

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE FARMÁCIA
CURSO DE FARMÁCIA

HILKA SANTOS BATISTA

**DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM BATONS VENDIDOS NO
COMÉRCIO DE IMPORTADOS E EM REDES DE COSMÉTICOS DA CIDADE DE
SÃO LUIS – MA**

São Luís

2019

HILKA SANTOS BATISTA

**DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM BATONS VENDIDOS NO
COMÉRCIO DE IMPORTADOS E EM REDES DE COSMÉTICOS DA CIDADE DE
SÃO LUIS – MA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em Farmácia da
Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – Campus
Bacanga como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Farmácia.

Orientadora: Prof. Dra. Lorena Carvalho M. Azevedo

São Luís

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Batista, Hilka Santos.

DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM BATONS VENDIDOS NO
COMÉRCIO DE IMPORTADOS E EM REDES DE COSMÉTICOS DA CIDADE
DE SÃO LUIS MA / Hilka Santos Batista. - 2019.
45 f.

Orientador(a): Lorena Carvalho Martiniano de Azevedo.
Curso de Farmácia, Universidade Federal do Maranhão,
São Luís, 2019.

1. Batom. 2. Espectrometria de Emissão Óptica com
Plasma Indutivamente Acoplado. 3. Metais pesados. I.
Azevedo, Lorena Carvalho Martiniano de. II. Título.

HILKA SANTOS BATISTA

DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM BATONS VENDIDOS NO
COMÉRCIO DE IMPORTADOS E EM REDES DE COSMÉTICOS DA CIDADE DE SÃO
LUIS – MA

Aprovado em: / /

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Janyeid Karla Castro Sousa
Coordenação de Ciência e Tecnologia - UFMA
1º examinador

Luíza Helena Araújo do Carmo
Departamento de Farmácia - UFMA
2º examinador

Profa. Dra. Lorena Carvalho Martiniano Azevedo (orientador)
Departamento de Tecnologia Química - UFMA

Este trabalho é dedicado a minha Mãe, mulher guerreira, fonte da minha inspiração, tudo que tenho devo a ela. Que nos momentos mais difíceis ela esteve sempre do meu lado, dando apoio, força e sempre torceu pelo meu sucesso.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por me ajudar durante toda minha graduação, por me acalmar durante a produção desse trabalho.

À minha família, minha mãe Hilda, meu pai Edivaldo, meus irmãos Edeson, Erlon e Erison e minhas irmãs Erika, Geane e Edna, pelo apoio incondicional durante toda minha vida. Sem eles não teria chegado até aqui, essa é mais uma das muitas vitórias que compartilharemos juntos.

Aos grandes amigos, Francisco Assis, Victor Matheus e Victor Vieira pelas risadas e encontros que tivemos durante esse percurso.

As grandes amigas que Deus me deu o privilégio de encontrar e que se tornaram irmãs, Caroline Martins, Carla Daniele, Alanna Barros e Andreza Gomes vocês foram responsáveis pelos bons momentos vividos nesses cinco anos do curso de farmácia e pelas risadas. Graças a vocês a jornada se tornou mais prazerosas.

A amiga Sulamita Silva pelas noites de estudos compartilhados.

A Deybson Dias, pelo apoio de sempre, pela força que sempre me foi dada nos momentos de dificuldades.

Aos amores da minha vida, Samanta Sandrine e Lorena Batista, pelo apoio, pelos conselhos e pela força que sempre vem de vocês. Por estarem presentes na minha vida no momento que mais precisei.

A minha prima, Rosana Batista pelo incentivo e ajuda de sempre.

Aos meus professores da UFMA, pelos ensinamentos e conhecimentos que me passaram. Em especial a minha professora Lorena Carvalho Martiniano por ter me orientado nesse trabalho e ter acreditado no meu potencial.

A todos que me ajudaram direta e indiretamente neste trabalho e que torciam pelo meu sucesso. Muito obrigada a todos.

“Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos.”

RESUMO

O batom é um cosmético muito antigo, mais utilizado pelas mulheres no mundo inteiro. Metais pesados como chumbo, mercúrio, cádmio, arsênio, níquel e titânio, podem ser encontrados em formulações de batons, possuindo altos níveis de toxicidade, acarretando graves riscos a saúde humana quando usado em excesso e por um longo período de tempo. O maior problema na presença dos metais pesados nos batons é a acumulação deles no organismo uma vez que esses elementos não são eliminados do organismo. Os metais, principalmente o chumbo são usados para fixação da cor dos batons e das maquiagens. Assim, quanto mais pigmentados e com maior duração, maiores a quantidade de chumbo. Sendo assim, o presente trabalho tem por finalidade detectar metais pesados em batons nas cores lilás e vermelhos vendidos no comércio de importados e em redes de cosméticos da cidade de São- Luís- MA. Em um total de 12 amostras que foram preparadas em triplicatas e levadas a um processo de digestão ácida e analisadas por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). A partir dos resultados da análise por ICP-OES foram encontrados 5 diferentes elementos metálicos (Ca, Fe, Hg, K, Na). Apesar de terem sido identificados outros metais tóxicos (Cr, Cu, Mg, Mn, Pb) porém fora de detecção do equipamento, sendo assim os batons analisados cumprem com o requerido pela legislação nacional em relação aos limites impostos para metais pesados em cosméticos.

Palavras-chave: Batom, Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, Metais pesados.

ABSTRACT

Lipstick is a very old cosmetic, most used by women worldwide. Heavy metals such as lead, mercury, cadmium, arsenic, nickel and titanium can be found in lipstick formulations, possessing high levels of toxicity, leading to serious risks to human health when used in excess and over a long period of time. The biggest problem in the presence of heavy metals in lipsticks is the accumulation of them in the body since these elements are not eliminated from the body. Metals, especially lead, are used to fix the color of lipsticks and make-up. Thus, the more pigmented and with longer duration, the greater the amount of lead. Therefore, the present work aims to detect heavy metals in lipsticks in lilac and red colors sold in the import trade and in cosmetic networks in the city of São Luís. In a total of 12 samples that were prepared in triplicates and taken to an acid digestion process and analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). From the results of the ICP-OES analysis, 5 different metallic elements (Ca, Fe, Hg, K, Na) were found. Although other toxic metals (Cr, Cu, Mg, Mn, Pb) have been identified but not detected, the sticks analyzed are in compliance with the requirements of national legislation regarding the limits imposed for heavy metals in cosmetics

Keywords: Lipstick, Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma, Heavy metals.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Resultados dos metais encontrados nos batons de marca A e seus respectivos valores.....	36
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros operacionais para análise por ICP-OES.....	33
Tabela 2- Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm – $\mu\text{g/g}$), em batons de marca A de cor vermelho.....	35
Tabela 3- Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm – $\mu\text{g/g}$), em batons de marca A de cor lilás.....	36
Tabela 4- Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/g}$), em batons de marca (A) fora dos limite de detecção.....	37
Tabela 5- Comparação de concentrações de metais pela análise de ICP-OES (ppm- $\mu\text{g/g}$), obtidos em Maehata (2016) e no presente estudo.....	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Taxas de crescimento do PIB, da indústria geral e do segmento de higiene pessoal, beleza e cosméticos no período de 2009 a 2015 (%).....	18
Figura 2- Pigmentos em forma de corantes usados na composição dos batons	23
Figura 3- Batons de marca A utilizados para a análise	29
Figura 4- Batons de marca X utilizados para a análise	29
Figura 5- Balança analítica utilizada para pesagem das amostras.....	30
Figura 6- Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	31
Figura 7- Capela utilizada para realizar a transferência das amostras para os tubos de ensaio	32
Figura 8- Digestão realizada em bloco digestor	32

LISTA DE SIGLAS

Al- Alumínio

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

As- Arsênio

Ca- Cálcio

Cd- Cádmio

EPA- Agência Proteção Ambiental Americana

Fe- Ferro

HClO₄- Ácido perclórico

Hg- Mercúrio

HNO₃- Ácido Nítrico

H₂SO₄- Ácido Sulfúrico

IBHPPC- Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ICP- OES- Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.

