

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

ANDERSON RICARDO PINHEIRO COELHO

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

São Luís
2020

ANDERSON RICARDO PINHEIRO COELHO

**DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM SOMBRAS PARA OS OLHOS
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 Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – Campus Bacanga como requisito para obtenção do título de Licenciatura em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Lorena Carvalho M. Azevedo

São Luís

2020

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

COELHO, ANDERSON RICARDO PINHEIRO.

DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM SOMBRAS PARA OS OLHOS VENDIDOS NO COMÉRCIO DE IMPORTADOS E EM REDES DE COSMÉTICOS DA CIDADE DE SÃO LUIS MA / ANDERSON RICARDO PINHEIRO COELHO. - 2020.

48 f.

Orientador(a): Profa. Dra. Lorena Carvalho Martiniano Azevedo.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, SÃO LUÍS, 2020.

1. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado. 2. Metais pesados. 3. Sombras para os olhos. I. Martiniano Azevedo, Profa. Dra. Lorena Carvalho. II. Título.

ANDERSON RICARDO PINHEIRO COELHO

**DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM SOMBRAS PARA OS OLHOS
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

Profa. Dra. Djavania Azevedo Luz
Departamento de Tecnologia Química –DETEQUI - UFMA
2º examinador

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

Dedico este trabalho aos meus avôs maternos João Batista, Eugenia Pinheiro e ao meu amigo Ítalo Bruno de curso, todos (in memoriam). Obrigado por me ensinarem o sentido da palavra Amor.

Agradecimentos

Venho através de este trabalho agradecer a Deus, por me manter firme na minha segunda graduação, por me manter firme e não deixar desistir em me tornar professor.

A minha família, minha mãe Maria do Rosário, meus irmãos Ronald Tadeu, Ademilton Junior por todo amor, carinho e confiança.

As minhas tias Victoria e Raimunda, a minha tia avó Dona Helena, pelo apoio infinito durante toda minha trajetória de vida. Sem eles não teria chegado até aqui, sem dúvidas essa é o começo de muitas vitórias que compartilharemos juntos.

Aos meus amigos de curso, Alan Pacheco, Arianna, Carlos Assunção, Hugo Mendonça, João Guilherme, Matheus Baldez, Paulo Cesar, Paulo Jansen, Thaynara Tereza, que nos conhecemos no primeiro período e mantemos uma amizade e carinho durante todo curso.

Ao Diretório Acadêmico de Química o qual eu fiz parte o pude aprender com cada um de vocês, Andressa, Carlos, Karla, Sara, Gabriela, Mariana, Marília, Victor.

Aos meus amigos de vida André Santana, Sâmia Gouveia, Samuel Santana, Rackel Gama, Ronilson Fonseca, Ivan Vigginiani, por acreditarem em mim e sempre estarem do meu lado, nos momentos difíceis e principalmente dos momentos como estes.

Ao meu amigo Robert por me ensinar o que há rezar e me mostra que tudo na vida é possível, basta você crer.

Ao grupo Nação Muquiranas e aos amigos de Salvador-BA, aos meus irmãos de fé, do Agnus Dei e a toda comunidade Fraternidade o caminho.

A professora Simone que sempre acreditou no meu potencial como docente e hoje é uma realização não só dela, mas minha também.

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

A todas as pessoas que me ajudaram neste trabalho direta ou indiretamente e que torciam pelo meu sucesso, muito obrigada a todos.

*“É você que ama o passado
E que não vê
Que o novo sempre vem...”
Elis Regina*

RESUMO

A maquiagem é um produto cosmético comumente utilizado para fazer os olhos de quem usa destacarem-se para parecer mais atraentes e deve ser aplicada na região das pálpebras e nas sobrancelhas. A sombra acrescenta profundidade e dimensões ou simplesmente chama atenção para a região dos olhos. Produzida em diversas cores e texturas geralmente é feita de pó de mica, podendo ser encontrada na forma de lápis, líquida ou na forma de *mousse*. O maior problema na presença de metais pesados em sombras é a acumulação no organismo uma vez que esses elementos não são eliminados do organismo. Os metais como: cromo, cádmio, cobre chumbo, mercúrio, arsênio, níquel e titânio podem ser encontrados nas formulações de cosméticos. A ANVISA é o órgão responsável pela fiscalização e determina os valores de todos os metais permitidos. Sendo assim o presente trabalho tem por finalidade detectar metais pesados em sombras para os olhos nas cores Pretas Glitter e Opaca, Prata Glitter e Opaca, vendidos no comércio de importados em redes de cosméticos da cidade de São Luís - MA. Um total de quatro amostras foram preparadas em triplicatas e levadas a um processo de digestão ácida e analisada por Espectrometria de Emissão óptica com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-OES). A partir dos resultados da análise de ICP-OES foram encontrados seis elementos metálicos diferentes (Ca, Fe, Cr, Na, Mg, K). Valores de mínimo de 1,88 mg/L de K a 134,0, mg/L Fe para sombra Prata opaca e com Gliter e valores de 0,24 mg/L de Cr a 45,43 mg/L de Ca para sombras pretas Opacas e com Glitter. Entretanto outros metais não foram identificados são eles: (Pb, P, Cu, Zn), apresentaram fora de detecção do equipamento, sendo assim as sombras analisadas cumprem com o requerido pela legislação nacional em relação aos limites importados para metais pesados em cosméticos.

