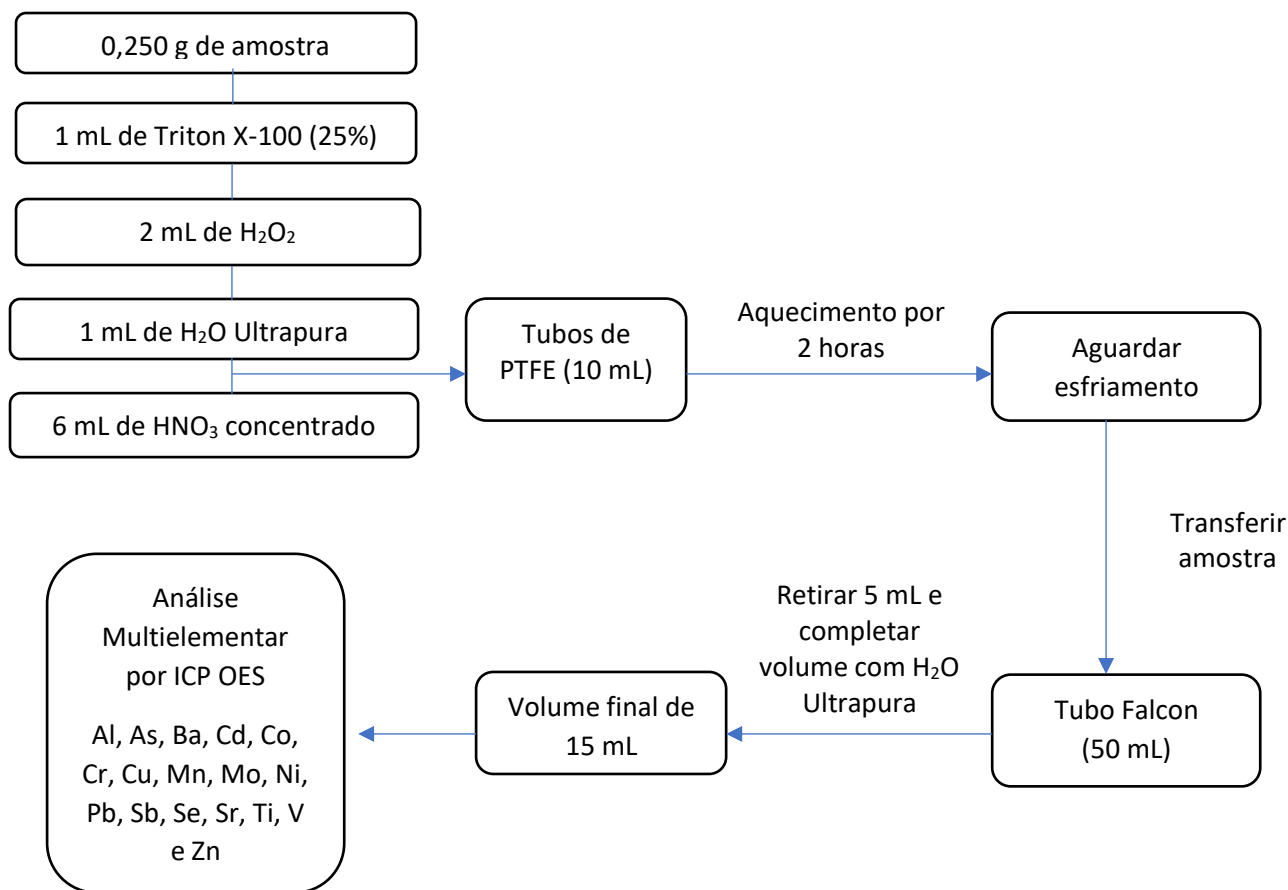


Figura 8. Fluxograma da análise para determinação multielementar por ICP OES

4.5. Determinação da acidez residual e do teor de carbono orgânico dissolvido (COD)

A eficiência da digestão foi avaliada pela determinação do teor de carbono orgânico dissolvido digerido (COD) por ICP OES a 193,027 nm e pela acidez residual dos digeridos. Para determinar o COD por ICP OES as soluções padrão para as curvas de calibração do carbono residual foram preparadas com ácido cítrico (GOUVEIA et al., 2001).

Foram realizadas titulações ácido-base dos digeridos para determinar a acidez final das amostras. A titulação foi realizada com uma solução padrão de hidróxido de sódio ($0,09985 \text{ mol L}^{-1}$) e fenolftaleína (1,0 % m v⁻¹ em etanol).

4.6 Parâmetros de validação analítica

Os principais parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos são: linearidade, limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), precisão e exatidão. A validação analítica é o sistema de qualidade que diz respeito à organização e às condições sob as quais os estudos em laboratório e em campo são planejados, realizados, monitorados, registrados, relatados e arquivados (MARTINS, 2016). Para os procedimentos validação analítica deste estudo, seguiu-se a resolução RDC Nº 166, de 24 de julho de 2017, publicada pela ANVISA, que dispõe sobre a validação de métodos analíticos.

4.6.1 Linearidade

A linearidade foi determinada pelos coeficientes de correlação das curvas analíticas geradas (triplicado) das soluções de trabalho.

4.6.2 Precisão

De acordo com a RDC Nº 166 de 2017, a precisão deve avaliar a proximidade entre os resultados obtidos por meio de ensaios, com amostras preparadas conforme descrito no método analítico a ser validado. A precisão deve ser demonstrada pela dispersão dos resultados, calculando-se o desvio padrão relativo (DPR) da série de medições, conforme a fórmula:

$DPR = (DP/CMD) \times 100$, em que DP é o desvio padrão e CMD, a concentração média determinada.

A precisão das análises por ICP OES são consideradas suficientes para análises elementares em níveis traço. Mesmo na presença de interferências, modernas técnicas de compensação de sinal são utilizadas para realizar análises com notável precisão (geralmente menor de 20 %).

4.6.3 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada a partir do percentual de recuperação, representado pelas médias de recuperação dos analitos adicionados (solução padrão de Al, Co, Mn e Ti) às amostras de sombra para olhos, empregando a triplicata para concentração em 3 níveis de concentração: Nível 1 (baixo – 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$), Nível 2 (médio – 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Nível 3 (alto – 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$).

4.6.4 Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ)

O limite de detecção (LOD) é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra que um procedimento analítico específico pode detectar com segurança. Sendo também, definido como a concentração mínima na qual uma substância pode ser medida e declarada, a um determinado grau de confiança, de que a concentração do analito é maior que zero (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). O LOD deve ser demonstrado pela obtenção da menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2017).

O limite de quantificação (LOQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas, a um nível de confiança de 95 %. O valor de LOQ deve ser o primeiro ponto da curva de calibração, teoricamente (SILVA *et al.*, 2002). A RDC Nº 166, de 2017 também descreve o LOQ é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2017).

No cálculo de LOD e LOQ, ao se utilizar ICP OES, deve-se considerar a concentração equivalente a radiação de fundo (BEC), definida como a concentração do analito que produz um sinal equivalente à intensidade de emissão de fundo para a linha medida, calculado a partir da razão sinal ruído (SBR), pois permite avaliar qualquer alteração nas condições operacionais

(SCHIAVO *et al.*, 2005). O BEC, o LOD e LOQ são calculados usando conforme as equações a seguir:

$$\text{BEC} = C_{\text{padrão}} / \text{SBR};$$
$$\text{SBR} = (I_{\text{padrão}} - I_{\text{branco}}) / I_{\text{branco}}.$$

onde, $I_{\text{padrão}}$ e I_{branco} são as intensidades de emissão para o elemento de referência e soluções do branco, respectivamente, no comprimento de onda selecionado; $C_{\text{padrão}}$ é a concentração do elemento de referência na solução. Daí:

$$\text{LOD} = (3 \times \text{BEC} \times \text{RSD}_{\text{branco}}) / 100;$$
$$\text{LOQ} = (10 \times \text{BEC} \times \text{RSD}_{\text{branco}}) / 100.$$

onde, RSD é o desvio padrão relativo para 10 medições da intensidade de emissão da solução do branco no comprimento de onda selecionado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação das condições ótimas de digestão das amostras

Conforme análise visual dos digeridos obtidos (Figura 9), uma solução límpida, com alguns resíduos de coloração esbranquiçada (provavelmente silicatos – Figura 9A), indicou a possível digestão total dos pigmentos e demais componentes das amostras. Outro ponto avaliado foi a ausência de resíduos nas paredes internas do tubo, sendo fator positivo para escolha daquela condição ideal (Condição 8 – Tabela 5, ver página 36). O Triton X-100, um agente tensoativo, foi adicionado aos tubos e melhorou a eficiência da digestão ácida de amostras hidrofóbicas gordurosas, dispersando a amostra por todo o meio ácido. Ao reduzir a tensão superficial entre a amostra e o líquido (meio reacional), favoreceu maior contato entre o ácido nítrico com a amostra (MAHARAJ, 2021).