K- Potássio

LPQA- Laboratório de Pesquisa em Química Analítica

Mn- Manganês

Na- Sódio

Ni- Níquel

OMS- Organização Mundial da Saúde

Pb- Chumbo

TDAH- Transtorno de Déficit de Atenção com Hiperatividade

UFMA- Universidade Federal do Maranhão

UEMA- Universidade Estadual do Maranhão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 Histórico sobre cosméticos.....	20
2.2 Batom e sua composição	22
2.3 Efeitos dos resíduos de metais encontrados nos cosméticos sobre o organismo	24
2.3.1 Chumbo	24
2.3.2 Cádmio	25
2.3.3 Arsênio	26
2.3.4 Manganês.....	27
2.3.5 Alumínio.....	27
3. OBJETIVOS.....	28
3.1 Objetivo geral	28
3.2 Objetivos específicos.....	28
4. MATERIAIS E METÓDOS	29
4.1 MATERIAIS	29
4.1.1 Amostras.....	29
4.1.2 Equipamentos	30
4.1.3 Reagentes.....	31
5. MÉTODOS.....	32
5.1 Digestão Ácida das Amostras.....	32
5.2 Determinação de Metais por Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	33
5.3 Precisão do Método.....	33
5.4 Análise Estatística.....	34
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
6.1 Determinação dos elementos metálicos.....	35

7. CONCLUSÃO.....	38
REFERÊNCIAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

A Cosmetologia é definida como a ciência que estuda cosmético em geral, desde a concepção de conceitos até a elaboração de produtos e que com o passar do tempo só vem crescendo buscando inovações. Pode abordar tantos os conceitos como os estudos sobre matérias-primas, desenvolvimento de fórmulas, produção, comercialização, toxicologia, controle de qualidade, legislações junto a órgãos sanitários e indústrias, aplicações tecnológicas em processos. Acaba por ser uma ciência multidisciplinar que envolve conhecimentos em física, química, biologia e ciências políticas (RIBEIRO, 2010).

Atualmente, o Brasil é o quarto maior mercado consumidor de produtos cosméticos, representando 7,10 % do consumo mundial. Quando esse dado se converte em números, tem-se um valor em torno de R\$1,4 milhão (ABIHPEC, 2015).

O batom é usado com a finalidade de colorir os lábios, podendo possuir ou não brilho (SÁ, 2014). É também utilizado como um produto de tratamento por conter componentes hidratantes e fator de proteção solar, que protegem os lábios contra o ressecamento e formam uma barreira contra os raios ultravioletas (RAMOS, 2014).

No início dos anos 2000 entidades reguladoras norte-americanas e europeias alertaram para a presença de substâncias perigosas em materiais usados no preparo de produtos cosméticos. A partir disto, desencadeou-se uma crescente preocupação com os potenciais riscos à saúde causados pelo uso destes produtos (GONDAL et al., 2010).

ALMEIDA (2016, p. 16), comenta que “[...] embora os cosméticos possam parecer inofensivos, destinados exclusivamente a melhorar a aparência pessoal, limpar ou proteger a pele, cabelo e unhas, novos estudos estão destacando a necessidade de avaliar a segurança de tais produtos”.

Muitas pessoas nos dias de hoje usam batons diariamente por grandes períodos de tempo. Contudo, produtos com baixa qualidade podem apresentar elementos tóxicos em maior proporção em sua composição, representando um risco de contaminação, o qual pode causar sérios problemas de saúde (BATISTA, 2016).

A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) é o órgão responsável por estabelecer os limites permitidos de materiais contaminantes em produtos sujeitos a vigilância

sanitária, como os cosméticos. O objetivo da vigilância sanitária é certificar e atestar a segurança de produtos cosméticos fabricados no Brasil ou importados (BRASIL, 2015).

Mesmo com todos os estudos e melhorias nas formulações cosméticas, muitas pessoas ainda utilizam esses produtos, sem o menor conhecimento de sua composição e dos possíveis riscos que os mesmos podem ocasionar a saúde (ATZ, 2008).

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), Resolução N° 79/2000 e com base na Lei 6360/1976, os componentes usados nas formulações de cosméticos para área dos olhos e lábios devem seguir especificações de identidade e pureza, estabelecidas por organismos internacionais (ANVISA, 2000).

O presente trabalho tem como objetivo buscar e identificar através de análises espectrométricas o teor de metais em geral, quais as doenças e agravos relacionados com a presença destes metais no organismo humano, a questão dos limites permitidos estabelecidos pelos principais órgãos reguladores de cosméticos mundiais e no Brasil e quais os riscos reais que o uso destes produtos pode acarretar à saúde humana.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nos últimos anos, as descobertas científicas tem impulsionado um aumento na qualidade de vida, melhorando necessidades básicas da população como: alimentação, saúde e vestuário. Com o aumento da longevidade da população, homens e mulheres estão dedicando mais tempo, recursos e esforços ao cultivo da higiene pessoal e da melhor aparência possível ao longo de sua vida.

Um dos mercados atualmente em maior expansão no Brasil é o dos cosméticos, o qual passou a ser utilizado por consumidores de todas as classes sociais, principalmente pelas mulheres, pois os produtos deixaram de ser vistos como frívolos e passam a ser vistos como essenciais.

No século XIX, o perfumista francês Rhocopis desenvolveu uma massa de talco, óleo de amêndoas, essências e pigmento vermelho em forma de bastão (OLIVEIRA; SILVA, 2012). Mas foi somente em 1915 que o batom passou a ser comercializado em tubos metálicos cilíndricos como hoje (CHAUDHRI; JAIN, 2009).

A indústria que abrange o setor de cosméticos vem apresentando nos últimos anos franco crescimento se comparado ao Produto Interno Bruto e ao crescimento médio das indústrias de outros setores. No Brasil, existem muitas indústrias deste tipo instaladas, dado o grande potencial do seu mercado consumidor. Daí a grande relevância de se estudar produtos advindos deste segmento (ABIHPEC, 2015).

O Brasil está na 4ª posição entre os 10 consumidores mundiais de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmético (HPPC) (ABIHPEC, 2017). Nos Estados Unidos, a mulher usa 12 produtos cosméticos diariamente, e o homem em média seis. Mais de 12.000 produtos químicos são usados em cosméticos, promovendo elevada exposição a estas matérias primas (CHEN, 2018). O uso exagerado de produtos industrializados nas formulações de maquiagens pode desencadear problemas sérios, principalmente, à pele (GOMES, 2013; HOFFMANN, 2015).

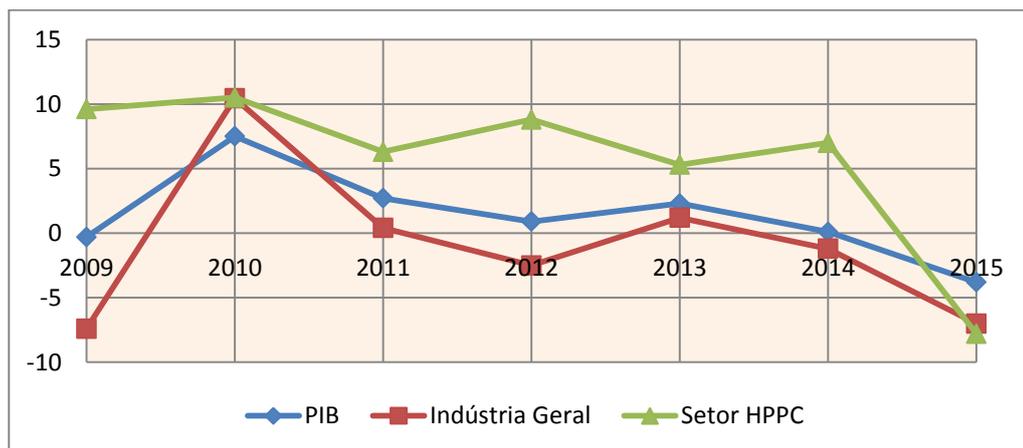
Os benefícios do consumo de cosméticos para melhorar e realçar a beleza são, a todo instante, reforçados pela publicidade dos fabricantes, atraindo mais consumidores e buscando aumentar a frequência e a diversidade de produtos comprados (SANTANA, et al., 2008).

A proporção e a adição de cada substância variam de acordo com o objetivo do produto e muitas dessas apresentam malefícios para a saúde do corpo e estão sujeitas a normas de órgãos reguladores e precisam ser registradas na ANVISA (Agência Nacional de

Vigilância Sanitária), apesar de serem permitidos pelos órgãos governamentais o perigo apresentado nesses produtos é inegável (SARTORI, 2010; CUNICO 2011; BARROS, 2016).

A produção da indústria de higiene pessoal, beleza e cosméticos teve um rápido crescimento, no período de 2009 a 2014, apresentando uma taxa média superior a 5,0%, portanto, bem acima das médias de crescimento da economia e da indústria geral (Figura 1). Em termos comparativos, observa-se que as taxas mais elevadas de crescimento foram registradas, em 2010, em que o segmento higiene pessoal, beleza e cosméticos aparece com 10,5%, à indústria geral com 10,4 e, economia com 7,5% em relação ao ano anterior. Em contrapartida, a indústria de higiene pessoal, beleza e cosméticos apresentou um fraco resultados em 2015, com uma queda de 7,8% que foi ainda maior do que a indústria geral, com retração de 7,0 % e do PIB, com 3,8. (ABIHPEC, 2016).