Palavras-chave: Sombras para os olhos, Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, Metais pesados.

ABSTRACT

Makeup is a cosmetic product commonly used to make the wearer's eyes stand out to look more attractive, they should be applied to the eyelids and eyebrows. The shadow adds depth and dimensions or simply draw attention to the eye region. Produced in different colors and textures usually made of mica powder, it can be found in the form of pencils, liquid or in the form of a mousse. The biggest problem in the presence of heavy metals in shadows is the accumulation in the body since these elements are not eliminated from the body. Metals such as: chromium, cadmium, lead, copper, mercury, arsenic, nickel and titanium can be found in cosmetic formulations, ANVISA is the agency responsible for inspection and determines the values of all allowed metals. Therefore, the present work aims to detect heavy metals in eye shadows in the colors Black Glitter and Opaque, Silver Glitter and Opaque, sold in the trade of imported in cosmetic chains in the city of São Luís-MA. In a total of 4 samples that were prepared in triplicates and taken to an acid digestion process and analyzed by Optical Emission Spectrometry with Coupled Inductive Plasma (ICP-OES). From the results of the ICP-OES analysis, six different metallic elements were found (Ca, Fe, Cr, Na, Mg, K). minimum valeus of 1,88 mg/L of K at 134,02mg/L Fe for shade Silver opaque and with Glitter and values of 0,24mg/L of Cr at 45,43mg/L of Ca shadows opaque black and wint glitter. However, other metals were not identified: They are: (Pb, P, Cu, Zn) presented outside the detection of the equipment, so the analyzed shadows comply whit the requirements of national legislation regarding imported limits for metals ordered in cosmetics.

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

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1-** Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/L-1}$), em sombra para os olhos na cor Prata Glitter e Prata Opaca.....37
- Gráfico 2-** Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/L-1}$), em sombra para os olhos na cor Preta Glitter e Preta Opaca.....38
- Gráfico 3-** Metais pesados em maior abundancia nas amostras pela analise ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/L-1}$), sombras para os olhos.....39
- Gráfico 4-** Comparação de concentrações de metais pela análise de ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/L-1}$), sombras para os olhos obtidos em LUCIA(2008) em sombras pretas e cinza.....41

LISTA DE TABELAS

Tabelas 1- Limites de metais permitidos pela ANVISA.....	26
Tabelas 2 - Parâmetros operacionais par análise por ICP- OES.....	34
Tabelas 3 - Valores de metais não identificados nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - $\mu\text{g/L-1}$), de sombras para os olhos nas cores Preta e Prata Opaca e Glitter.	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pigmentos em forma de corantes usados na composição de sombras para os olhos.....	23
Figura 2 - sombras para os olhos com identificação em quais cores foram analisadas.....	30
Figura 3 - Balança analítica utilizada para pesagem das amostras.....	31
Figura 4 - Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	32
Figura 5 - Chapa de aquecimento aonde foi realizada a digestão para obtenção da amostra.....	33
Figura 6 - Fluxograma de siglas estabelecido para as amostras que foram analisadas.....	37

LISTA DE SIGLAS

ABIHPEC- (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos)

Al- Alumínio

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

As- Arsênio

BNDES- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

BiOCl- Óxido de Bismuto

Ca- Cálcio

Cd- Cádmio

EPA- Agência Proteção Ambiental Americana

Fe- Ferro

Fe₂O₃- óxido de ferro

HCl- Ácido Clorídrico

Hg- Mercúrio

HPPC- Higiene pessoal, perfume e cosmético.

H₂SO₄- Ácido Sulfúrico

IBHPPC- Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos.

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

INCI- International Nomenclature Cosmetic

K- Potássio

LPQA- Laboratório de Pesquisa em Química Analítica

Mn- Manganês

Na- Sódio

NIOSH- Instituto Nacional de Segurança e Saúde.

ND- Não Detectado

Ni- Níquel

OMS- Organização Mundial da Saúde

Pb- Chumbo

RDC-Resolução da Diretoria Colegiada

S.Pa.G- Sombra Prata Glitter

S.Pa.O- Sombra Prata Opaca

S.Pe.G- Sombra Preta Glitter

S.Pe.O- Sombra Preta Opaca

TO₂- Dióxido de Titânio

UFMA- Universidade Federal do Maranhão

UEMA- Universidade Estadual do Maranhão

UVA- Ultravioleta A

UBV- Ultravioleta B

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERÊNCIAL TEORICO	18
2.1	Conceitos	18
2.2	Histórico dos Cosméticos	21
2.3	Sombra para os Olhos	22
2.5	Legislação em maquiagem: sombras	26
2.6	Toxicidade	26
3	OBJETIVO GERAL	29
3.1	Objetivos específicos	29
4	MATERIAIS E METÓDOS	30
4.1	Matérias	30
4.1.1	Coletas das amostras	30
4.1.2	Equipamentos	31
4.1.3	Reagentes	32
5	METODOS	33
5.1	Digestões da Amostra	33
5.2	Metais por Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	34
5.3	Precisão do Método	35
5.4	Análise Estatística	35
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
7	CONCLUSÃO	42
	REFERENCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