Conforme a Figura 9, as amostras foram digeridas com 6 mL de HNO_3 + 2 mL de H_2O_2 + 1 mL de Triton X-100 (25%) + 1 mL de água ultrapura e, houve um resultado final satisfatório, visualmente.

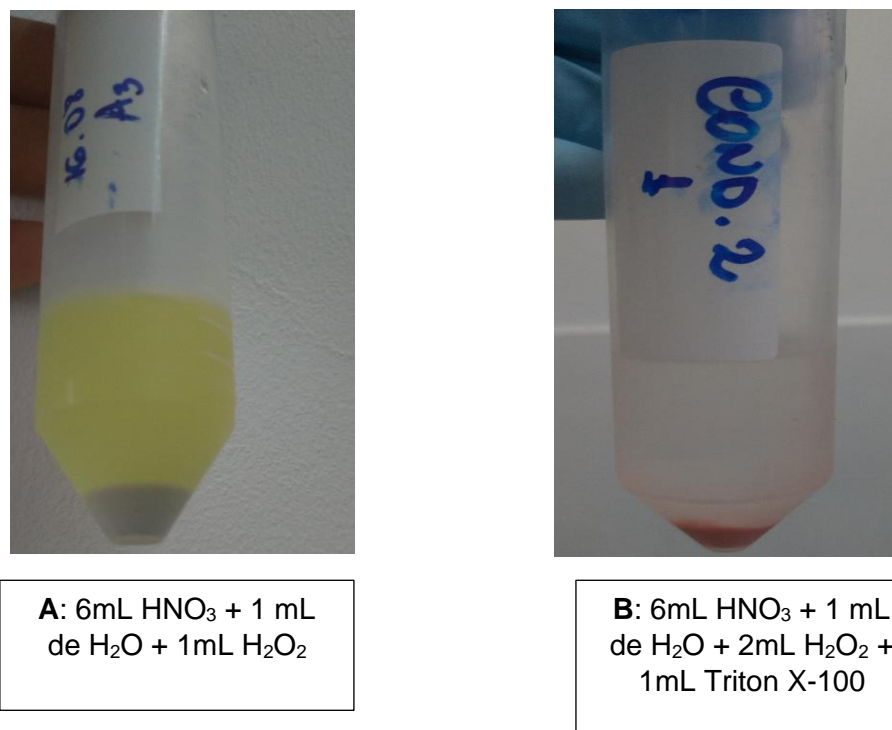


Figura 9. Análise visual dos digeridos obtidos de amostras de sombra para olhos

5.2 Validação Analítica

Os parâmetros para validação de métodos têm sido definidos em diferentes grupos de trabalho de organizações nacionais ou internacionais e, de acordo RDC N° 166/2017 da ANVISA, a validação deve demonstrar que o método analítico produz resultados confiáveis e é adequado à finalidade a que se destina, de forma documentada e mediante critérios objetivos, estabelecendo como parâmetros os dados de precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação.

A validação do método proposto para digestão ácida de amostras de sombra para olhos foi efetuada mediante a análise da linearidade, precisão, teste de adição e recuperação, bem como a determinação de LOD e LOQ. Os resultados mostraram-se satisfatórios, indicando que o método desenvolvido pode ser empregado para determinação e quantificação de elementos traços (essenciais e potencialmente tóxicos) em amostras de sombras para olhos.

5.2.1 Linearidade, Precisão e Exatidão

A linearidade foi avaliada por regressão linear e, uma boa linearidade foi obtida para todos os analitos, a partir das suas curvas analíticas em linhas espectrais específicas, observadas a partir dos coeficientes de correlação (R^2), na faixa de 0,9989-0,9998.

Na precisão, foram avaliados os valores de RSD e os mesmos se mostraram inferiores a 15 %, indicando que o método apresenta a boa reprodutibilidade.

A exatidão do método foi avaliada a partir do percentual de recuperação, representado pelas médias de recuperação dos analitos adicionados (solução padrão de Al, Co, Mn e Ti) às amostras de sombra para olhos. Foram obtidos percentuais de recuperação satisfatórios (> 80%) para os analitos estudados: Al (93,6 – 102,1 %); Co (94,5 – 97,9 %); Mn (94,7 – 100,2 %) e Ti (84,3 – 91,2 %).

5.2.2 Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)

O LOD deve ser demonstrado pela obtenção da menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado; porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas (BRASIL, 2017). A RDC Nº 166/2017 também descreve que o LOQ é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada, com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Os valores de LOD e LOQ obtidos para os analitos determinados pelo ICP OES (Tabela 6) são comparáveis aos descritos na literatura.

Tabela 6. Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), em $\mu\text{g g}^{-1}$, para os elementos determinados por ICP OES.

Elementos	LOD	LOQ	Elementos	LOD	LOQ
Al	16,97	56,57	Ni	1,27	4,23
As	0,21	0,70	Pb	0,65	2,16
Ba	0,04	0,12	Sb	0,24	0,82
Cd	0,07	0,22	Se	2,37	7,90
Co	0,05	0,15	Sr	0,20	0,68
Cr	6,15	20,52	Ti	0,57	1,90
Cu	0,14	0,48	V	0,25	0,85
Mn	0,33	1,11	Zn	3,25	10,85
Mo	0,35	1,17			

5.2.3 Determinação da acidez residual e do teor de carbono orgânico dissolvido

A eficiência do processo de digestão realizado no bloco digestor foi avaliada através da determinação do teor de carbono orgânico dissolvido (COD) e da acidez residual. O teor de COD digerido corresponde à fração do carbono original remanescente após a decomposição da amostra. O COD foi determinado com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de digestão empregado neste estudo, em função da composição complexa das amostras associado ao uso do Triton X-100 (GUIDA, 2016). Sua quantificação apresenta importância analítica, pois o teor desse analito pode ser utilizado como parâmetro da eficiência da digestão na etapa do preparo da amostra (SILVA; NOGUEIRA, 2018; KRUG, 2019).

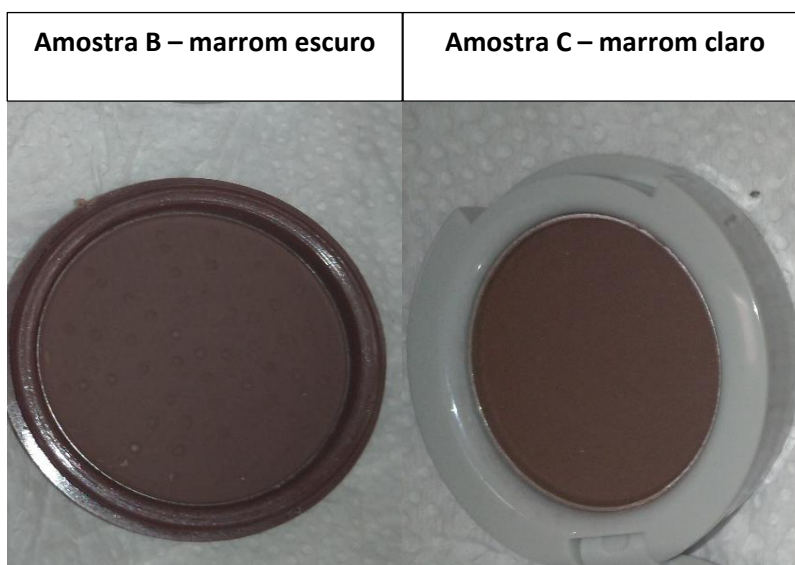
De acordo com Santos Júnior et al. (2017), a eficiência da digestão da amostra para a determinação de microelementos por técnicas analíticas como o ICP OES, é um passo crítico, que afeta os resultados para determinações multielementares. Neste estudo, a eficiência da digestão foi avaliada a partir do teor de carbono residual (< 25%); pela determinação da acidez residual das digestões (< 2,5 mol L⁻¹); pela precisão (RSD <20%) e, através da exatidão (>

80% de recuperação de Al, Co, Mn e Ti, após adição de concentrações dos analitos).

5.3 Aplicação do procedimento em amostras de sombras para olhos

O método proposto foi validado e, então, aplicado nas 06 (seis) amostras de sombras para olhos, de tonalidade marrom selecionadas para análise (Figura 10). A definição da cor marrom (em diferentes tonalidades) ocorreu devido ao fato de ser mais próxima da cor da pele da maioria dos indivíduos, uma vez que há uma predominância de tonalidades miscigenadas nos usuários de sombra para olhos na cidade de Salvador, Bahia, Brasil. O conjunto de amostras compreendeu diversas marcas e valores, sendo então classificadas pelos seguintes códigos: A, B, C, D, E, F. O preço de custo variou entre R\$ 5,00 e R\$ 30,00, permitindo investigar a qualidade de produtos usados por indivíduos de diferentes classes sociais.