Figura 1- Taxas de crescimento do PIB, da indústria geral e do segmento de higiene pessoal, beleza e cosméticos no período de 2009 a 2015 (%).



Fonte: IBGE e ABIHPEC (2016)

A maquiagem está inserida no grupo de cosméticos, os quais são definidos como produtos para uso externo, destinados ao embelezamento das diferentes partes do corpo, com intuito de acentuar temporariamente a beleza e/ou mascarar/corrigir diversas imperfeições, elevando a aparência além da aparência humana (TSATALIS, 2017).

A definição de batom nos dicionários pode ser encontrada como: “cosmético em forma de pequeno bastão, geralmente, em diversos tons, que serve para colorir os lábios” (FERREIRA, 1975).

DRAELOS (1999) define o batom como: “Haste prensada de corante dispersa em uma mistura de óleos, ceras e gorduras, embaladas em um tubo de recolher”.

Para que o batom seja considerado de boa qualidade é necessário que possua aplicação facilitada, película uniforme, boa aderência, resistência ao toque, superfície suave, untuosa e escorregadia, cor no lábio igual à da apresentação descrita no rótulo, manter-se estável durante sua vida útil, não deve se quebrar não sofrer influência da temperatura de armazenagem e da aplicação, não possuir sabor ou odor desagradável e não irritar a mucosa (DRAELOS, 2005).

No preparo de formulações cosméticas são utilizadas substâncias corantes que devem seguir especificações de identidade e pureza, estabelecidas por órgãos regulatórios. O uso de corantes inorgânicos nessas formulações é permitido desde que sejam insolúveis em água (BRASIL, 2000). No Brasil, há uma lista de substâncias corantes permitidas para o preparo de formulações para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes (BRASIL, 2012).

No Brasil, o órgão responsável pela fiscalização e regulamentação dos cosméticos labiais é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e ainda que existam legislações a respeito da manutenção, produção, embalagem e vendas desses produtos, pouco se descreve sobre a presença de metais tóxicos. Ela estabelece os limites permitidos de metais pesados nestes produtos, sendo de sua inteira responsabilidade a garantia da segurança de produtos cosméticos nacionais e importados (DIAS, 2013).

Segundo ATZ (2008), os corantes e pigmentos inorgânicos são os responsáveis pela coloração desejada, pela maleabilidade, pela fixação e durabilidade do cosmético labial. Os principais componentes desses pigmentos inorgânicos e corantes são elementos metálicos, que nem sempre apresentam a pureza adequada e acabam por incluir elementos indesejados, tais como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), níquel (Ni), entre outros.

A toxicidade induzida por metais pesados tem sido extensivamente estudada, assim como o aumento da produção de radicais livres quando há exposição a esses metais (LEONARD et al., 2004; FLORA et al., 2008). Os metais pesados têm um potencial para a produção de partículas químicas altamente reativas, tais como radicais livres, que têm a capacidade de causar peroxidação lipídica, danos ao DNA e degradação proteica, fato que destaca o estresse oxidativo como um dos principais mecanismos subjacentes à toxicidade do metal pesado (LEONARD et al., 2004; CHEN et al., 2001)

Estes metais podem apresentar um grave risco à saúde por terem a característica de bioacumulação, ou seja, os organismos não são capazes de eliminá-los. A contaminação em batons pode ir além dos metais pesados, apresentando outras substâncias químicas, como ftalatos, e microrganismos (KONIECKI et al., 2011).

Doenças neurodegenerativas, como Parkinson e Alzheimer, assim como depressão, problemas cognitivos, autismo, compulsão e Transtorno de Déficit de Atenção com Hiperatividade (TDAH) têm sido amplamente relacionadas com os danos causados por metais pesados no sistema nervoso central (ATSDR, 2007; BECHAN, 2014).

No início dos anos 2000 entidades reguladoras norte-americanas e europeias alertaram para a presença de substâncias perigosas em materiais usados no preparo de produtos cosméticos. A partir disto, desencadeou-se uma crescente preocupação com os potenciais riscos à saúde causados pelo uso destes produtos (GONDAL et al., 2010).

Mesmo com todos os estudos e melhorias nas formulações cosméticas, muitas pessoas ainda utilizam esses produtos, sem o menor conhecimento de sua composição e dos possíveis riscos que os mesmos podem ocasionar a saúde (ATZ, 2008).

2.1 Histórico sobre cosméticos

A palavra cosmética deriva da palavra grega *kosmetikós*, que significa “hábil em adornar”. O hábito de pintar o rosto vem de muitos anos atrás desde a pré-história onde homens e mulheres pintavam seus rostos, e há registros históricos que o homem de Neandertal pintava sua face de vermelho, marrom e amarelo, com substâncias à base de argila, lama e arsênio. Existem evidências arqueológicas do uso de cosméticos para embelezamento e higiene pessoal desde 4000 anos antes de Cristo. Os primeiros registros tratam dos egípcios, que pintavam os olhos com sais de antimônio para evitar a contemplação direta do Deus Ra, representado pelo sol. Registros de historiadores romanos relatam que a rainha Cleópatra frequentemente se banhava com leite para manter pele e cabelos hidratados (ATZ, 2008; VIATA, 2008; SANTANA, et al., 2008).

O batom é um cosmético utilizado mundialmente pelas mulheres de todas as classes sociais para colorir e realçar os lábios, seu uso data-se desde o Egito Antigo, onde as egípcias coloriam os lábios, com uma mistura a base de frutas vermelhas e banha de galinha (ATZ, 2008; SOUZA; JUNIOR, 2010).

Na civilização Greco- Romana o uso de cosméticos era evidente no que dizia respeito ao hábito da população em utilizar óleo de oliva como um meio de se perfumarem e se limparem. Eles misturavam o óleo com infusões de ervas juntamente com areia e se aplicavam no corpo, a mistura era então removida levando com ela resíduos e células mortas (COUTEUR; BURRESON, 2006). Além do óleo, os gregos e romanos utilizavam pó e cremes brancos para dar coloração e textura à pele assim como substâncias de origem mineral,

vegetal ou animal como tinturas para os cabelos, os romanos também usavam um corante como *rouge* para a face (WITKOWSKI; PARISH, 2001).

Na Idade Média, o ato de se maquiar foi condenado pelo Cristianismo, por ser considerado uma vaidade que modificava a aparência original das mulheres e a retomada do uso das maquiagens veio no período da Renascença, em meados do Século XV, que trouxe novamente a ênfase da beleza da mulher (ISAAC, 2016).

Com o fim do Império Romano deu-se início a Era Medieval onde a utilização dos cosméticos sofreu uma drástica queda devido a questões religiosas, porém durante as cruzadas, os cosméticos voltam a atrair a atenção da população. Com o passar dos anos e séculos os estudos para aperfeiçoar, assim como descobrir novas formulações, foram crescendo juntamente com o interesse e consumo da civilização (PARISH; CRISSEY, 1988).

Na Bíblia, é possível encontrar muitos relatos do uso de cosméticos pelos israelitas e por outros povos do antigo Oriente Médio, como: a pintura dos cílios (de Jezebel) com um produto à base de carvão; os tratamentos de beleza e banhos com bálsamos que Ester tomava para amaciar sua pele; e a lavagem com vários perfumes e óleos de banho dos pés de Jesus, por Maria - irmã de Lázaro (SANTANA, et al., 2008; SILVA, 2014).

Os gregos e romanos foram os primeiros povos a produzir sabões, que eram preparados a partir de extratos vegetais muito comuns no Mediterrâneo, como o azeite de oliva e o óleo de pinho, e também a partir de minerais alcalinos obtidos a partir da moagem de rochas. Atores do teatro romano eram grandes usuários de maquiagem para poderem incorporar diferentes personagens ao seu repertório. (VIATA, 2008; AUGUSTO, 2014.)

No Egito Antigo a maquiagem também era usada, entre homens e mulheres onde a pintura tradicional dos olhos era feito com uma pasta a base de cristais de malaquita o que lhe conferia a cor esverdeada ao redor dos olhos e servia para proteger contra insetos, infecções, os raios solares e de tempestades de areia; alongava-se o olhar com o *khôl*- pasta preta de gordura animal e sulfeto de chumbo natural. Os faraós e suas esposas pintavam o rosto, tingiam as perucas. Utilizavam extratos vegetais e compostos metálicos para tingir barba, pêlos e cabelos- do vermelho ao negro-conhecidos como hena, que é um dos cosméticos mais antigos que conhecemos. As egípcias utilizavam nos lábios uma tintura a base de ocre vermelho aplicada com um pincel e as gregas usavam uma substância semelhante ao óleo de girassol (PEYREFITE; CHIVOT, 1998; FRANQUILINO, 2011).