A cosmetologia é a ciência que estuda os cosméticos, desde a concepção de conceitos até a aplicação dos produtos. (Ribeiro, 2010). Ela trabalha com a beleza, correção, preservação, fantasia e sonho. Mistura o real com o imaginário. Não tem finalidade curativa ou de tratamento, pois não é medicamento, mas sim de prevenção e melhora de alterações inestéticas na pele e cabelos. (RIBEIRO. De C.J.2010).

Em cosméticos são usadas matérias primas inofensivas para a saúde, porem alguns produtos possuem em sua composição metais inorgânicos que são comumente empregados para o bloqueio da radiação ultravioleta e pigmentos que proporcionam cores variadas aos produtos (CHA, N.2017).

A ANVISA Agencia Nacional de Vigilância Sanitária é o órgão nacional competente que atua na vigilância sanitária do setor de cosmético no Brasil. A legislação sanitária brasileira do Brasil tem sido atualizada de forma a permitir a fiscalização dos setores de produtos cosméticos, dentro do atual estágio de modernidades desses produtos. Esta tem sido adaptada às exigências do Mercosul, da União Europeia e demais países, não só para facilitar os processos de importação e exportação cosméticos, como também, para garantir maior margem de segurança ao uso desses produtos. (ANVISA,2005).

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, principalmente pelas mulheres, pois os produtos deixaram de ser vistos como frívolos e passaram a ser vistos como essenciais. O benefício da maquiagem 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).

Cosméticas são preparações constituídas por substancias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, sistema capilar, unhas, lábios, entre outros, como o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protege-los em bom estado (ANVISA,2005).

Muitas pessoas nos dias de hoje usam maquiagem 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).

Devemos ficar atentos ao uso desses produtos sem o melhor conhecimento de sua composição, a importância desse trabalho é buscar e identificar os teores de metais presentes em sombras para os olhos, e se os componentes usados nas formulações seguem as especificações de identidade e pureza.

Dentre os cosméticos, as sombras para a área dos olhos, devem seguir as normas de segurança estabelecidas pela ANVISA, existindo algumas substâncias proibidas de serem utilizadas em suas formulações, conforme a RDC nº 47 (ANVISA, 2005) e outras que são restritas, como o cádmio e o antimônio, conforme preconiza a RDC nº 215 (ANVISA, 2005).

Os estojos de maquiagem em sua maioria apresentam as tonalidade de cor Preta e Prata o que nos levou a utilização destas, sem falar que elas servem como base para maquiagens casuais e até eventos profissionais, realçando a beleza e o olhar da mulher.

A maquiagem é muito mais do que aquele make-up cinematográfico que difundiu no século XX, neste início de milênio o culto à saúde e a longevidade, transformou a maquiagem em mais um dos cuidados com a pele, com a beleza e com “os conselhos, as informações fazem parte de uma logística de produção consumo comunicação de massa”. (LIPOVESTSKY, 2000).

O mundo está passando por grandes transformações, com choques culturais decorrentes da crise, choque geracionais e comportamentais, com o rompimento de antigos padrões, afirma Isadora Maciel, gerente de projetos da Nelly Rodi. Em meios a todas essas transformações, encontra-se a mulher, que se sente única e livre de fazer suas escolhas e desenvolver sua identidade. Essa liberdade se reflete nas suas atividades e também nos cuidados com a aparência. (ABIHPEC, 2016).

Muitos produtos cosméticos possuem corantes e pigmentos em sua composição, com a função de fornecer cor, sendo utilizados para isto alguns metais potencialmente tóxicos. Esses metais são definidos quimicamente como um grupo de elementos situados entre o cobre e o chumbo na tabela periódica, sendo destes compostos de antimônio, arsênio, Cadmio, Cobre, Chumbo, Mercúrio, Níquel, Selênio, Telúrico, Gálio e Estanho. (GIMBERT, F. et al. 2008).

As matérias-primas usadas em cosméticos normalmente são inócuas para a saúde, entretanto alguns produtos possuem em sua composição elementos

metálicos, que são comumente empregados para o bloqueio da radiação ultravioleta e como pigmentos inorgânicos para conferir cor aos produtos. (CHA, N. 2010).

A fabricação destes produtos apresentam pigmentos inorgânicos que podem arrastar das suas matrizes impurezas como metais tóxicos, os quais podem ser bio-acumulativos e capazes de danos ao organismo humano, às pessoas usam diariamente produtos de beleza com tal desconhecimento dos seus possíveis efeitos nocivos, as sua química e também da pureza dos componentes, com isso vários países apresentam legislação que estipulam os limites dos elementos contaminantes presentes em cosméticos (Atz, 2008; BATISTA, 2015).