Figura 10. Tonalidades de cor marrom (claro e escuro) nas amostras de sombras para olhos analisadas

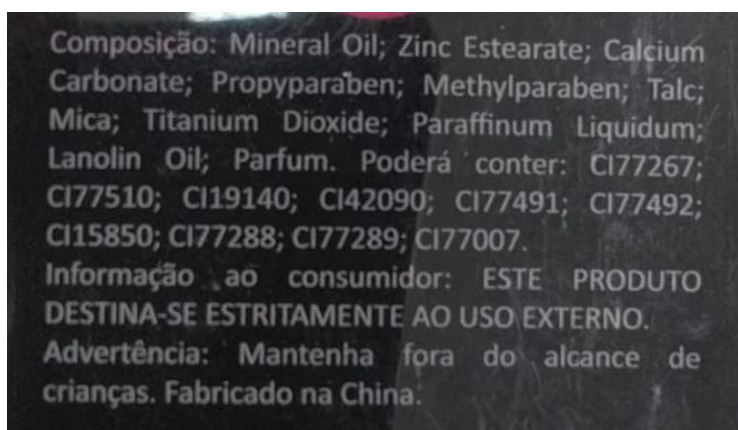


Fonte: Autoria própria, 2021

As amostras foram analisadas, em relação à composição multielementar, por ICP OES, a partir do teor total de elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos – Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V e Zn. Levando em consideração que cada produto apenas descreveu seus ingredientes (sem citar quantidades) nos rótulos (exemplos na Tabela 3 e Figura 11) e, alguns destes, apenas descreveram os códigos (como ocorre para os pigmentos metálicos), mas não especificam qual é a sua dosagem permitida e a adotada, a presença de elementos químicos pode ser oriundo da própria composição dos produtos ou de uma possível contaminação.

Na tentativa de encontrar algum elemento metálico que pudesse ser descrito, foi realizado um levantamento de toda a composição dos produtos. Entretanto, o entendimento e interpretação dos dados obtidos foram ampliados em função de se consultar a literatura em outros idiomas (espanhol e inglês), códigos dos pigmentos e os aspectos das embalagens, pois apenas a leitura dos rótulos foi insuficiente, o que dificulta a compreensão dos consumidores e pesquisadores.

Figura 11. Descrição da composição de rótulo sem discriminação das quantidades ou descrição dos códigos.



Fonte: Amostra de sombra para olhos analisada, 2021

A partir da técnica de Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi possível quantificar a composição multielementar das amostras de sombra para olhos analisadas. A partir dos dados obtidos, foram quantificados 13 diferentes elementos químicos: Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, V e Zn. Os elementos As, Co, Mo e Se apresentaram-se abaixo do LOQ do método.

Dentre os elementos metálicos quantificados foi possível detectar Pb, Cd e Cr, que são considerados elementos com elevado grau de toxicidade (NNOROM, 2005). Também, foram encontrados elementos químicos que podem causar múltiplos efeitos deletérios na saúde como o Ni; Cu e Zn que, apesar de serem elementos essenciais, podem apresentar toxicidade devido a concentrações elevadas e capacidade de acumulação (KLAASSEN et al., 2012). Os valores de concentrações dos microelementos variaram de acordo com as amostras, como descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Concentração (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de microelementos nas amostras de sombras para olhos (origens brasileira e chinesa) por ICP OES, após decomposição (média \pm sd, n=3, *nd: não determinado).

Elementos	Amostras					
	A (Brasil)	B (Brasil)	C (Brasil)	D (China)	E (China)	F (China)
Al	1080 \pm 24	7415 \pm 162	852 \pm 18	7158 \pm 249	9241 \pm 253	21867 \pm 322
As	< 0,70	< 0,70	< 0,70	< 0,70	< 0,70	< 0,70
Ba	5,81 \pm 0,39	nd*	3,47 \pm 0,34	83,45 \pm 3,53	104 \pm 4	54,12 \pm 3,31
Cd	5,36 \pm 0,50	6,93 \pm 0,17	3,03 \pm 0,03	1,69 \pm 0,10	2,47 \pm 0,08	2,06 \pm 0,19
Co	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Cr	66,59 \pm 2,65	24,42 \pm 1,74	2,41 \pm 0,20	11,48 \pm 0,80	14,23 \pm 0,45	8,97 \pm 0,51
Cu	14,50 \pm 0,04	8,72 \pm 0,56	< 0,48	< 0,48	< 0,48	< 0,48
Mn	904 \pm 71	1189 \pm 79	461 \pm 2	92,21 \pm 5,63	116 \pm 1	367 \pm 14
Mo	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33	< 0,33
Ni	29,35 \pm 2,35	40,66 \pm 2,37	3,81 \pm 0,24	3,12 \pm 0,27	7,14 \pm 0,20	4,87 \pm 0,05
Pb	1,76 \pm 0,03	2,95 \pm 0,06	< 0,65	5,06 \pm 0,69	3,73 \pm 0,18	4,16 \pm 0,14
Sb	9,79 \pm 0,91	5,02 \pm 0,14	1,10 \pm 0,08	1,78 \pm 0,12	7,73 \pm 0,46	10,45 \pm 0,33
Se	< 7,90	< 7,90	< 7,90	< 7,90	< 7,90	< 7,90
Sr	0,76 \pm 0,02	46,01 \pm 2,52	0,80 \pm 0,04	9,21 \pm 0,42	37,10 \pm 1,22	12,28 \pm 0,16
Ti	298 \pm 16	95,53 \pm 9,67	162 \pm 1	31,75 \pm 1,47	150 \pm 1	441 \pm 6
V	1,09 \pm 0,02	< 0,25	1,72 \pm 0,12	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Zn	2600 \pm 116	1757 \pm 126	24,91 \pm 1,99	27,24 \pm 2,97	138 \pm 3	49,54 \pm 2,26

A partir dos resultados obtidos, verificou-se heterogeneidade nas concentrações da maioria dos elementos, com ampla faixa de variações nos teores (em $\mu\text{g g}^{-1}$) de Al (852 – 21.867), Cr (2,41 – 66,59), Cu (<0,48 – 14,50), Mn (92,21 – 1.189), Ni (3,12 – 40,66) e Zn (24,91 – 2.600). Tais diferenças podem indicar contaminações dos produtos ou a ausência de padronização na fabricação dos produtos, remetendo a necessidade de legislações brasileiras e internacionais, que possam orientar as “Boas Práticas de Fabricação” e mitigar o risco de exposição a estes agentes químicos.

A presença de elementos potencialmente tóxicos em cosméticos, para uso nos olhos ou em regiões próximas a estes, se torna um problema de Saúde Pública, pois a via ocular, apesar de não proporcionar um elevado grau de absorção de xenobióticos, pode favorecer a absorção via nasolacrimonial e tornar tais elementos bioacessíveis para absorção sistêmica. A anatomia lacrimal (Figura 12) é fundamental nesse processo e pode contribuir para a absorção local e sistêmica de substâncias químicas. O primeiro sítio de ação é o filme lacrimal, uma estrutura de três camadas, com propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas. A camada fina, mais externa, forma uma superfície de características lipídicas, cuja função, é proteger a camada aquosa espessa, subjacente produzida pelas glândulas lacrimais. A última camada é mucoide, que atua como uma camada intermediária entre as camadas hidrofílica e hidrofóbica (AWWAD et al., 2017).

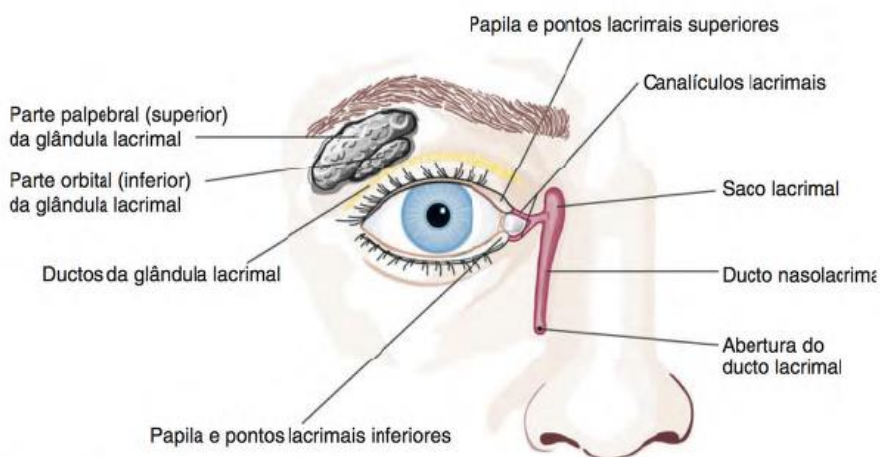


Figura 12. Anatomia do sistema lacrimal.
Fonte: BRUNTON; HILAL-DANDAN; KNOLLMANN, 2019

Alguns fatores podem afetar o alcance e a absorção de substâncias químicas a sítios de ação ocular, tais como: propriedades físico-químicas da substância, concentração, tempo, frequência de exposição, bem como seus movimentos pelas barreiras e pelos compartimentos oculares. A córnea, a conjuntiva e as pálpebras são expostas com frequência aos mais diversos produtos químicos, gases e partículas de forma intencional ou não. A córnea humana possui distintas camadas, as quais os xenobióticos precisam ultrapassar para alcançar a câmara anterior. A primeira possui baixa permeabilidade e, apenas, os compostos lipossolúveis são capazes de passar através dela. O estroma corneano compõe 90% da espessura da córnea, sendo composto por água, colágeno e glicosaminoglicanos, os quais permitem que as estruturas hidrofílicas se dissolvam facilmente nesta camada espessa. Uma maior absorção sistêmica ocorre pelo contato com a conjuntiva vascularizada. Os dois sistemas vasculares do olho são: (1) a vascularização sanguínea da úvea, que inclui os leitos vasculares da íris, o corpo ciliar e coroide e, (2) vascularização retiniana. A córnea avascular é considerada uma barreira externa para as estruturas internas (FOX; BOYES, 2012).