Em busca de uma pele mais viçosa e driblando os poucos recursos da época, as damas das antigas sociedades greco-romanas chegavam a utilizar fórmulas excêntricas como excremento de crocodilo misturado com água, flores, pomadas compostas com gordura de

pato, unguento rosado e aranha amassada, e ainda máscaras de sopa de pão com leite de burra e pombo triturado com pérolas em pó, mel e canfora (EVELINE, 2004).

O pudor com o corpo fez com que os banhos por imersão adotasse uma estratégia: para deixar a água turva, dissolvia-se farelo, amêndoa em pó ou resina em aguardente de vinho, mas o mais comum era usar uma roupa de banho ou as roupas íntimas. Maria Antonieta banhava-se todos os dias de manhã, mostrando mudanças dentro da realeza do final da Idade Moderna (ASHENBURG, 2007).

2.2 Batom e sua composição

Os cosméticos englobam produtos como batons, blush e sombra para os olhos, que possuem como principal característica alterar a aparência facial. As sombras para os olhos, por exemplo, tem a função de colorir em especial às pálpebras alterando a sua aparência. As sombras podem ser encontradas em diferentes formas: pós-prensados, cremes, lápis, entre outras (DRAELOS, 2001).

A composição de um batom difere entre as marcas produtoras, que utilizam para formar a base uma variedade de ceras, óleos, lubrificantes, antioxidantes, emolientes, pigmentos e materiais de preenchimento como sílica, mica e dióxido de titânio, sendo este último também utilizado com finalidade de bloquear raios ultravioletas (GUNDUZ; AKMAN, 2013).

Sendo a parafina o composto principal, um hidrocarboneto, logo é apolar e hidrofóbico, não se dissolve facilmente em meio aquoso. (RIBEIRO, 2010).

É válido destacar o dióxido de titânio (TiO_2) que proporciona uma aparência opaca ao produto, Caolim é utilizado para garantir maciez e adesão a pele, mica misturado a pigmentos para adicionar cor aos produtos, cobre (Cu), alumínio (Al), latão, pó de ouro ou de prata conferem acabamento metálico brilhante, pigmentos e corantes além de conferirem a cor desejada são responsáveis pela maleabilidade pela fixação e durabilidade do produto, principalmente de batons (AUGUSTO, 2014; SITI ZULAIKHA, 2015; MAEHATA, 2016; BARROS, 2016; FARIAS, 2017) .

Metais pesados podem estar presentes nos ingredientes utilizados no preparo de batons. O chumbo é o contaminante mais conhecido encontrado em batons. Outros metais como cádmio e cromo também ocorrem com frequência nestes produtos. Um estudo recente apontou a presença de outros metais importantes como alumínio, manganês e titânio em produtos labiais frequentemente usados por jovens norte-americanas (LIU; HAMMOND; ROJAS-CHEATHAM, 2013).

O chumbo é considerado um metal pesado tóxico cumulativo e não essencial para o organismo humano que, se absorvido pelo organismo, afeta praticamente todos os órgãos do corpo. Por isso é considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) um dos elementos químicos mais nocivos à saúde, uma vez que a intoxicação por chumbo ou compostos de chumbo, dependendo da magnitude, pode causar até mesmo a morte (MOREIRA, 2004).

O conservante comum mais utilizado é o parabeno - apresenta toxicidade relativamente baixa sendo absorvidos e excretados como metabólito - liberador de formaldeído que em solução com água é utilizado como conservante, e pode causar sensibilidade levando a dermatite (JUHÁSZ, 2014; SITI ZULAIKHA, 2015).

Os pigmentos inorgânicos mais utilizados são os óxidos metálicos como óxido de ferro, titânio, zinco entre outros. Corantes orgânicos como os bromoácidos, substância ácida de cor laranja que muda sua coloração para vermelho-púrpura após ser neutralizada no tecido dos lábios, também são utilizados na formulação de batons (SOARES, 2012).

Quanto aos pigmentos (FIG.04), Rebello (2004) descreve que são corantes, em sua maioria insolúvel em solventes orgânicos e água. Geralmente estão em forma de pó e uma diferença entre pigmento e corante é que o primeiro tem alto poder de cobertura.

Quanto aos pigmentos, são descritos como corantes, e em sua maioria insolúvel em solventes orgânicos e água. Geralmente estão em forma de pó e uma diferença entre pigmento e corante é que o primeiro tem alto poder de cobertura (Figura 2). (REBELLO, 2004 citado por MAEHATA, 2016).

Figura 2- Pigmentos em forma de corantes usados na composição dos batons



Fonte: Rebello (2004)

O chumbo (Pb) é tido como o contaminante mais comum encontrado em batons. Outros metais pesados como cádmio (Cd) e cromo (Cr) também são frequentes. Estes metais

podem apresentar um grave risco à saúde por terem a característica de bioacumulação, ou seja, os organismos não são capazes de eliminá-los (KONIECKI et al., 2011).

Esses elementos tóxicos e seus compostos quando solúveis em água podem ser parcialmente absorvidos pela pele, principalmente se o cosmético é formulado sob a forma pastosa ou líquida. (SAINIO et al., 2000).

O xenobiótico ftalato, um aditivo utilizado pela indústria para conferir maleabilidade ao plástico, também é muito encontrado em produtos de higiene pessoal e cosméticos (WANG et al., 2008; KONIECKI et al., 2011). Sua presença em batons tem sido associada ao desenvolvimento de doenças autoimunes (WANG et al., 2008).

2.3 Efeitos dos resíduos de metais encontrados nos cosméticos sobre o organismo

Os metais pesados são quimicamente definidos como um grupo de elementos situados entre o Cobre (Cu) e o Chumbo (Pb) na tabela periódica (GIMBERT et al., 2008) Estes metais são quimicamente muito reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los de uma forma rápida e eficaz (AVILA-CAMPOS, 2008; COLACIOPPO, 2001).

Os produtos cosméticos que entram em contato direto com a pele podem ser absorvidos e atingir os órgãos internos através da via sistêmica. Os produtos que entram em contato com mucosas, como os batons, são ainda mais preocupantes por oferecerem o risco de ingestão oral (GONDAL et al., 2010). Em batons, a maior preocupação é com os corantes vermelhos utilizados na produção de batons de longa duração (GONDAL et al., 2010).

A bioacumulação é o principal fator que faz com que esses elementos se tornem tão nocivos para a saúde, ou seja, os seres vivos não são capazes de excretar esses metais (MAEHATA, 2016), o que provoca muitas alterações no organismo.

2.3.1 Chumbo

A definição de batons oferecida pela Legislação Brasileira, a qual é regida pela Lei nº6.360 de 1976 (BRASIL, 1977) aborda a questão da contaminação dos produtos cosméticos, e menciona que o chumbo é o metal mais comumente encontrado em batons, isto é, um contaminante de risco elevado.

Em cosméticos, o chumbo pode se originar dos ingredientes que contenham o metal naturalmente ou derivar da contaminação de recipientes plásticos e metálicos usados durante o processo de fabricação (GUNDUZ; AKMAN, 2013).

O chumbo (Pb) é um metal que causa danos ao sistema renal e nervoso central, perda de memória, entre outros problemas de saúde e podem ser encontrados em cosméticos labiais conforme relatado por LIU (2013), HARRIS (2013), ATZ (2008) e NNOROM (2005).

O Pb é mais tóxico para fetos, bebês e crianças cujo sistema nervoso ainda está em desenvolvimento, podendo apresentar lento desenvolvimento mental, má formação do esqueleto e encefalopatia, dependendo do tempo de exposição (GONDAL et al., 2010).

A aplicação de produtos cosméticos contendo Pb diariamente e várias vezes ao dia, pode resultar em exposições cumulativas significativas para o usuário (MONNOT et al., 2015).

Os efeitos agudos do envenenamento incluem a perda de apetite, fraqueza, vômitos, anemia e convulsões que podem levar a danos cerebrais permanentes ou morte (GONDAL et al., 2010). Os efeitos crônicos do chumbo no organismo são principalmente neurológicos, hematológicos e renais (KLAASSEN; WATKINS, 2012). Assim, exposições crônicas levam ao acúmulo do metal no organismo. Ele é absorvido pelas hemácias e distribuído para os tecidos, acumulando-se principalmente no fígado, rins e sistema nervoso, com especial sensibilidade para este último (GONDAL et al., 2010).

No sangue, o chumbo interfere na biossíntese do heme, ocasionando na quelação de zinco no local geralmente ocupado pelo ferro. Somente em casos mais graves de intoxicação é que se observa anemia (KLAASSEN; WATKINS, 2012).

2.3.2 Cádmio

Embora ainda não se tenha precisão sobre a origem do cádmio encontrado em produtos cosméticos, sabe-se que sua presença é determinada pela utilização de matérias-primas de baixa qualidade ou como impurezas do processo de fabricação (VOLPE et al., 2012).