Este trabalho tem como objetivo determinar os teores de metais em cosméticos para os olhos em formulações de sombras no cosmético de varejo de São Luís, na cor preta e prata com e sem glitter pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

O centro comercial de São Luís, conhecido também como Rua Grande, local que atende todas as classes financeiras da cidade das lojas de varejo onde os produtos são de maiorias importados, de custo baixo. Visto isso, este trabalho tem como objetivo buscar e identificar através de análise espectrométrica o teor de metais em geral, a questão dos limites permitidos estabelecidos pelos principais órgãos reguladores de cosméticos mundiais e no Brasil e quais os reais riscos para o uso destes produtos pelo acarretar à saúde humana.

2 REFERÊNCIAL TEORICO

2.1 Conceitos

Nos dias atuais é impossível se imaginar a vida sem cosméticos, pois existe uma vasta grade de produtos, cremes, loções, xampus, entre outros, que fazem parte da rotina e da higiene pessoal e beleza de milhares de pessoas. Os cosméticos são produtos resultantes de uma ciência química que envolve reações e resultados, estando entrelaçadas com a dermatologia, a biologia, a farmácia e a medicina, além disso, aos hábitos culturais, moda e fatores econômicos.

A Resolução RDC 211, de 14 de julho de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), 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, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, 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. (SALOMÃO, 2003).

Já os cosméticos são produtos de coloração e tratamento de cabelos, fixadores modeladores, maquiagem, protetores solares, cremes e loções para a pele, depilatórios etc. (CAPANEMA, L.: et al,2017).

As maquiagens, de modo geral, conquistaram o mundo nas últimas décadas. A palavra cosmética vem do grego “*kosméticos*”, que significa o que serve para ornamentar (SILVA; FURLANI; NETZ, 2012).

Em seguida GOOSENS, 2005 define maquiagem como o conjunto harmonioso de cores e sombras determinadas após a observação do seu rosto, de diversos ângulos e devem partir dos próprios tons naturais de pele, olhos e boca.

A ANVISA classifica os produtos de HPPC conforme o nível de risco para o usuário. São eles:

• *Risco Nível 1 – Produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes que se caracterizam por possuírem propriedades básicas ou elementares, cuja comprovação não seja inicialmente necessária e não requeiram informações detalhadas quanto ao seu modo de usar e suas restrições de*

uso, por causa das características intrínsecas do produto. Constam nesse nível produtos tais como: sabões, xampus, cremes de barbear, loções pós-barba, escovas dentais, fios dentais, pós, cremes de beleza, loções de beleza, óleos, make-up, batom, lápis para os lábios e delineadores, produtos para os olhos e perfumes.

• Risco Nível 2 – Produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes que possuem indicações específicas, cujas características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados, modo e restrições de uso. Nesse nível se encontram produtos que apresentam risco potencial, tais como: xampus anticaspa, cremes dentais anticárie e antiplaca, desodorantes íntimos femininos, desodorantes de axilas, esfoliantes químicos para a pele, protetores para os lábios com proteção solar, certos produtos para a área dos olhos, filtros UV, loções bronzeadoras, tinturas para cabelos, descolorantes, clareadores, produtos para ondulação permanente, produtos para BNDES Setorial, crescimento de cabelos, depiladores, removedores de cutícula, removedores químicos de manchas de nicotina, endurecedores de unhas e repelentes de insetos. (BNDES Setorial, 2007).

Os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes possuem características de níveis 1º, apresentando em suas propriedades básicas ou elementares, cuja comprovação não seja inicialmente necessária e não requeiram informações detalhadas quando ao seu modo de usar e suas restrições de uso, por causa das características intrínsecas do produto. Constam nesse nível de produtos tais como: sabões, xampus, creme de barbear, loções pós-barba, escovas dentais, fios dentais, cremes de beleza, loções de beleza, óleos, make-up, batom, lápis para os lábios e delineadores, produtos para os olhos e perfumes. (CAPANEMA, L.: et al,2017).

Entretanto os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes que possuem indicações específicas cuja característica exige comprovação de segurança e/ou eficácias, bem como informações e cuidados, modo e restrições de uso então no grupo de nível 2º. São produtos que se encontram risco potencial, tais como: xampus de caspa, cremes dentais anticárie, e antiplacas, desodorante íntimo feminino, desodorantes de axilas, esfoliantes químicos para a pele, protetores para os lábios com proteção solar, certos produtos para a área dos olhos, filtros UV, loções bronzeadoras, tinturas para os cabelos, clareadores, produtos para ondulação permanentes, depiladores, removedores de cutícula, removedores químicos de manchas de nicotina, endurecedores de unha e repelentes de insetos (CAPANEMA, L.: et al,2017).

No Brasil, pessoas de diferentes faixas etárias fazem uso de cosméticos, sendo obtidos facilmente no comércio. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA é a responsável pela fiscalização da margem de segurança relativa ao uso a que estes produtos são destinados, tendo como base as normas internacionais em conformidade com a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a dose diária recomendada de cada substância (BASKETTER, D. A.; et al. 1993).