A Tabela 08 apresenta os valores médios comparativos, encontrados neste estudo e na literatura científica (em $\mu\text{g g}^{-1}$), para constituintes inorgânicos em amostras de sombras para olhos utilizadas em diversos países e, quantificados por diversas técnicas espectroanalíticas. Não foram encontrados dados na literatura de estudos desenvolvidos no Brasil, o que torna este estudo inovador e representativo, com impactos científicos, socioeconômicos, ambientais e tecnológicos em nível local, regional, nacional e mundial. Ademais, observa-se que o presente estudo se propôs avaliar a presença de 17 elementos químicos, a partir de uma análise multielementar por ICP OES, abrangendo diversos elementos essenciais e potencialmente tóxicos ao organismo humano, em diferentes amostras de sombras para olhos.

Tabela 8. Valores médios comparativos, encontrados neste estudo e na literatura científica (em $\mu\text{g g}^{-1}$), para constituintes inorgânicos em amostras de sombras para olhos por técnicas espectroanalíticas.

	Técnica Analítica	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Ti	V	Zn
Presente estudo (Bahia, Brasil)	ICP OES	7.935,5 ± 5.079	< 0,70	50,17 $\pm 36,42$	3,59 $\pm 1,70$	< 0,15	21,35 $\pm 16,10$	11,61 [#] $\pm 2,89$	521,5 $\pm 349,98$	< 0,33	14,83 $\pm 13,45$	3,53 $\pm 0,94$	5,98 $\pm 3,34$	< 7,90	17,69 $\pm 15,91$	196,38 $\pm 115,41$	1,14 [#] $\pm 0,32$	766,12 $\pm 941,59$
Bruzzoniti et al. (2017) (Turim, Itália)	ICP OES	nd	nd	nd	nd	8,4 \pm 1,4	2.597 ± 42	nd	nd	nd	20,8 \pm 2,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Lim et al. (2018) (Seoul, Korea)	ICP-MS	68.29 $\pm 43,09$	0,03 \pm 0,04	nd	0,09 $\pm 0,33$	1,70 $\pm 2,81$	2,67 $\pm 2,54$	0,30 $\pm 0,59$	208,97 \pm 330,41	nd	2,87 $\pm 2,77$	4,98 \pm 2,94	0,000 $\pm 0,001$	nd	nd	0,09 \pm 0,09	nd	15,62 \pm 46,45
Nourmoradi et al. (2013) (Isfahan, Irã)	GF AAS	nd	nd	nd	34,55 $\pm 13,45$	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,76 $\pm 2,02$	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Volpe et al. (2012) (China, Itália e Estados Unidos da América)	F AAS e ICP-MS	nd	nd	nd	0,013 [*] $\pm 0,01$	0,0014 [*] $\pm 0,001$	0,022 [*] $\pm 0,002$	nd	nd	nd	4,15 [*] $\pm 0,06$	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
					0,0032 ^{**} $\pm 0,001$	0,0028 ^{**} $\pm 0,002$	0,022 ^{**} $\pm 0,002$				4,12 ^{**} $\pm 0,05$							

nd: não determinado; #: valor médio de 2 amostras; *: valores para sombras marrons brilhante; **: valores para sombras marrons não brilhante

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 7 e 8, observa-se que Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn são os elementos químicos mais estudados na literatura. O alumínio, um elemento potencialmente tóxico esteve presente em todas as amostras de sombra para olhos, nas maiores concentrações. A exposição humana ao alumínio é praticamente inevitável, pois este elemento é abundantemente encontrado na natureza, em várias formas iônicas, sendo o cátion metálico livre do alumínio Al^{3+} , a mais tóxica. É altamente reativo biologicamente e, embora os efeitos do alumínio sobre a saúde humana não estejam totalmente definidos, a absorção de alumínio pode resultar em efeitos neurotóxicos, além da capacidade de produzir estresse oxidativo e de interromper as funções mitocondriais (EXLEY, 2019). LIM et al. (2018) determinou alguns elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn) em sombras, gloss, *lip balm*, batons, base facial, loção corporal, removedor de maquiagem e loções corporais usadas pela população coreana por Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Lim et al. (2018) determinaram elementos potencialmente tóxicos (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn) em sombras, gloss, *lip balm*, batons, base facial, loção corporal, removedor de maquiagem e loções corporais usadas na Coreia por Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Estes autores, também avaliaram o risco de câncer e sensibilização dérmica destes elementos nos cosméticos estudados. O teor médio de Al presentes em 15 amostras de sombras para olhos coreanas foi de $68.29 \pm 43.09 \mu\text{g g}^{-1}$, bastante inferior (cerca 14 vezes) aos resultados obtidos neste estudo para as amostras de sombras para olhos brasileiras e chinesas. Portanto, os indivíduos que utilizam estes produtos comercializados em Salvador, Bahia, Brasil estão expostos a elevados níveis de Al, o que amplia os riscos potenciais de absorção deste metal e efeitos indesejáveis ao organismo.

Ao se buscar informações sobre teores de bário e estrôncio em cosméticos, não foram encontrados dados na literatura, sendo os mesmos quantificados, apenas, neste presente estudo. Bário e estrôncio são elementos abundantes na crosta terrestre (265 a 835 e 32 a 200 mg Kg^{-1} , respectivamente) que podem se acumular e danificar os ossos e dentes e,

ainda, causar danos à pele (GENIUS; BOUCHARD, 2012). As amostras analisadas apresentaram teores variáveis de Ba (3,47 a 104 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Sr (0,76 a 46,01 $\mu\text{g g}^{-1}$). Destaca-se que, pela legislação brasileira, estes produtos deviam informar em seus rótulos os dizeres: “Contém cloreto/acetato de estrôncio”; “Não é recomendado o uso em crianças”; e, ainda, para casos de conter peróxido de estrôncio “Evitar contato com os olhos” (BRASIL, 2012). As formulações analisadas não continham informações sobre as substâncias constituintes ou mesmo alertas ao consumidor.

O Cd tem sido usado como corante em cosméticos, entretanto, pode desencadear sérios riscos à saúde humana, como cálculos renais, pneumonite e perda de densidade óssea (TCHOUNWOU et al., 2012). Os resultados deste estudo mostraram que todas as amostras testadas continham Cd, em concentrações superiores àquelas informadas por Lim et al. (2018) e Volpe et al. (2012), que determinaram este elemento em sombras para olhos em Seoul (Korea) e na China, Itália e Estados Unidos da América, respectivamente. Por outro lado, a concentração média obtida para este elemento foi bastante inferior (cerca de 10 vezes menor) àquela informada por Nourmoradi et al. (2013), que determinou Cd ($34,55 \pm 13,45 \mu\text{g g}^{-1}$) em amostras de sombras para olhos no Irã, empregando GF AAS.

A exposição a cosméticos contendo quantidades significativas de Cr pode aumentar o risco de desenvolver vermelhidão da pele, inchaço, alergia e úlcera (BYRNS; PENNING, 2012). Os resultados deste estudo demonstraram níveis deste elemento entre 2,41 a 66,59 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estes valores foram muito inferiores aos reportados por Bruzzoniti et al. (2017), que detectaram níveis médios de $2.597 \pm 42 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr, em sombras para olhos usadas em Turim (Itália) empregando ICP OES. Por outro lado, os resultados obtidos neste presente estudo foram superiores aos informados por Lim et al. (2018), ao analisarem amostras de sombras para olhos comercializadas em Seoul (Korea) por ICP-MS e Volpe et al. (2012), que determinaram este elemento em sombras para olhos originárias da China por F AAS e ICP-MS.

O Cu, um elemento essencial, foi analisado considerando que não apenas os elementos com potencial tóxicos são capazes provocar danos à

saúde. A exposição crônica e contínua ao cobre pode resultar em danos no fígado e nos rins, anemia e toxicidade imunológica. A descoloração do cabelo para o tom verde também é um efeito bem conhecido da exposição excessiva ao cobre (GAETKE; CHOW-JOHNSON; CHOW, 2014). Neste estudo, apenas 2 amostras (A e B) apresentaram teores quantificáveis para este elemento, na faixa de 8,72 a 14,50 $\mu\text{g g}^{-1}$. Verifica-se, a partir da Tabela 8, que os valores obtidos por Lim et al. (2018), para Cu em amostras de sombras para olhos oriundas de Seoul (Korea) também se mostraram próximos ou abaixo do LOQ.