Segundo LIU et al., (2013) o elemento cádmio (Cd) e seus compostos se forem cronicamente expostos por vias orais, podem levar a disfunções renais e ósseas. Os limites aceitáveis pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), para ingestão diária, que é de 0,38 µg/dia.

O cádmio apresenta potente efeito citotóxico sobre as células neuronais, ocasionando distúrbios neurológicos como dificuldade de aprendizado e hiperatividade em crianças. Pelo mecanismo de estresse oxidativo, o cádmio ainda pode promover dano a proteínas e, conseqüentemente, neurodegeneração (VOLPE et al., 2012). Ele afeta também os tecidos ósseos provocando perda de cálcio que pode induzir um quadro de osteoporose. É ainda um agente etiológico da hipertensão essencial e também apresenta potencial carcinogênico para exposições ocupacionais (KLAASSEN; WATKINS, 2012).

2.3.3 Arsênio

A principal forma de contaminação por este metal é pela ingestão de água potável contaminada, advinda de fontes naturais (VAHTER, 2007). Pode também ser encontrado em alimentos e produtos cosméticos fabricados com matérias-primas contaminadas, como água, pigmentos e outros componentes inorgânicos (KLAASSEN; WATKINS, 2012).

Os problemas relacionados à saúde causados por esse metal dependem da forma, da dose, da frequência e do tempo de absorção. Podem variar desde lesões na pele até problemas respiratórios, doenças cardiovasculares, distúrbios neurológicos e câncer. Com relação ao sistema nervoso central, observa-se que o arsênio parece ter efeitos tóxicos sobre os neurotransmissores envolvidos na sinalização celular (HWANG et al., 1997; SANTOS et al., 2003).

A toxicidade crônica está relacionada com a exposição à pele, tendo como consequência mais comum o câncer de pele. Ainda pode ocorrer efeito crônico no fígado, progredindo de hepatomegalia até carcinoma hepato celular. A neuropatia periférica também é comum, iniciando com dormência nas mãos e pés até sensações dolorosas de alfinetadas na pele (KLAASSEN; WATKINS, 2012). A exposição fetal ao arsênio resulta em aumento de mortalidade por câncer de pulmão em jovens adultos (KLAASSEN; WATKINS, 2012).

O estresse oxidativo também tem sido relatado como possível mecanismo responsável pelo potencial carcinogênico do arsênio e pode, igualmente, desempenhar um papel na neurotoxicidade (GOEBEL et al., 1990; XI et al., 2010).

Além de efeitos relacionados ao câncer, existe a associação entre a exposição ao arsênio e o desenvolvimento de doenças como diabetes, tosse crônica e efeitos tóxicos nos rins, fígado, sistema cardiovascular e sistema nervoso central e periférico (VAHTER, 2007).

2.3.4 Manganês

O Manganês (Mn) é um elemento essencial para o funcionamento e regulação de muitas reações celulares e bioquímicas (SIDORYK-WEGRZYNOWICZ; ASCHNER, 2013).

O acúmulo excessivo de manganês no sistema nervoso central desencadeia uma neurotoxicidade chamada de manganismo. É caracterizada por alguns sintomas psicóticos iniciais sendo frequentemente seguido por sintomas crônicos semelhantes aos de doença de Parkinson (SIDORYK-WEGRZYNOWICZ; ASCHNER, 2013).

2.3.5 Alumínio

A contaminação com este metal pode causar alterações esqueléticas, hematológicas e/ou neurológicas (HAN et al., 2013). É através da ruptura da homeostase de metais como magnésio, cálcio e ferro que o alumínio desencadeia muitas alterações bioquímicas (KAWAHARA, 2011). A exposição ocupacional por alumínio (Al) pode provocar toxicidade em trabalhadores. Entre os efeitos mais frequentes, encontra-se a fibrose pulmonar, decorrente da inalação de poeira do metal (KLAASSEN; WATKINS, 2012).

Estudos também têm revelado que o acúmulo de alumínio no cérebro pode causar várias alterações neuropatológicas, comprometimento no sistema de neurotransmissão e, progressivamente, déficits de comportamento (LI et al., 2006; ABU-TAWEEL et al., 2012).

Em cosméticos, é encontrado principalmente nos corantes a base de mica. Este minério apresenta o alumínio em sua composição natural e é largamente utilizado como corante, tendo seu uso em cosméticos permitido na União Europeia e Japão (SUJIT KUMAR et al., 2012).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Determinar os teores de metais em batons vendidos no comércio de importados e nas grandes redes de cosméticos da cidade de São Luís- MA, visando verificar se os dados estão de acordo com a legislação específica.

3.2 Objetivos específicos

- Propor um procedimento no preparo das amostras (bloco digestor) para a quantificação de metais;
- Determinar e quantificar o teor de metais em batons, por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES);
- Estabelecer comparações dos resultados obtidos com os da Legislação vigente e com os estudos já realizados;

4. MATERIAIS E METÓDOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Amostras

Foram coletadas amostras de batons, vendidos no comércio de importados (A) representados na figura 3 e em redes de cosméticos (X) figura 4 na cidade de São Luís – MA, as matérias-primas utilizadas para a realização das análises foram nas cores vermelho e lilás estando entre as cores mais utilizadas pela população feminina, totalizando 4 amostras.

Figura 3- Batons de marca A utilizados para a análise



Fonte: Autor (2019)

Figura 4- Batons de marca X utilizados para a análise



Fonte: Autor (2019)

Após a aquisição, as amostras foram pesadas (0,3g) em balança analítica, (Figura 5) posteriormente feita à digestão em bloco digestor de marca QUIMIS com ácidos e água deionizada, as amostras foram estocadas em embalagens apropriadas até o momento das análises da matéria orgânica para quantificar os metais.

Figura 5- Balança analítica utilizada para pesagem das amostras



Fonte: Google imagens (2019)

4.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o preparo das amostras são pertencentes ao laboratório de Pesquisa em Química Analítica (LPQA) e ao Pavilhão Tecnológico do Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), localizados no Município de São Luís, Maranhão. Sendo eles: balança analítica, bloco digestor, capela.

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Solos da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), num Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), modelo 720 ES da marca Varian. (Figura 6).

Figura 6- Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)



Fonte: Autor (2019)

4.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de procedência Merck e de pureza analítica (Ácido Nítrico (HNO_3), Ácido Perclórico (HClO_4), Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)) e água deionizada.

5. MÉTODOS

5.1 Digestão Ácida das Amostras

O método de digestão em bloco digestor foi proposto pelo o autor, onde as amostras utilizadas para esta análise foram obtidas através de compra e com auxílio de uma balança analítica foram pesados 0,3 g de cada amostra de batom. Em seguida a amostra foi levada para a capela (figura 7) como medidas de segurança, onde as mesmas foram transferidas para tubos de ensaio e adicionado, em cada tubo, 1ml de Ácido Nítrico (HNO_3), 1ml de Ácido Perclórico (HClO_4), 5ml de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) e 1ml de água deionizada. Para o preparo do branco foi utilizado os ácidos já citados acima e água deionizada utilizando as mesmas quantidades.

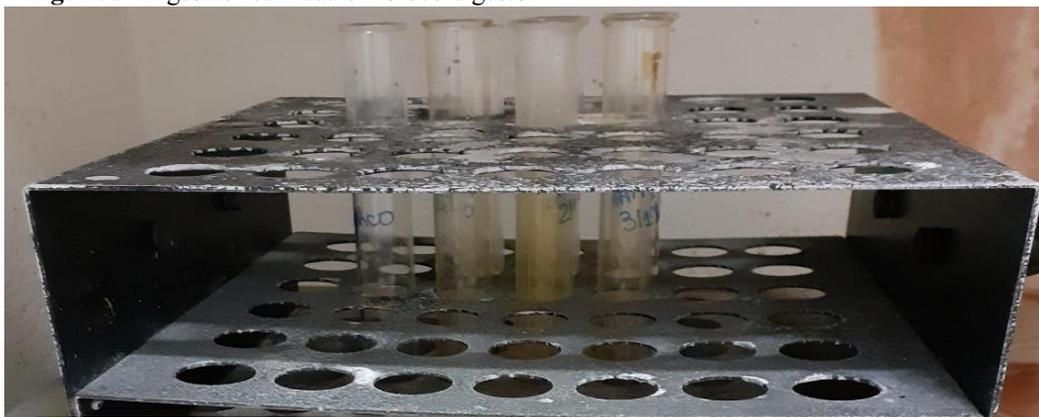
Figura 7- Capela utilizada para realizar a transferência das amostras para os tubos de ensaio



Fonte: Autor (2019)

A digestão das amostras de batons representadas pela marca A e marca X foi realizado em triplicata, totalizando 12 amostras. Após adição dos reagentes e da água deionizada, os tubos de ensaio foram levados ao bloco digestor conforme figura 8, por uma hora até completa digestão. Decorrido o tempo, deu-se início à preparação das diluições das amostras com água deionizada em balão de 50 ml.