O setor que abrange a indústria de cosméticos vem apresentando ultimamente 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 crescimento do seu mercado consumidor. Daí a grande relevância de se estudar produtos advindos destes segmentos (ABIHPEC, 2015).

O uso exagerado de produtos industrializados nas formulações de maquiagens pode desencadear problemas sérios principalmente de pele, (GOMES, 2013; HOFMANN, 2015). O Brasil está na 4ª posição entre os países consumidores mundiais de produtos 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 produtos. Mais de 12.000 produtos químicos são usados em cosméticos, provocando elevadas exposições a estas matérias primas (CHEN, 2018).

Com o novo Corona vírus o mercado mundial ficou de ponta-cabeça. Muitas incertezas passaram a tomar conta dos pequenos empreendedores e até das grandes empresas. Mas passado o susto inicial parece que o tombo não vai ser tão feio ao menos no mundo da beleza. (R. GLAMOUR, 2020).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), a perspectiva é que o mercado cresça 1,1% em 2020 (em relação a 2019). Pouco se comparando a projeção inicial feita antes da pandemia: aumento de 5,1%, diante das dificuldades enfrentadas, o simples fato de estarmos azul é positivo. Desde maio, está havendo a retomada do setor, parte desse movimento pode ser creditado à cesta covid-19, que inclui o álcool gel, sabonete líquido, produtos de primeiríssima necessidade. (ABIHPEC, 2020).

2.2 Histórico dos Cosméticos

Os primeiros registros tratam dos egípcios, que pintavam os olhos com sais de antimônio para evitar a contemplação dos Deus Ra, representado pelo sol. Existem evidências arqueológicas do uso dos cosméticos para embelezamento e higiene pessoal desde 400 anos antes de Cristo, o hábito de pintar o rosto vem de muitos anos atrás desde a pré-história onde homens e mulheres pintavam seus rostos, e a registros históricos que o homem Neandertal pintava sua face de vermelho, marrom e amarelo, com substâncias à base de argila, lama e arsênio. (ATZ, 2008; VIATA, 2008; SANTANA, et al.,2008).

As maquiagens para os olhos (sombra) são produtos indicados para acentuar ou modificar a aparência dos olhos, elas são preparações criadas com diversas substâncias, dentre elas as quais podem se incluir: talco, que contém pigmentos e estearato de zinco ou magnésio usado como ligante, dióxido de titânio (Ti_2O) usado em sombras para dar um acabamento fosco, oxiclureto de bismuto, mica e a essência de peixes para dar brilho e perolado, pós de cobre, bronze e alumínio ou prata para dá um brilho metálico e ainda sais de antimônio, usado para destacar os olhos (THIVES, et al. 2010).

Na Bíblia, encontram-se 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 óleos dos pés e perfumes de Jesus, por Maria irmão de Lazaro. (SANTANA, et al.; 2008; SILVA, 2014).

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

Em busca de beleza e uma pele mais viçosa e driblando os poucos recursos da época, as damas antigas da sociedade greco-romana chegavam a utilizar fórmulas excêntricas como excremento de crocodilo misturado com água, flores, pomadas com gorduras de pato, unguento rosado e aranha amassada, e ainda

mascara de sopa de pão com leite de burra e pombo triturado com perolas em pó, mel e canfora. (EVELINE, 2004).

Os banhos de imersão adotaram-se uma estratégia: para deixar a água turva, dissolviam-se farelos, amêndoas, em pó ou resina em aguardente de vinho, mas o mais comum era usar uma roupa de banho ou roupas íntimas. Maria Antonieta banhava-se todos os dias de manhã mostrava mudanças dentro da realeza do final da Idade Média (ASHEBURG,2007).

2.3 Sombra para os Olhos

Na área de cosméticos, há muito investimento industrial, para uma melhor formulação e desempenho do produto. Além disso, nos últimos anos tem ocorrido um aumento crescente com relação à contaminação dos cosméticos por elementos tóxicos, com a pureza dos ingredientes presentes na formula e possíveis efeitos nocivos que esta sustância pode provocar. Desta forma, vários países apresentam legislações que estabelece limites para a existência de poluentes em cosméticos. (BOCCA, 2014)

As matérias primas utilizadas em cosméticos são geralmente inofensivas a saúde, mas alguns produtos contêm elementos metálicos, que são comumente empregados para o bloquear a radiação ultravioleta e como pigmentos inorgânicos para mudar a cor do produto. (CHA, N.2010).

Geralmente, os pigmentos inorgânicos são óxidos de metais, como oxido de titânio e oxido de cromo. Além das cores existentes, existem várias aparências de superfície, portanto para sombras para os olhos que apresenta uma textura opaca é adicionado o dióxido de titânio (TO_2), e para o brilho perolado o oxicloreto de bismuto ($BiOCl$), mica ou extrato de peixe. (VOLPE, M.G.2010)

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 1). (REBELLO, 2004 citado por MAEHATA, 2016).

Figura 1 - Pigmentos em forma de corantes usados na composição de sombras para os olhos.



Fonte: Etnobotanica, 2020.