Os valores obtidos para o elemento químico Mn variaram de 116 a 1189 $\mu\text{g g}^{-1}$, para as mostras analisadas, neste estudo. Tais valores foram superiores aos encontrados por Lim et al. (2018), para Cu em amostras de sombras para olhos oriundas de Seoul (Korea). O mecanismo de toxicidade do Mn é desconhecido, porém, sabe-se que o Sistema Nervoso Central é principal órgão alvo e, casos de exposição crônica a este elemento pode desencadear a doença de Parkinson, denominado parksoismo mangânico (OISON, 2014).

A determinação dos níveis de Ni, para as amostras em estudo, variou de 3,12 a 40,66 $\mu\text{g g}^{-1}$, ou seja, uma variação acima de 1.000%, especialmente para as amostras produzidas no Brasil. Em comparação com a literatura, estes valores foram próximos à concentração média informada por Bruzzoniti et al. (2017), que detectaram estes elementos em amostras de sombras para olhos em Turim, na Itália, por ICP OES. Entretanto, foram superiores aos detectados por Volpe et al. (2012) em amostras de sombras para olhos (marrom e marrom brilhante) oriundas da China, Itália e Estados Unidos da América; bem como, àqueles indicados por Lim et al. (2018) para amostras coreanas. Os efeitos adversos do Ni incluem reações alérgicas que afetam principalmente a erupção cutânea no local da reação (SULIMAN et al., 2021).

O Pb é um elemento relatado por diversos autores quanto ao seu risco toxicológico. O excesso de Pb no corpo humano pode iniciar doenças gastrintestinais, causando danos hepáticos e ao Sistema Nervoso Central e, a exposição permanente a níveis baixos de chumbo pode causar eczema e alergias de contato com a pele (WITKOWSKA et al., 2021). No Oriente Médio, África e Ásia, um cosmético tradicional (Kohl) à base de antimônio ou pedra

galena (PbS_2) ainda é popular. A popularidade é amplificada pela crença de que tem um efeito terapêutico nos olhos e por isso tem sido usado também para tratar crianças e bebês (NAVARRO-TAPIA et al. 2021). Cinco amostras apresentaram valores detectáveis para chumbo ($< 0,65$ a $5,06 \mu\text{g g}^{-1}$). Estes valores foram concordantes com os estudos de Lim et al. (2018) e Nourmoradi et al. (2013), que determinaram este elemento em amostras de sombras para olhos em produtos comercializados na Korea e Irã, respectivamente.

Os resultados obtidos demonstraram que todas as amostras continham antimônio ($1,10$ a $10,45 \mu\text{g g}^{-1}$) nas suas formulações. Não foram encontrados dados na literatura sobre a presença deste elemento em sombras para olhos. Verifica-se, a partir da Tabela 8, que os valores obtidos por Lim et al. (2018), para Sb mostraram próximos ou abaixo do LOQ. Ademais, a RDC N° 48, de 16 de março de 2006 estabeleceu a proibição do uso deste elemento em produtos cosméticos de substâncias consideradas carcinogênicas, mutagênicas ou tóxicas para reprodução, entre elas está citado o antimônio como perigosa e proibida (BRASIL, 2006).

A presença de dióxido de titânio (TiO_2) é comum em cosméticos sob a forma de pó, porém o mesmo é classificado como possivelmente carcinogênico para seres humanos. As partículas de TiO_2 têm baixa solubilidade e são conhecidas por induzir toxicidade pulmonar e câncer de pulmão em modelo animal. Outros efeitos adversos à saúde causados pela exposição ao TiO_2 incluem rinite, traqueíte e pneumonia, além de inflamação aguda e crônica em modelo de rato (OH et al. 2021; KIM et al., 2019). Os resultados para Ti variaram de $31,75$ a $441 \mu\text{g g}^{-1}$; sendo observadas leves discrepâncias entre as amostras quanto à origem, pois as A, B e C (produzidas no Brasil) apresentaram uma concentração média de $185,17 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto que as amostras D, E e F (origem Chinesa), apresentaram uma concentração média de $207,58 \mu\text{g g}^{-1}$. Logo, demonstrou-se que, neste caso, a origem dos produtos não influenciou nos teores deste elemento e possivelmente, nos potenciais riscos de exposição.

O elemento químico vanádio é usado em agentes de secagem (tintas e vernizes), corantes e pigmentos pretos (TREVINO et al., 2019). A toxicidade

dos compostos de vanádio é baixa (respiratória irritação do trato, irritação local dos olhos, hemorragia e conjuntivite) (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999). Neste estudo, as concentrações de vanádio, quantificado em apenas 2 amostras (A e C), variaram de 1,09 a 1,72 $\mu\text{g g}^{-1}$. Não foram encontrados dados na literatura sobre a determinação de V em sombras para olhos.

Zn é um elemento essencial importante para diversas funções metabólicas do corpo, pois é cofator de vários sistemas enzimático (superóxido dismutase, ceruloplasmina, lisil oxidase, citocromo c oxidase, tirosinase, dopamina-betahidroxilase, etc.). A deficiência de zinco afeta os sistemas epidérmico, gastrointestinal, nervoso, imunológico, sistema esquelético e reprodutivo (ROOHANI et al., 2013). Mas, também, pode ser potencialmente tóxico em concentrações de ingestão diária elevada. Para as amostras de sombras para olhos analisadas, neste estudo, as concentrações de Zn variaram de 24,91 a 2.600 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estes dados foram muito superiores aos informados por Lim et al. (2018), que determinaram este elemento ($15,62 \pm 46,45 \mu\text{g g}^{-1}$) em sombras para olhos usadas na Korea, por ICP-MS.

Como observado, estudos têm demonstrado que a exposição humana a elementos potencialmente tóxicos, ainda que em baixas doses, mas em longo prazo, pode causar prejuízos ou, mesmo, atuar como agentes carcinogênicos, causando efeitos adversos irreversíveis em órgãos humanos e ameaçando seriamente a saúde humana (LI ET AL. 2021). Em adição, despertou-se o interesse estabelecer a relação da origem e consumo dos produtos analisados, com as concentrações dos elementos químicos investigados, visto que o “senso comum” induz que: i) a obtenção de produtos mais baratos (geralmente, de origem chinesa) é mais comum e ii) quanto menor o preço dos produtos, menor é a sua qualidade. A comparação entre as origens e concentrações de Al, Cr, Mn, Ni e Pb nas amostras de sombras para olhos estudadas é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9. Comparação entre as origens e concentrações de microelementos nas amostras de sombras para olhos estudadas

Valores máximos de concentração de microelementos encontrados (em $\mu\text{g g}^{-1}$)						
Amostras	Origem	Al	Cr	Mn	Ni	Pb
A	Brasil	1.080 ± 24	66,59 $\pm 2,65$	904 ± 71	29,35 $\pm 2,35$	1,76 $\pm 0,03$
B		7.415 ± 162	24,42 $\pm 1,74$	1.189 ± 79	40,66 $\pm 2,37$	2,95 $\pm 0,06$
C		852 ± 18	2,41 $\pm 0,20$	461 ± 2	3,81 $\pm 0,24$	< 0,65
D	China	7.158 ± 249	11,48 $\pm 0,80$	92,21 $\pm 5,63$	3,12 $\pm 0,27$	5,06 $\pm 0,69$
E		9.241 ± 253	14,23 $\pm 0,45$	116 ± 1	7,14 $\pm 0,20$	3,73 $\pm 0,18$
F		21.867 ± 322	8,97 $\pm 0,51$	367 ± 14	4,87 $\pm 0,05$	4,16 $\pm 0,14$

A partir dos dados apresentados na Tabela 9, verificou-se que a origem dos produtos não impactou, de forma relevante, na presença de elementos potencialmente tóxicos, nas amostras de sombras para olhos analisadas. Todas as amostras, independente da origem, são fontes potenciais de riscos à saúde humana frente aos elementos Al, Cr, Mn, Ni e Pb. Foram encontrados níveis mais elevados de Al e Pb para as amostras de origem chinesa e de Cr, Mn e Ni para as de origem brasileira. No Brasil não há legislação específica para controle limite máximo tolerável destes microelementos (essenciais e/ou potencialmente tóxicos) em produtos de Higiene Pessoal, Perfumes e Cosméticos (HPPC), especialmente os cosméticos. Neste contexto, como objetivo de descrever o perfil dos analitos, associando as concentrações obtidas com recomendações máximas diárias para os consumidores expostos aos produtos cosméticos comercializados na cidade de Salvador-Bahia-Brasil, optou-se em consultar legislações específicas da ANVISA e do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para controle destes elementos

químicos em alimentos, suplementos alimentares e águas naturais. A Tabela 10 apresenta dados comparativos entre as legislações vigentes e as possíveis contribuições em nível de ingestão diária destes analitos, após potencial absorção ocular, nasolacrimal e sistêmica.