Figura 8- Digestão realizada em bloco digestor



Fonte: Autor (2019)

5.2 Determinação de Metais por Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

Os teores dos metais (Chumbo, Alumínio, Cádmio, Manganês, Ferro, entre outros) nas amostras foram determinados num Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), modelo 720 ES da marca Varian. Os parâmetros operacionais que foram utilizados nas análises por ICP-OES são apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros operacionais par análise por ICP- OES

Potência da fonte de radiofrequência	1000 W
Fluxo do plasma	15 L min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Fluxo do nebulizador	0,5 L min ⁻¹
Fluxo do gás da amostra	0,7 L min ⁻¹
Número de replicatas	3

As curvas de calibração foram preparadas em concentrações específicas para cada metal. Cada leitura foi realizada em triplicata e a média desses valores, obtida em µg/g que será usada como valor real da amostra.

As leituras dos metais foram feitas nos comprimentos de onda e configuração instrumental (axial ou radial) de acordo com o equipamento e a construção das curvas foram feitas utilizando o programa Excel.

5.3 Precisão do Método

A precisão de um método analítico representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (MARTINIANO, 2008). A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluta (s), que utiliza um número significativo de medições.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$$

Onde \bar{X} é a média aritmética de um pequeno número de medições (média das determinações), X é o valor individual de uma medição e N é o número de medições.

5.4 Análise Estatística

Para a análise estatística, foi utilizado o cálculo das médias (\bar{X}) e desvio padrão (SD). Através do programa bioestat 5.0, os dados coletados foram tratados estatisticamente.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ANVISA estabelece uma lista de substâncias de uso proibido em cosméticos no Brasil, onde metais como arsênio, chumbo, cádmio, cromo e mercúrio ficam proibidos nas formulações de batons, porém o uso de alguns destes metais como o arsênio e o chumbo são permitidos na forma de corantes, desde que estes não contenham um nível de impurezas maior que 3 ppm de arsênio e 20 ppm de chumbo (BRASIL, 2006; DIAS, 2013).

O trabalho teve como intenção analisar e quantificar o teor de metais (chumbo, alumínio, cádmio, manganês, entre outros) em batons vendidos no comércio de importados e nas grandes redes de cosméticos da cidade de São Luís pelo método de Espectrometria Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

6.1 Determinação dos elementos metálicos

Algumas das técnicas espectroanalíticas mais empregadas na determinação elementar são: ISP-OES, GF AAS, LIBS, ICP-MS, entre outras. Grande parte dos trabalhos científicos utilizam ICP-OES (CAPELLI; et al., 2014).

Para determinação dos cátions pesados em batom foi utilizado o método por Espectrometria Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), modelo 720 ES da marca Varian. Este método é utilizado para determinação quantitativa de elementos (metais, semi-metais e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos (tecidos e fluidos), ambientais (solos, águas, sedimentos e plantas), alimentos, etc. Nesse método a amostra líquida utilizada é aspirada por um fluxo de gás carregador. No geral é uma técnica que apresenta boa sensibilidade e também é multielementar.

Assim foi possível realizar uma determinação quantitativa da composição metálica dos batons analisados. Durante a leitura dos batons de marca A de cor vermelho foi encontrado 5 diferentes elementos metálicos: Ca, Fe, Hg, K, Na (tabela 2), os mesmos elementos foram encontrados nos batons de cor lilás (tabela 3).

Tabela 2- Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - µg/g), em batons de marca A de cor vermelho

Amostras	Branco	Ca	Fe	Hg	K	Na
1	0,36365	4,55479	0,31021	0,06467	0,18412	4,01730
2	0,32044	4,32514	0,26002	0,06822	0,18401	3,79168
3	0,33098	4,3524	0,30013	0,07954	0,17505	3,80157
X̄	0,33835	4,41077	0,29012	0,07081	0,18106	3,8701
S	0,02	0,12	0,02	0,007	0,005	0,12

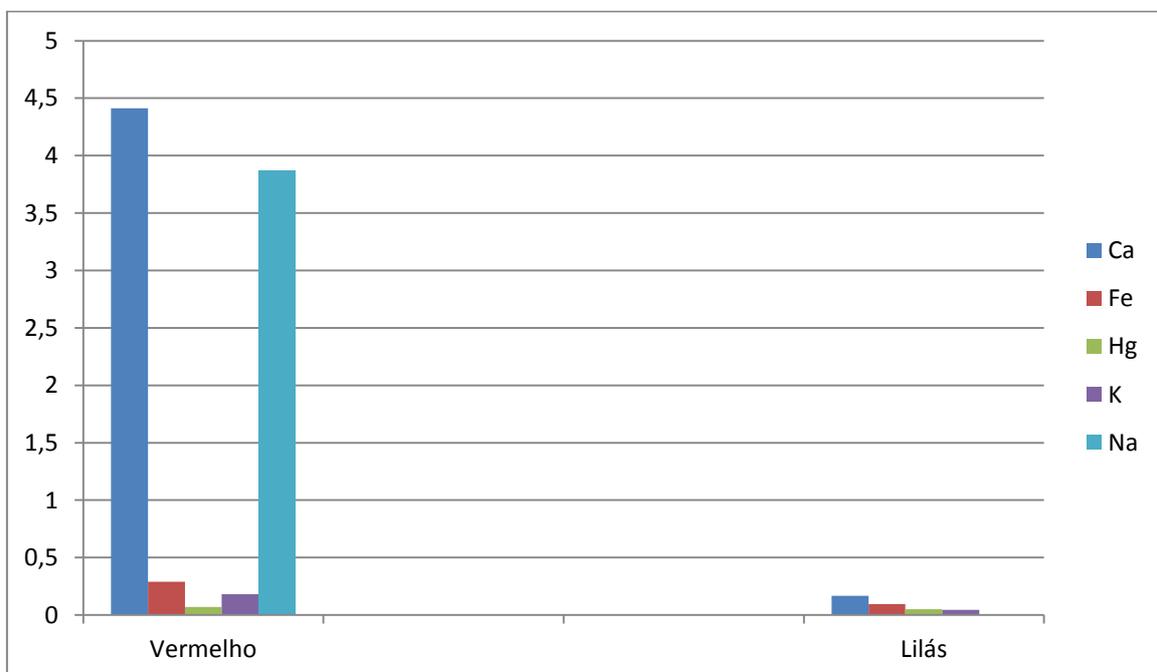
Tabela 3- Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/g}$), em batons de marca A de cor lilás

Amostras	Branco	Ca	Fe	Hg	K	Na
1	0,36365	0,171114	0,085091	0,02292	0,041381	0,8071
2	0,32044	0,161901	0,103282	0,03894	0,041785	0,7404
3	0,33098	0,172915	0,096072	0,04785	0,051684	0,8216
\bar{X}	0,33835	0,1686	0,0948	0,0496	0,0449	0,7897
S	0,022	0,005	0,009	0,011	0,005	0,043

Fazendo uma comparação com os valores estabelecidos pela ANVISA todos os elementos encontrados nas amostras estão dentro dos padrões permitidos com valores bem abaixo. O que caracteriza o produto como apto para uso sem causar danos à saúde.

Dentre os elementos encontrados os que apresentaram maiores concentrações foram o Ca e Na no batom de cor vermelho (gráfico 1).

Gráfico 1- Resultados dos metais encontrados nos batons de marca A e seus respectivos valores



Fonte: Autor (2019)

Não foi possível detectar os elementos (Cromo, Cobre, Mercúrio, Magnésio, Manganês, Chumbo e Zinco), pois estavam abaixo do limite de detecção do equipamento com valores negativos considerados como zero, conforme a tabela 4.

Tabela 4- Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/g}$), em batons de marca (A) fora dos limites de detecção.

Elemento	Padrão (branco)	Vermelho	Lilás
Cr	-0,00293	- 0,00377	-0,00486
Cu	-0,04235	-0,04564	-0,05735
Mg	-0,12507	-0,30286	-0,20234
Mn	-0,04123	-0,10031	-0,15125
Pb	-0,08249	-0,10218	-0,23814
Zn	-0,01831	-0,10245	-0,20269

A partir dos resultados obtidos foi feito uma comparação das concentrações de metais nas amostras pela análise de ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/g}$), conforme mostra tabela 5 no batom de cor vermelho de marca A com um estudo realizado por (MAEHATA, 2016). Sendo possível observar que os valores do elemento Ca se aproximam nos dois estudos, no entanto os valores de Fe e K do presente estudo revelaram valores bem abaixo.