Compostos inorgânicos são utilizados na formulação de alguns cosméticos e podem arrastar como impurezas elementos tóxicos como o Cd, Co, Cr e Pb. (LEE, J.,2010). Sendo compostos solúveis em água e suor e serem parcialmente absorvidos pela pele, podem causar alergias ou apresentar riscos carcinogênicos quando em concentrações alta e a longos prazos. (DRAELOS, Z. 2001).

Os metais que causam conhecida de dermatite de contato alérgica são os principais fatores envolvidos nesta patologia, porém a ordem de incidência é Ni, Co, Cr, usados isoladamente ou em combinações. (BOCCA, B.,2007).

De acordo com dados do Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH, do Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional, Reino Unido) classifica o Cd como carcinogênico e sua exposição cutânea podendo causar dermatite irritativa, o Pb danifica o sistema renal, hematopoiético e sistema nervoso. (BOCCA, B.,2013).

De acordo com Santos (2011), a composição de um cosmético é uma das informações mais importantes, porém é a mais difícil de ser interpretada por um consumidor. Os ingredientes são identificados pela International Nomenclature Cosmetic Ingredients (INCI).

As maquiagens minerais geralmente apresentam, em sua composição os seguintes ativos: sílica, mica, talco, caulinita, estearato de zinco e óxido de ferro.

Segundo REBELLO, 2004 a sílica também conhecida como dióxido de silício, é usada como emoliente também utilizada para controlar a viscosidade do produto, adiciona massa e modifica a transparência de uma formulação específica, sendo

considerado um produto de origem mineral e de partículas irregulares. A concentração frente é de 1% a 6% dependendo da granulometria.

Segundo Souza, 2011 a mica é pertencente ao grupo de minerais do silicato de potássio hidratado. Os principais minerais do grupo das micas, sob o ponto de vista comercial, são a muscovita, a flagopita e vermiculita, nos Estados Unidos, Rússia, Finlândia, Índia, Canadá, República da Coreia e no Brasil que se encontram os principais depósitos de mica. Entretanto ela é utilizada para diversos fins, a mica pode ser usada como corante em cosméticos e para proporcionar um efeito de “lampejo” ou “cintilação” em algumas maquiagens, podem se apresentar nas colorações verde claro, castanha e preta ou ainda incolor.

Para Michalun, 2010, a caulinita (argila da china) é uma mistura de silicatos de alumínio, geralmente é usada em pós e mascaras, devido às suas propriedades absorventes, abrasivas, encorpastes e opacificantes. Trata-se de um pó branco que tem que tem uma boa capacidade de cobertura e absorção do óleo e da água secretadas pela pele, possui uma aderência à pele.

Já para o estearato de zinco Michalun, 2010 diz que é uma mistura de sais de zinco dos ácidos estearato e palmíticos, usados em formulações cosméticas para aumentar as propriedades adesivas, também é utilizada como agente colorante.

Michalun diz que o óxido de ferro, são pigmentos à base de óxido de ferro utilizados pelos homens desde a pré-história, quando seus desenhos nas paredes das cavernas, existem alguns tipos de óxido de ferro, dentre eles os chamados de óxido férrico. Normalmente, o mais encontrado na natureza é o Fe_2O_3 , chamado de hematita que é o principal minério de ferro.

O óxido de zinco é obtido do minério de zinco, encontrado facilmente em estado natural. Usado para proteger, aliviar e curar a pele, e com propriedades anti-inflamatórias. Funciona como uma excelente barreira contra o sol e outros agentes irritantes. É um adstringente, antisséptico, antibacteriano, absorve a oleosidade da pele. Proporciona proteção contra UVA e UVB. No tamanho apropriado, as partículas de óxido de zinco são transparentes no espectro de luz visível, mas opacas nas faixas de UVC, evitando assim um efeito de branqueamento quando incorporadas a preparações de filtro solar. O óxido de zinco está incluído na lista de filtros solares químicos pela FDS. Demonstra um impressionante sinérgico quando combinado a filtros solares orgânicos.

Segundo LAYTON, 2011 o oxiclreto de bismuto é um corante, usado como pigmento perolado. Muitas vezes provoca coceira, vermelhidão e até acne cística grave. O oxiclreto de bismuto é um mineral, no entanto não é natural, é um metal derivado, comumente obtido como subproduto de chumbo ou cobre, é usado na maquiagem, porque proporciona a composição uma sensação sedosa, bom deslizamento e boa aderência, o que ajuda a permanecer na pele. Ele é frequentemente descrito como um pó cristalino e brilhante.

2.4 Legislação em cosméticos

A ANVISA é a responsável, no Brasil, por fiscalizar e estabelecer a legislação que define os padrões de qualidade e demais elementos dos produtos cosméticos. A RDC 48 da ANVISA define o rol de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Dentre as substâncias estão o antimônio e o cádmio (ANVISA, 2006).

A RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 44, DE 9 DE AGOSTO DE 2012, deixa bem claro os valores estipulados de metais pesados em cosméticos, conforme o esclarecimento. Diz que os corantes deverão cumprir com as especificações de identidade e pureza estabelecida pelos organismos internacionais de referências e que as impurezas máximas de metais permitidas para corantes orgânicos artificiais ficam de 100 ppm para metais pesados.(BRASIL,2012).