A partir da análise dos dados, observa-se uma eleva contribuição para a ingestão diária de alumínio, levando-se em consideração a Ingestão Semanal Tolerável Provisória (ISTP) deste elemento, que é de 2 mg Kg^{-1} . Com isso, em uma semana (7 dias), caso haja uso diário de sombra nos olhos e, se preveja absorção total deste elemento pela via ocular, seguida de absorção sistêmica, o indivíduo absorverá mais de 1.000 mg Kg^{-1} por dia e, portanto, pode manifestar uma intoxicação aguda e sintomas posteriores da exposição crônica. Outros elementos potencialmente tóxicos, como Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, que mostraram contribuições superiores a 80 % da Ingestão Diária Recomendada (IDR) ou limite máximo tolerável, podem apresentar riscos potenciais à saúde humana.

Neste contexto, determinar, através de metodologias eficientes e técnicas analíticas sensíveis, os teores de elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos se torna uma ferramenta relevante e necessária para melhor gerenciamento da produção de cosméticos usados sobre mucosas, em especial, àqueles aplicados próximos à região dos olhos. Logo, estes elementos químicos podem se tornar bioacessíveis pelas vias ocular e nasolacrimal e, posteriormente, biodisponíveis no organismo, por absorção sistêmica.

Tabela 10. Comparativo e contribuições (em %) entre os dados encontrados, com as legislações brasileiras aprovadas pela ANVISA e CONAMA de composição multielementar, para nas amostras de sombras para olhos analisadas por ICP OES após procedimento de digestão ácida por bloco digestor fechado.

	Al ^{***}	As ^{**}	Ba ^{****}	Cd ^{**}	Co	Cr [*]	Cu [*]	Mn [*]	Mo [*]	Ni ^{****}	Pb ^{**}	Sb ^{****}	Se [*]	Sr	Ti	V ^{****}	Zn [*]
IRD/Limite máximo	2,0	1,0	0,7	2,0	NL	0,035	0,9	2,3	0,045	0,025	2,0	0,005	0,034	NL	NL	0,1	7
Faixa de concentração encontrada neste estudo ($\mu\text{g g}^{-1}$) para amostras de sombras para olhos e contribuições (em %), comparados com nas legislações brasileiras																	
Faixa de concentração encontrada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	852 – 21.867	< 0,70	3,47 – 83,45	1,69 – 6,93	< 0,15	2,41 – 66,59	< 0,15 – 14,50	92,21 – 1.189,00	< 0,33	3,12 – 40,66	> 0,65 – 5,06	1,10 – 10,45	< 7,90	0,76 – 46,01	31,75 – 441,00	> 0,25 – 1,72	24,91 – 2.600,00
Contribuição (%)	> 100	–	> 100	84,5 – > 100	–	> 100	0 – > 100	> 100	–	> 100	0 – > 100	> 100	–	–	–	0 – > 100	> 100

IDR: ingestão Diária Recomendada, com base nas legislações da ANVISA e CONAMA – 2005* (em mg dia⁻¹); 2013** (limite máximo em mg Kg⁻¹); Ingestão Semanal Tolerável Provisória (ISTP^{****}) de Al de 2 mg/kg; 2005^{****} (em mg L⁻¹); NL: não localizado nas legislações.

6. CONCLUSÃO

Este estudo foi projetado para determinar o teor de elementos essenciais e/ou potencialmente tóxicos em produtos cosméticos, especificamente em sombras para olhos (sob a forma de pó compacto), selecionadas e adquiridas em estabelecimentos de bairros populares da cidade de Salvador, Bahia, Brasil. Os resultados foram comparados a estudos prévios disponíveis na literatura mundial, que aplicaram metodologia para pré-tratamento de amostras e técnicas analíticas sensíveis, envolvendo os princípios da Espectrometria Atômica.

Os resultados obtidos mostraram que os produtos analisados continham elevadas quantidades de Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, V e Zn. Destes elementos, Al, Cd, Ni, Pb, Sb e Zn contribuíram com teores elevados, na maioria das amostras de sombras para olhos analisadas. Em conjunto, esses resultados fornecem informações importantes sobre os potenciais riscos associados ao uso contínuo destes produtos, bem como às suas composições, que não são informadas, quantitativamente, nos rótulos.

Apesar das amostras conterem diversos elementos potencialmente tóxicos em sua composição e, independente da sua origem de fabricação (brasileira ou chinesa), atualmente, no Brasil, não foi possível comparar os valores determinados a valores preconizados/permitidos, em função da ausência ou de carência de informações, em legislação específica para o setor de cosméticos.

A metodologia proposta para pré-tratamento de amostras de sombras para olhos, através da digestão ácida em bloco digestor fechado, mostrou-se eficiente e após validação analítica, a técnicas analítica por ICP OES apresentou-se sensível, robusta e com capacidade multielementar para quantificação de elementos químicos em amostras de sombras para olhos.

Este trabalho se soma a outros com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento do controle de condutas regulamentadoras que limitem os riscos de exposição e os potenciais efeitos nocivos de produtos cosméticos, expostos ao consumo na cidade de Salvador-Bahia-Brasil.

REFERÊNCIAS

ABIHPEC: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Produtos para banho e *skin care* lideraram o crescimento nas vendas, segundo a Euromonitor.** Associação Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, 2021. Disponível em: <
<https://abihpec.org.br/vendas-de-hppc-crescem-47-em-2020-e-totalizam-r-1224-bilhoes/>>. Acesso em: 21, setembro 2021.

ABIPEC: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **SETOR DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS FECHA 2020 COM CRESCIMENTO DE 5,8%.** Associação brasileira de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, 2021. Disponível em: <Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos fecha 2020 com crescimento de 5,8%>. Acesso em: 21, setembro 2021.

ALMEIDA, A. M.; MARTINS, I. P.; AMARAL, P. M. P.; BORGES, V. A.; PINTO, L. A. S.; IONASHIRO, E. Y.; MESQUITA, N. A. S.; SOARES, M. H. F. B. Determinação de Al^{3+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} presentes em sombras de maquiagem por espectrofotometria UV-Vis: uma proposta de experimento contextual em nível superior de ensino. **Química Nova**, v. 42, n. 3, p. 355-360, 2019.

ASCHNER, M.; GUILARTE, T. R.; SCHNEIDER, J. S.; ZHENG, W. Manganese: recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. **Toxicology and Applied Pharmacology**. v. 221, n. 2, p. 131-47. jun. 2007.

ATZ, V. L. D. Pozebon, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) Methodology for Trace Element Determination in Eye Shadow and Lipstick. **Atomic Spectroscopy**. v. 30, p. 82-91. 2009.

AWWAD, S.; AHMED, A. H. A. M.; SHARMA, G.; HENG, J. S.; KHAW, P. T.; BROCCINI, S.; LOCKWOOD, A. Principles of pharmacology in the eye. **British Journal of Pharmacology**. v. 174, n. 23, p. 4205–4223. Dez. 2017.

BARCELOUX, D. G.; BARCELOUX, D. Vanadium. **Journal Toxicology Clinical Toxicology**. v. 37, n. 2, p. 265–278. 1999.

BOCCA, B.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; FORTE, G. Toxic metals contained in cosmetics: a status report. **Regulatory Toxicology Pharmacology**. v. 68, n. 3, p. 447-67. abr. 2014.

BOROWSKA, S.; BRZÓSKA, M.M. Metals in cosmetics: implications for human health. **Journal and Applied Toxicology**. v. 35, n. 6, p. 551-72. Epub 2015 Mar 23. jun. 2015.

BOUABID, S.; DELAVILLE, C.; De DEURWAERDÈRE, P.; LAKHDAR-GHAZAL, N.; BENAZZOUZ, A. Manganese-induced atypical parkinsonism is associated with altered Basal Ganglia activity and changes in tissue levels of monoamines in the rat. **PLoS One**. v. 9, n. 6. jun. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4045849/>>.

BOWMAN, A. B.; KWAKYE, G. F.; HERNÁNDEZ, E. H.; ASCHNER, M. Role of manganese in neurodegenerative diseases. **Journal of trace elements in medicine and biology: organ of the Society for Minerals and Trace Elements**. V. 25, n. 4, p. 191-203. 2011. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3230726/>>.

BRANCAGLION, A.J. **O segredo da maquiagem do Egito**. ISTOÉ, 2010. Disponível em: <https://istoe.com.br/44414_O+SEGREDO+DA+MAQUIAGEM+DO+EGITO/>. Acesso em: 09 de outubro de 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde, Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. **Atenção à Saúde dos Trabalhadores Expostos ao Chumbo Metálico**. Saúde do Trabalhador: Protocolos de Complexidade Diferencia da Série A. Normas e Manuais Técnicos 4. Brasília – DF, 2006.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem**

como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:

<https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf> Acesso em 02 fev. 2022.