Tabela 5- Comparação de concentrações de metais pela análise de ICP-OES (ppm- $\mu\text{g/g}$) obtidos em Maehata (2016) e no presente estudo em batom de cor vermelho de marca A

Referência	Ca	Fe	k
1	4,15	14,97	27,35
2	4,41	0,29	0,18

Nota: 1 - Maehata (2016); 2- Presente trabalho

Não foi possível obter resultados para os batons de marca X, por motivos operacionais do equipamento (ICP-OES) onde o mesmo estava em manutenção no período das análises.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram que o método de ICP-OES para a análise das amostras de batons foi eficiente, visto que foi possível determinar elementos metálicos.

Os batons analisados cumprem com o requerido pela legislação nacional quanto aos limites impostos para metais pesados, pois apresentaram resultados satisfatórios, não representando riscos à saúde da população.

Mostram-se satisfatórios em comparação com estudos já realizados, podendo ser possível observar valores abaixo do que os publicados na literatura.

Vale ressaltar que os resultados do trabalho se referem a um grupo restrito de cosméticos labiais, sendo assim, há uma possibilidade de outros batons (de marcas e cores diferentes) apresentarem metais tóxicos.

Esse trabalho abriu diversas possibilidades quanto a novos estudos em cosméticos, seja na área ambiental, na área de saúde pública ou em estudos que abordem as duas frentes.

Diante disso, pode-se pesquisar sobre uma gama maior de batons a serem analisados, estudar um grupo bastante específico de batons (as últimas novidades, como os batons matte, por exemplo) ou inclusive estudar outros tipos de cosméticos labiais (gloss, brilho labial, batons infantis).

REFERÊNCIAS

ABIHPEC – Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos Batom comemora 100 anos: **Brasil é o quarto maior consumidor do mundo**. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/2015/09/batom-comemora-100-anos-brasil-e-o-quarto-maior-consumidor-do-mundo-leia-mais-em-httpzip-netbgr5j2/>>.

ABIHPEC. Mercado brasileiro de HPPC: **quarta posição mundial com sensação de terceira**. 2017.

ABIHPEC – Associação Brasileira da indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Panorama do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. Relatório Anual 2016.

ABU-TAWEEL, G.M. et al., **Neurobehavioral toxic effects of perinatal oral exposure to aluminum on the develop mental motor reflexes, learning, memory and brain neurotransmitters of mice offspring**. Pharmacol Biochemistry Behavior; 101 (1): 49-56, 2012.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. III. **Caderno de tendências 2014/2015**. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/estudo/>>.

ALMEIDA, L. S. **An Overview of Trials' Accreditation and Recognition of Brazilian Tests Used for the Safety Evaluation of Cosmetic Product**. Cosmetics. v.3, n.2, p. 2-16, 2016.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Lei Nº 6360/1976, Resolução Nº 79/2000.

ASHENBURG, Katherine. **Passando a limpo: O banho: de Roma Antiga até hoje**. São Paulo. SP: Larousse. 2017.

ATSDR - **Agency For Toxic Substance And Disease Registry**. US Department of Health and Human Services. CERCLA priority list of substances, 2007.

ATZ, V. L. **Desenvolvimento de métodos para determinação de elementos traços em sombra para área dos olhos e batom**. 2008. 60f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

AUGUSTO, A. S. **Determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb em cosméticos infantis empregando técnicas espectro analíticas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2014.

AVILA-CAMPOS, M. J.; **Metais Pesados e Seus Efeitos**; www.mundodoquimico.hpg.com.br; 2008;

BARROS, A. I. **Desenvolvimento de métodos para a determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos**. 2016. 145 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

BATISTA, E. F.; **Diferentes estratégias espectro analíticas para a determinação de metais em cosméticos**. Tese de Doutorado. São Carlos - UFSCar, 2016.

BECHAN, S. et al. **Biomedical Implications of Heavy Metals Induced Imbalances in Redox Systems**. BioMed Research International; 2014.

BRASIL, Ministério da Saúde. ANVISA. **Lista de Substâncias que não podem ser utilizadas em Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes**, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 44, de 09 de Agosto de 2012. Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre “**Lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**” e dá outras providências.

BRASIL. Decreto nº 79.094, de 5 de janeiro de 1977. Regulamenta a Lei nº 6.360, de 23 de setembro de 1976, que submete a sistema de vigilância sanitária os medicamentos, insumos farmacêuticos, drogas, correlatos, cosméticos, produtos de higiene, saneamento e outros. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 07 jan. 1977. Seção 1, p. 11. (Revogado pelo Decreto nº8077/2013).

BRASIL. Lei Federal nº 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 de Setembro de 1976.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA-RDC Nº 15, DE 24 ABRIL DE 2015. Dispõe sobre os requisitos técnicos para a concessão de registro de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes infantis e dá outras providências.

BRASIL. RDC/ANVISA nº 79, 28 de agosto de 2000. Estabelecer a definição e Classificação de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, e com abrangência neste contexto.

CAPELLI, C, et al. “**Determination of arsenic, cadmium, cobalt, chromium, nickel, and lead in cosmetic face-powders: optimization of extraction and validation**”. Anal. Lett, 47 (7): 1201-1209, 2014.

CHAUDHRI, S.; JAIN, N. History of cosmetics. **Asian Journal of Pharmaceutics**, n.3, p.164-167, 2009. Disponível em: < <http://www.asiapharmaceutics.info/article.asp?issn=0973-398;year=2009;volume=3;issue=3;spage=164;epage=167;aulast=Chaudhri> >

CHEN, F. et al. **Carcinogenic metals and NF-kB activation**. **Molecular and Cellular Biochemistry**; 222 (1-2): 159-171, 2001.

CHEN, X.; SULLIVAN, D. A.; SULLIVAN A. G.; KAM, W. R.; LIU, Y. **Toxicity of cosmetic preservatives on human ocular surface and adnexal cells**. *Experimental Eye Research*, pag. 188-197. V. 170, 2018.

COLACIOPPO, SÉRGIO; *Higiene e Toxicologia Ocupacional – Metais Pesados*; Universidade de São Paulo; Brasil; 2001.

COUTEUR, P.L.; BURRESON, J. “**Os botões de Napoleão: As 17 Moléculas que Mudaram a História**” 1ª ed. Jorge Zahar, Rio de Janeiro, 2006. P. 343.

CUNICO, M. M.; LIMA, C. P. **Os cosméticos e os riscos da vaidade precoce**. In: TREBIEN, Herbert Arlindo. Medicamentos: benefícios e riscos com ênfase na automedicação. Setor de Ciências Biológicas, Pró-reitora de Extensão e Cultura, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011. P. 285 – 298.

DIAS, A. C. E. **Contaminantes em Batom: Riscos e Aspectos Regulatórios**. Goiás: PUC, 2013.

DRAELOS, Z.M.D. **Cosméticos em dermatologia**. V.M.F. Artes Médicas (Edit) p.35, 2005.

DRAELOS, Z.D. **Cosméticos em dermatologia 2**. Ed. Rio de Janeiro: Revinter, 1999. P. 61.

DRAELOS, ZD. “**Special considerations in eye cosmetics**” Clin.Dermatol., 19 424-430,2001.

EVELINE. Cláudia. **Cosmetologia: uma antiga ciência, cada vez mais atual**. Revista Bel Col, Ed. 020, março 2004.

FARIAS, L. V. **Tratamento de amostra de cosméticos faciais para análise eletroquímica de cobre, chumbo e zinco**. 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, 2017.

FERREIRA, A.B.H. **Dicionário Aurélio básico da língua portuguesa**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1975, p. 89.

FLORA, S. J. S. et al. **Heavy metal induced oxidative stress & its possible reversal by chelation therapy**. Indian Journal of Medical Research; 128 (4): 501-523, 2008.

FRANQUILINO, Érica. **Maquiagem**. Revista Temática. Técnopress. N. 16, ano 6, março 2011.

GIMBERT, Frederic; Vijver, Martina G.; Coeurdassier, Michael; Scheifler, Renaud; Peijnenburg, Willie J. G. M.; Badot, Pierre-Marie; Vaufleury, Annette; How Subcellular Partitioning Can Help to Understand Heavy Metal Accumulation and Elimination Kinetics in Snails; Environmental Toxicology & Chemistry; Vol. 27 (6): 1284-1292; June; 2008.

GOEBEL, H.H. et al. **Polyneuropathy due to acute arsenic intoxication: biopsy studies**. J Neuropathol Exp Neurol; 49 (2): 137-149, 1990.

GOMES, R. K.; DAMAZIO, M. G. **Cosmetologia: descomplicando os princípios ativos**. 4. ed. São Paulo: Livraria Médica Paulista Editora, 2013.