2.5 Legislação em maquiagem: sombras

Os metais pesados, por sua vez, estão presentes nas sombras, porém, devem estar dentro dos limites de concentração determinado pela ANVISA.

Tabelas 1- Limites de metais permitidos pela ANVISA

ELEMENTO	LIMITE
Chumbo	0,6%
Mercúrio	0,007%
Titânio	0,004%
Cadmo	Proibido
Antimônio	Proibido
Arsênio	*
Níquel	*

Fonte: Autor (2020) * Não foi encontrado informações sobre os limites de tais elementos (ANVISA, 2000).

2.6 Toxicidade

Devido ao número de cosméticos que as pessoas usam no dia a dia, é necessário aos consumidores a maior garantia de uso de produtos seguros. O uso de maquiagem tornou-se um hábito, por isso o consumo destes produtos tornou-se cada vez mais suscetíveis as reações adversas e todos os riscos possíveis pela exposição a estes produtos.

A palavra toxicidade vem do latim “*toxicum*” e pode ser classificada como quantidade que caracteriza a malignidade de uma substância nociva humana ou uma parte específica do organismo, como um veneno ou toxina produzida por meio de preparações microbianas. A toxicidade indica quando uma substância é prejudicial e penetra o corpo através de ingestão. (OMS, 2008).

Para os metais que causam danos, principalmente metais tóxicos encontrado em pacientes contaminados temos: arsênio (As), Chumbo (Pb), mercúrio (Mg) e alumínio (Al), a ciência mostra que a menor dose de certos metais tóxicos já podem causar danos e todos reagem de maneira diferente aos níveis de contaminação. (OMS,2008).

A exposição ao mercúrio ou à sua inalação pode causar vários efeitos tóxicos, como insuficiência renal, alterações na flora intestinal, disfunção cardíaca,

bronquites e pneumonia. No sistema nervoso central podem causar severas alterações caracterizadas por tremores, parestesias (dormência) e distúrbios do equilíbrio, dor de cabeça, distúrbios de condução nervosa, da memória, da coordenação motora. (CLARO, 2003).

A toxicidade do níquel é baseada na fácil formação de complexos, ele desloca vários íons metálicos de enzimas, o complexo [Ni-enzima] é geralmente inerte. O impacto do envenenamento por níquel geralmente não é muito importante, a menos que seja ingerido em grandes quantidades. O níquel pode causar sintomas como dores no corpo, febre e náuseas, mesmo quando ingerido em pequenas quantidades, compostos de níquel podem causar irritação na pele (Dermatite) e membrana mucosas, que são relativamente comuns em algumas pessoas que apresentam quadros de alergias. (OMS, 2000).

O IBD (ASSOCIAÇÃO DE CERTIFICAÇÃO INSTITUTO BIODINAMICA) é uma empresa certificada com sede em Botucatu (SP), que atua na área de produção de cosméticos, produtos agrícolas, produção de vinhos e produção de matéria-prima, entre outros. (ORGANICSNET, 2020). A segurança dos cosméticos não é rigorosa revisada pelos órgãos regulamentários nacionais antes de serem colocadas à venda. Fica a critério dos fabricantes decidirem quais produtos e ingredientes são seguros ou não, e coletar dados de reações adversas quando ocorrem. (MONTEIRO, 2011).

Hoje, as empresas de cosméticos têm a responsabilidade de realizar os testes, analisar os resultados obtidos e verificar se há riscos no uso de seus produtos. Porém, esse tipo de clareza ainda carece na prática e os resultados devem ser divulgados com cautela. A ANVISA, que resgata e prova os produtos no mercado, não se responsabiliza pelos riscos ou benefícios de cada produto, diz que é de responsabilidade de cada empresa. Após o contato, ela informou por e-mail que, geralmente, isso não significa que os cosméticos devam ser testados de forma formal, desde que comprovada a segurança e a eficácia da definição, a empresa é responsável pela definição. (ANVISA, 2018).

Desde 1º de dezembro de 2005, com o lançamento da RDC N° 322 passou a ser de responsabilidade da empresa/importadora das indústrias de cosméticos, e um sistema de correção foi implantado, a farmacovigilância. (SANTOS, 2008).

A farmacovigilância é um instrumento da vigilância sanitária implantado no setor de produtos cosméticos, estruturado para suprir as necessidades de maior controle e

garantia de qualidade desse produto, e que, se praticada com o rigor necessário, proporcionará significativos benefícios para a indústria e para o consumidor, a partir da disponibilização de produtos com a qualidade necessária para garantir a sua segurança e eficácia. (MONTEIRO, 2011, p.14).

Isso tornará as pessoas mais conscientes dos riscos do uso de cosméticos e permitirá que as autoridades de saúde tomem medidas preventivas e corretivas para proteger a saúde das pessoas. O programa de supervisão de beleza das empresas fabricantes tem como objetivo promover os usuários a comunicarem sobre problemas causados pelo uso, defeitos de qualidade ou efeitos adversos, e verificar a conformidade com a qualidade ou efeitos adversos, para comprovar a conformidade com os regulamentos (substâncias proibidas, rótulos).