BRASIL. Ministro da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – Lei 6.360, de 23 de setembro de 1976. **Dispõe sobre a Vigilância Sanitária a que ficam sujeitos os Medicamentos, as Drogas, os Insumos Farmacêuticos e Correlatos, Cosméticos, Saneantes e Outros Produtos, e dá outras Providências.** < Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6360.html>

BRASIL. Ministro da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC Nº 211, de 14 de julho de 2005. **Definição e a Classificação de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes.** Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0211_14_07_2005.html. Acesso em 03 fev. 2022.>

BRASIL. Ministro da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC 48, de 16 de março de 2006. **Aprova o Regulamento Técnico sobre Lista de Substâncias que não podem ser utilizadas em Produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes.** < Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2006/rdc0048_17_03_2006.html>.

BRASIL. Ministro da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC 166, de 24 de julho de 2017. **Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências.** Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412>

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) Nº 269, de 22 de setembro de 2005.** <Disponível em:

https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2005/rdc0269_22_09_2005.html.> Acesso em 02 fev. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) Nº 42, de 29 de agosto de 2013. **Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos**. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2013/rdc0042_29_08_2013.html> Acesso em 02 fev. 2022.

BRUNTON, L. L.; HILAL-DANDAN, L.; KNOLLMANN, B. C. **As Bases Farmacológicas da Terapêutica de Goodman e Gilman**. 13. ed. Rio de Janeiro: AMG Editora LTDA, 2019.

BRUZZONITI, M. C.; ABOLLINO, O.; PAZZI, M.; RIVOIRA, L.; GIACOMINO, A.; VINCENTI, M. Chromium, nickel, and cobalt in cosmetic matrices: an integrated bioanalytical characterization through total content, bioaccessibility, and Cr (III)/Cr (VI) speciation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 409, p. 6831–6841, 2017

BYRNS. M. C.; PENNING, T. M. Toxicologia ambiental: carcinógenos e metais pesados. In: BRUNTON, L.L. **As Bases Farmacológicas da Terapêutica**. – Goodman e Gilman. 12ª ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 2012.

CHA, N. R.; LEE, J. K.; LEE, Y. R.; JEONG, H.J.; KIM, H. K.; LEE, S. Y. Determination of Iron, Copper, Zinc, Lead, Nickel and Cadmium in Cosmetic Matrices by Flame Atomic Absorption Spectroscopy, **Analytical Letter**. v.43, p. 259-268.2010.

COSTA, A. **Tratado internacional de cosmecêuticos** / Adilson Costa. - Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

D'ALLARD, M. Milady - **Maquiagem**: teoria das cores, maquiagens especiais, evolução da maquiagem. SP, Cengage, 2016. Tradução: Solange Vicente. 500p.

ESCOLA, Equipe Brasil. "**Cores**"; **Brasil Escola**. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/artes/cores.htm>>. Acesso em 03 de fevereiro de 2022.

EXLEY, C. The toxicity of aluminium in humans. **Morphologie**. v. 100, n.329, p.51-55. 2016. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26922890/>>

FDA. US Food And Drug Administration: **FDA's Testing of Cosmetics for Arsenic, Cadmium, Chromium, Cobalt, Lead, Mercury, and Nickel Content**. Disponível em: [https://www.fda.gov/cosmetics/potential-contaminants-cosmetics/fdas-testing-cosmetics-arsenic-cadmium-chromium-cobalt-lead-mercury-and-nickel-content#:~:text=Arsenic%3A%20Not%20more%20than%203,Not%20more%20han%201%20ppm](https://www.fda.gov/cosmetics/potential-contaminants-cosmetics/fdas-testing-cosmetics-arsenic-cadmium-chromium-cobalt-lead-mercury-and-nickel-content#:~:text=Arsenic%3A%20Not%20more%20than%203,Not%20more%20than%201%20ppm)>. Acesso em 02 de janeiro de 2022.

FISCHER, A.; BRODZIAK-DOPIERAŁA, B.; LOSKA, K.; Stojko, J. The Assessment of Toxic Metals in Plants Used in Cosmetics and Cosmetology. Int: **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v.14, n. 10, p.1280. Out. 2017.

FOX, D. A.; BOYES, W. K. Resposta tóxica do sistema ocular e visual. *In*: KLAASSEN, C. D.; WATKINS III, J. B. (org.). **Fundamentos em toxicologia** Casarret e Doull. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

GAETKE, L. M.; CHOW-JOHNSON, H. S.; CHOW, C. K. Copper: Toxicological relevance and mechanisms. **Archives of Toxicology**. v. 88, n.11, p. 1929–1938, 2014.

GENUIS, S. J.; BOUCHARD, T. P. Combination of micronutrients for bone (COMB) study: bone density after micronutrient intervention. **J Environ Public Health**. v. 2012. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/jeph/2012/354151/>>

GOUVEIA, S. T.; SILVA, F. V.; COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A.; Determination of residual carbon by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry with axial and radial view configurations. **Analytical Chemistry**. V. 445, n. 269. 2001.

GUIDA, M. A. B.; BARBOSA, J. T. P.; TORRES, E. A.; FERNANDES, A. P.; SANTOS, J. C. C.; KORN, M. G. A. Desenvolvimento e Avaliação de Metodologia Analítica para Determinação de Micronutrientes (Na, K, Mg e Ca) em Amostras de Própolis in natura empregando HR-CS FAAS. **Revista Virtual de Química**. V. 8, n. 6, p. 1792-1804.

GUILARTE, T. R. Manganese and Parkinson's Disease: A Critical Review and New Findings. **Environmental Health Perspectives**. v.118, n. 8, p. 1071-1080. 2010. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2920085/?report=reader>>

HEEMANN, A. C. W.; GUARDA, C. C.; PAULA, D.; SIENBENROK, E. N.; BARETA, G. M. S.; JUSTI, J. S.; CHOCIAI, J. G.; SEMES, S.; EPLE, S. I. F.; **Guia da Profissão Farmacêutica Indústria de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, CRF** – Paraná: Curitiba, 2010. Disponível em: < https://www.crf-pr.org.br/uploads/comissao/6295/Guia_cosmetico.pdf>.

HEPP, N.M.; MINDAK, W.R.; GASPER, J.W.; THOMPSON, C.B.; BARROWS J.N.; Survey of cosmetics for arsenic, cadmium, chromium, cobalt, lead, mercury, and nickel content, **Journal of Cosmetic Science**. v. 65, n. 3, p. 125-45. Mai-jun.2014.

Kim KT, Eo MY, Nguyen TTH, Kim SM. General review of titanium toxicity. **International Journal of Implant Dentistry**. v. 11, n. 5, p. 10. Mar. 2019.

KIM, E. A.; CHEONG, H.; JOO, K. et al. Effect of manganese exposure on the neuroendocrine system in welders. **Neuro Toxicology**. v. 28, n. 2, p. 263–269. Mar. 2007. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0161813X06001859>>

KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. 2. ed. São Paulo: Edit.SBQ, 2019.

KRUG, F.J.; **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Ed. FJ Krug, 2006.

Li Y, Fang Y, Liu Z, Zhang Y, Liu K, Jiang L, Yang B, Yang Y, Song Y, Liu C. Trace Metal Lead Exposure in Typical Lip Cosmetics From Electronic Commercial Platform: Investigation, Health Risk Assessment and Blood Lead Level Analysis. **Front Public Health**. v. 9. 2021.

LI, T.; SHI, T.; LI, X.; ZENG, S.; YIN, L.; PU, Y. Effects of Nano-MnO₂ on Dopaminergic Neurons and the Spatial Learning Capability of Rats. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v. 11, n. 8, p. 7918-7930. 2014. Disponível: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4143840/#!po=55.2632>

LIM, D. S.; ROH, T. H.; KIM, M. K.; KWON, Y. C.; CHOI, S. M.; KWACK, S. J.; KIM, K. B.; YOON, S.; KIM, H. S.; LEE, B. M. Non-cancer, cancer, and dermal sensitization risk assessment of heavy metals in cosmetics. **Journal of Toxicology Environmental Health A**. v. 81, n. 11, p. 432-452. 2018.

LIU, J.; GOYER, R. A.; WAALKES, M. P. Efeito tóxico dos metais. *In*: KLAASSEN, C. D.; WATKINS III, J. B. (org.). **Fundamentos em toxicologia Casarret e Doull**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

MAHARAJ, D.; MOHAMMED, T.; MOHAMMED, A.; ADDISON, L. Enhanced digestion of complex cosmetic matrices for analysis of As, Hg, Cd, Cr, Ni, and Pb using triton X-100. **MethodsX**. V. 23, n. 8, p.101241-101241. jan. 2021. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34434764/>>

MARIN, S.; LACRIMIOARA, S.; CECILIA, REvaluation of performance parameters for trace elements analysis in perennial plants using ICP-OES technique. **Journal of Plant Development** 18:87–93.2011.

MARTINS, I. **Validação analítica**. *In*: Moreau, R. L. de M.; Siqueira, M. E. P. B. (org.). **Toxicologia analítica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2016.