GONDAL, M.A. et al. **Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using Laser Induced Breakdown Spectroscopy**. Journal Of Hazardous Materials, n. 175, p.726-732, 2010.

GUNDUZ, S.; AKMAN, S. Investigation of lead contents in lipsticks by solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**. n. 65, p. 34–37, 2013.

- HAN, S. et al. **How aluminum, an intracellular ROS generator promotes hepatic and neurological diseases: the metabolic tale.** *Cell Biology and Toxicology*; 29 (2): 75-84, 2013.
- HARRIS, Maria Inês. **Batom, Chumbo e Segurança do Consumidor.** *Cosmetics & Toiletries (Brasil)*, São Paulo, v. 25, p.52-55, jan/fev. 2013.
- HOFFMANN, L. M.; COMARELLA, L.; SIEBEN, P. G. **Segurança relacionada aos cosméticos e a importância da cosmetovigilância.** *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.16, n.2, 2015.
- HWANG, Y. H. et al. **IBD CERTIFICAÇÕES. Certificações orgânicos natrue cosmetics.** *Environmental arsenic exposure of children around a former copper smelter site.* *Environ Res*; 72 (1): 72-81, 1997.
- ISAAC, G. E. A. **O desenvolvimento sustentável do setor cosmético e o comportamento do consumidor frente aos cosméticos sustentáveis.** Dissertação (Mestrado em em Desenvolvimento Sustentável) - Centro Universitário Das Faculdades Associadas De Ensino – FAE, São João Da Boa Vista. 2016.
- JUHÁSZ, M. L. W.; MARMUR, E. S. **A review of selected chemical additives in cosmetic products.** *Dermatologic Therapy*, Vol. 27, P. 317–322, 2014.
- KAWAHARA, M.; NEGISHI, K. **Link between aluminum and the pathogenesis of Alzheimer’s disease: the integration of the aluminum and amyloid cascade hypotheses.** *International Journal of Alzheimer’s Disease*; ID 276393, 2011.
- KLAASSEN, C. D.; WATKINS III, J. B. **Fundamentos em Toxicologia de Casarett e Doull.** 2. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 460 p.
- KONIECKI, D. et al. **Phthalates in cosmetic and personal care products: Concentrations and possible dermal exposure.** *Environmental Research*, n.111, p.329-336, 2011.
- LEONARD, S. S. et al. **Metal-induced oxidative stress and signal transduction.** *Free Radical Biology and Medicine*; 37 (12): 1921- 1942, 2004.
- LI, X.P. et al. **Effect of aluminum trichloride on dissociated Ca²⁺ in hippocampus neuron cell as well as learning and memory.** *Chinese journal of industrial hygiene and occupational diseases*; 24 (3): 161-163, 2006.
- LIU, S.; HAMMOND, S. K.; ROJAS-CHEATHAM, A. **Concentrations and Potential Health Risks of Metals in Lip Products.** *Environmental Health Perspectives*, v. 121, n. 6, p. 705-710, 2013.
- MAEHATA, P. **Presença de elementos metálicos em cosméticos labiais: investigação dos impactos na saúde e o descarte no meio ambiente.** Dissertação (Mestrado). Autarquia Associada à Universidade de São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2016.
- MONNOT, A. D. et al. **An exposure and health risk assessment of lead (Pb) in lipstick.** *Food and Chemical Toxicology*, v. 80, p. 253–260, 2015.
- MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. **A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde,** 2004. *Ciência & Saúde Coletiva*, vol. 9, p. 167-181.

- NNOROM, I.C. Trace metal contents of facial (make-up) **cosmetics commonly used in Nigeria**. African Journal of Biotechnology, Uturu, v.4, p.1133-1138, out. 2005.
- OLIVEIRA D.J.; SILVA L.L. Bastão labial composto de aciclovir para o tratamento e prevenção do HSV-1. **Cadernos das Escolas de Saúde**. n. 8, p. 158-166, 2012.
- PARISH, LP.; CRISSEY,J.T. “**Cosmetics: a historical review**”. Clinic Dermatol. 6: 1-4, 1988.
- PEYREFITTE, G,; MARTINI.M.C;CHIVOT.M.; **Estética cosmética**: cosmetologia, biologia geral, biologia da pele. São Paulo: ed. Andrei. 1998.
- PRADO, M. J. V. et al. **A retirada do timerosal do mercado farmacêutico e sua substituição pelos derivados de amônio quaternário**. Avaliação do risco/benefício. Lecta, v. 22, n. 1/2, p. 37-47, 2004.
- RAMOS, M. S.; LUBI, N. **A Influência Da Tecnologia Na Maquiagem**. v. 55, n. 13, p. 1–17, UTP, 2014. RELACRE. Guia Relacre 3 Validação de resultados em laboratórios químicos. n.3, p. 1-47, 1996.
- REBELLO, T. **Guia de Produtos Cosméticos**. São Paulo: Editora Senac São Paulo. 2004
- RIBEIRO, C. de J. **Cosmetologia aplicada a dermo estética**. 2. ed., São Paulo: Pharmabooks Editora. 2010a.
- RIBEIRO, Daniela Cristina Camargo. **Produção e Análise Sensorial de Batom**, FEMA.<<https://cepein.femanet.com.br/BDigital/arqTccs/0611160021.pdf>> P 22, 2010b.
- SÁ, E. R. P. Programa de monitoramento do teor de chumbo em batons comercializados no município do Rio de Janeiro: **uma questão de saúde pública**. p. 44. IFRJ, Realengo, 2014.
- SAINIO, E. L.; Henriks, M. L.; and Kanerva, L.; **Contact Dermatitis**. 2000, 42, 5.
- SANTANA, A.; Figueiredo, L. C. P.; Cunha, R.D.; Poser, D. V.; Gallucci, L.; et. al.; **Cosméticos - À Base De Produtos Naturais**. Estudos de Mercado. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – Sebrae, 2008..
- SANTOS, E. C. O. et al. **Exposição ao mercúrio e ao arsênio em estados da Amazônia**: síntese dos estudos do Instituto Evandro Chagas/FUNASA. Rev Bras Epidemiol; 6 (2): 171-185, 2003.
- SARTORI, L. R.; LOPES, N. P.; GUARATINI, T. **A química no cuidado da pele**. Coleção Química no cotidiano, São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, v. 5, 2010.
- SIDORYK-WEGRZYNOWICZ, M.; ASCHNER, M. **Manganese toxicity in the central nervous system**: the glutamine/glutamate-c-aminobutyric acid cycle. Journal of Internal Medicine, n. 273, p.466–477, 2013.
- SILVA, A. F.; **Verificação secundária da presença microbiana e fatores associados à contaminação de produtos cosméticos**. Monografia, UFMG, 2014.
- SITI ZULAIKHA R.; SHARIFAH NORKHADIJAH S. I.; PRAVEENA S. M. **Hazardous Ingredients in Cosmetics and Personal Care Products and Health Concern**: A Review. Public Health Research. Scientific & Academic Publishing, vol 5, pag. 7-15, 2015.

SOARES, A. R. **Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Chumbo e Níquel em Produtos Cosméticos e Cabelo por GF AAS**. 2012. 149 f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química. Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

SOUZA, V. M.; ANTUNES JUNIOR, D. **Ativos dermatológicos**. 3ª Ed. São Paulo: Pharmabooks, 2010. 243p.

SUJIT KUMAR, et al. **Regulation for safety and quality of cosmetics vis-a-vis colourants in India compared with other nations**. *Der Pharmacia Lettre*, v.1, n.4, p.181-191, 2012.

TSATALIS, J. P., et al. **Narcissus' reflection: toxic ingredients in cosmetics through the ages**. *International Journal of Dermatology*, 56, 2017. P. 239–241.

VAHTER, M. E. **Interactions between Arsenic-Induced Toxicity and Nutrition in Early Life**. *The Journal of Nutrition*, n. 137, p. 2798-2804, 2007.

VIATA, Carlota R. **História da Maquiagem, da Cosmética e do Penteador**: Em busca da perfeição. Anhembi-Morumbi, 1ª Ed., 2008, 160p.

VOLPE, M.G. et al. Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. **Microchemical Journal**, n. 101, p.65-69, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X11002086>>.

WANG, J. et al. Is lipstick associated with the development of systemic lupus erythematosus (SLE)? **Clinical Rheumatology**, n.27, p.1183-1187, 2008.

WITKOWSKI, J. A.; PARISH, L.C. **“You’ve come a long way baby: a history of cosmetic lead toxicity”**. *Clinic Dermatol*, 19: 367-370, 2001.

XI, S. et al. **Prenatal and early life arsenic exposure induced oxidative damage and altered activities and mRNA expressions of neurotransmitter metabolic enzymes in offspring rat brain**. *J Biochem Mol Toxicol*; 24 (6): 368-78, 2010.