MASSADEH, A.M; EL-KHATEEB, M.Y., IBRAHIM, S.M. Evaluation of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb in selected cosmetic products from Jordanian, Sudanese, and Syrian markets. **Public Health**, v. 149, p.130-137, 2017.

MONTES, S.; RIOJAS-RODRÍGUEZ, H.; SABIDO-PEDRAZA, E.; RÍOS, C. Biomarkers of manganese exposure in a population living close to a mine and mineral processing plant in Mexico. **Environmental Research**. v. 106, n. 1, p. 89–95. jan. 2008. Disponível em:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935107001673>.

NASCIMENTO, E.; DENOBILE, M. **Arsênio**: Determinação em peixes por espectrometria de absorção atômica. *In*: Moreau, R. L. de M.; Siqueira, M. E. P. B. (org.). Toxicologia analítica. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2016.

NRC. National Research Council. **Committee on scientific assessment of bullet lead elemental composition comparison, forensic analysis: weighing bullet lead evidence**. National Academies Press: Washington, 2004.

NAVARRO-TAPIA, E.; SERRA-DELGADO, M.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, L. MESEGUER-GILABERT, M.; FALCÓN, M.; SEBASTIANI, G.; SAILER, S. GARCIA-ALGAR, O.; ANDREU-FERNÁNDEZ, V. Toxic Elements in Traditional Kohl-Based Eye Cosmetics in Spanish and German Markets. **International Journal of Environmental Research and Public Health**.v. 5, n.18, p. 6109. Jun. 2021.

NGWA, H. A.; KANTHASAMY, A.; GU, Y.; FANG, N.; ANANTHARAM, V.; KANTHASAMY, A. G. (2011). Manganese Nanoparticle Activates Mitochondrial Dependent Apoptotic Signaling and Autophagy in Dopaminergic Neuronal Cells.**Toxicology and Applied Pharmacology**. v. 256, n.3, p. 227–240. 2011. Disponível:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3205240/?report=reader#!po=5.9523>.

NNOROM, I. C; IGWE, J. C.; OJI-NNOROM, C.G. Trace metal contents facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria. **African Journal of Biotechnology**. Nigeria, v. 4, n.10, p.1133-1138, 2005.

NOURMORADI, H.; FOROGHI, M.; FARHADKHANI, M.; VAHID, D. M. Assessment of Lead and Cadmium Levels in Frequently Used Cosmetic

Products in Iran. Hindawi Publishing Corporation. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2013, 962727, 2013.

OH, H. J.; HAN, T. T.; MAINELIS, G. Potential consumer exposure to respirable particles and TiO₂ due to the use of eyebrow powders. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**. Ano 31, n. 6, p.1032-1046. Nov.2021.

OISON, K. R. **Manual de toxicologia clínica**. Tradução: Denise Costa Rodrigues, Maria Elisabete Costa Moreira. 6ed. Porto Alegre: 2014.

OMS: **10 chemicals of public health concern**. <https://www.who.int/news-room/photo-story/photo-story-detail/10-chemicals-of-public-health-concern>. acesso em: 19 de novembro de 2021.

ORECCHIO, S. Microanalytical characterization of decorations in handmade ancient floor tiles using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICPOES), **Microchemical Journal**. v.108, p.137–150. 2013.

ÖZEN, S.; DARCAN, S. Effects of Environmental Endocrine Disruptors on Pubertal Development. **Journal of Clinical Research in Pediatric Endocrinology**. V. 3, n. 1, p. 1-6. 2011. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3065309>.

PARDINI, H. **Toxicologia ocupacional: níquel, mercúrio e cádmio**. São Paulo. 2020.

PODGÓRSKA, A.; PUŚCION-JAKUBIK, A.; GRODZKA, A.; NALIWAJKO, S. K.; MARKIEWICZ-ŻUKOWSKA, R.; SOCHA, K. Natural and Conventional Cosmetics-Mercury Exposure Assessment. **Molecules**. Ano 5, v. 26, n.13, p. 4088. Jul. 2021.

ROOHANI, N.; HURRELL, R.; KELISHADI, R.; SCHULIN, R. (2013) Zinc and its importance for human health: an integrative review. **Journal of Research in Medical Sciences**. v. 18, n. 2, p. 144–157

RUPPENTHAL, J. E. **Toxicologia** / Janis Elisa Ruppenthal. – Santa Maria:

SAADATZADEH, A.; AFZALAN, S.; ZADEHDABAGH, R.; TISHEZAN, L.; NAJAFI, N.; SEYEDTABIB, M.; NOORI, S.M.A. Determination of heavy metals (lead, cadmium, arsenic, and mercury) in authorized and unauthorized cosmetics. **Cutaneous and Ocular Toxicology**. Ano 38, v.3, p. 207-211. set. 2019.

SAINIO, E. L.; JOLANKI, R.; HAKALA, E.; KANERVA, L. Metals and arsenic in eye shadows. **Contact dermatitis**, v. 42, n. 1, p. 5–10. 2000. <Disponível em: <https://doi.org/10.1034/j.1600-0536.2000.042001005.x>>

SALVADOR, A.; CHIVEST, A. **Analysis os cosmetic products**. 1. ed. Elsevier: Oxford, 2007.

SANTOS JÚNIOR, A. F.; MATOS, R. A.; ANDRADE, E. M. J.; SANTOS, W. N. L.; MAGALHÃES, H. I. F.; COSTA, F. N.; KORN, M. G. A. Multielement Determination of macro and micro contents in medicinal plants and phytomedicines from Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 02, p. 376-384, 2017.

SANTOS, M. dos A.; SANTOS, L. M.; BATORÉU, M. C.; ASCHNER M. Prolactin is a peripheral marker of manganese neurotoxicity. **Brain research**. p. 1382:282-290. 2011. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3057420>

SCHIAVO, D.; TREVIZAN, L.C.; FILHO, E.R.P.; NOBREGA, J.A. Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, p.544–548, 2009.

SILVA, F.V., TREVIZAN, L.C., SILVA, C.S., NOGUEIRA, A.R.A., NÓBREGA, J.A. Evaluation of inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometers with Axially and Radially Viewed Configurations. **Spectrochimica Acta**, v. 57, p. 1905-1913, 2002.

SILVAL, A. B. S.; NOGUEIRA, A. R. A. **Estratégias para a quantificação de carbono residual em amostras de alimentos por MIP OES**. Anais da 10ª

Jornada Científica, Embrapa São Carlos 14 e 15 de junho de 2018. Embrapa Instrumentação e Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP, Brasil.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental, 5ªed, p.35. **Editora Bookman**, Porto Alegre, 2002.

SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R.; HOLLER, F.J. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Tradução: Cielo Pasquini. Bookman, 2009.

SULIMAN, R. S.; ALGHAMDI, S. S.; AHMAD, D.; ALGHAMDI, R. I.; ALOTAIBI, R.; ALGHWAINM, M.; ALJAMMAZ, N. A. Comparative Analysis of the Heavy Metals Content in Selected Colored Cosmetic Products at Saudi Market. **Journal of advanced pharmaceutical technology & research**. v. 12, n. 4, p. 430–434.

TAPSOBA, I.; ARBAULT, S.; WALTER, P.; AMATORE, C. Finding out egyptian gods' secret using analytical chemistry: biomedical properties of egyptian black makeup revealed by amperometry at single cells. **Analitcal Chemistry**. 2010 Jan v.15, n. 82, p. 457-60

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy metals toxicity and the environment. **Exs Suppl**. n. 101, p. 133–164. 2012. Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/>>

TREVIÑO, S.; DÍAZ. A.; SÁNCHEZ-LARA, E.; SANCHEZ-GAYTAN, B. L.; PEREZ-AGUILAR, J. M.; GONZÁLEZ-VERGARA, E. Vanadium in biological action: chemical, pharmacological aspects, and metabolic implications in diabetes mellitus. **Biological Trace Element Research**. v. 188, n. 1, p. 68–98. 2019

TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. (2007) Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: no overview of applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.18, n. 4, p.678–690

Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria; **Rede e-Tec Brasil**, 2013. 128 p.

VOLPE, M. G.; NAZZARO, M.; COPPOLA, R.; RAPUANO, F.; AQUINO, R. P. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. **Microchemical Journal**, v.101, p. 65–69, 2012.

WASSERMAN, G. A.; LIU, X.; PARVEZ, F.; AHSAN, H.; LEVY, D.; FACTOR-LITVAK, P.; KLINE, J.; VAN GEEN, A.; SLAVKOVICH, V.; LOIACONO, N.J. CHENG Z, ZHENG Y, GRAZIANO JH. Water manganese exposure and children's intellectual function in Arahazar, Bangladesh. **Environmental Health Perspectives**. v. 114, n. 1, p.124-9. jan. 2006.

WITKOWSKA, D.; SŁOWIK, J.; CHILICKA, K. Heavy Metals and Human Health: Possible Exposure Pathways and the Competition for Protein Binding Sites. **Molecules**. Ano 7, v. 26, n. 19, p. 6060. Out. 2021.