3 OBJETIVO GERAL

Determinar os teores de sombra para os olhos vendidos no comercio de importados nas grandes redes de cosméticos da cidade de São Luís- MA, visando verificar se os dados estão de acordo com a legislação específica.

3.1 Objetivos específicos

- Realizar um estudo sobre o preparo das amostras (bloco digestor) para a quantificação de metais;
- Determinar e quantificar o teor de metais em sombras para os olhos, 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 Matérias

4.1.1 Coletas das amostras.

Foram coletadas amostra de sombra, por meio de compra, em uma grande rede de comércios do município de São Luís- MA. As matérias primas utilizadas para a realização das análises foram duas, nas cores prata e sombra preta, opaca e com glitter. O glitter é um material colorido resultante de cortes de uma fina lâmina de plástico do tipo polímero, coberto com uma fina lâmina de alumínio, ou outras matérias, como o oxido metálicos (como o titânio). (BRASILESCOLA, 2020). Após a aquisição, as amostras foram estocadas nas embalagens originais até o momento da digestão da matéria orgânica que foi realizada em uma triplicata em um total de oito amostras.

Figura 2 - sombras para os olhos com identificação em quais cores foram analisadas



Fonte: Autor, (2019).

Após a aquisição, as amostras foram pesadas (1,0g) em balança analítica, (figura 2), 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 3 - Balança analítica utilizada para pesagem das amostras.



Fonte: Autor (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, placa de aquecimento para digestão, 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 4- 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 Clorídrico concentrado (HCl)) e água deionizada.

5 METODOS

5.1 Digestões da Amostra

A digestão das amostras de sombra representadas pela marca A foi feita em triplicata. Primeiramente, fez-se a pesagem de 1,0 g de sombra de cada amostra, totalizando doze amostras: em seguida, já na capela, as amostras foram transferidas para um béquer e adicionou-se, em cada béquer 10 ml de Ácido Clorídrico (HCl), 40 ml de água deionizada. Após adição dos reagentes, os béqueres foram colocados na placa de aquecimento com agitação magnética. Aqueceu-se até a ebulição. Foi mantida a ebulição por 5 minutos. Retirou-se o béquer da placa e deixou-se esfriar a temperatura ambiente. O conteúdo do béquer foi filtrado com papel de filtro para um balão volumétrico de 100 ml que foi avolumado com água destilada. As amostras foram analisadas no espectrofotômetro de adsorção atômica por chama e os resultados foram obtidos atrás de planilha de excel.(CNPSA,2020).

Figura 5- Chapa de aquecimento aonde foi realizada a digestão para obtenção da amostra.



Fonte: Autor, 2019.

O ácido utilizado para digestão da amostra foi o ácido clorídrico HCl, concentrado de um grau de pureza analítico. As soluções do trabalho serão preparadas através de apropriadas utilizando água purificada em um sistema Nanopure, modelo Brasted Infinity.

5.2 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 2.

Tabelas 2 - Parâmetros operacionais par análise por ICP- OES

Potência da fonte de radiofrequência	1000 W
Fluxo do plasma	15 L min ⁻¹
Fluxo de o 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 duplicata e a média desses valores, obtida em µg/L⁻¹ 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

Os pigmentos usados para dá coloração às sombras cosméticas não são descritos nos respectivos rótulos e, no site da ANVISA, tem-se apenas os códigos dos pigmentos liberados, mas não especificam qual é a dosagem permitida. Isso se deve o fato de que não existir absorção destes óxidos pelo organismo, sendo seguro o seu uso em qualquer quantidade. Isso faz com que os fabricantes de maquiagens não forneçam as formulas dela em suas embalagens. (Almeida, Alex M.; Martins, Ivani P.; et al. 2019)

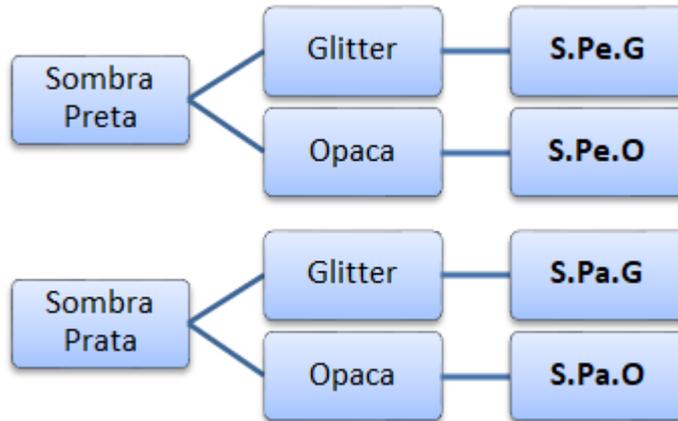
O trabalho teve como intenção analisar e quantificar o teor de metais em sombras vendidas no comércio de importados e nas grandes redes de cosméticos da cidade de São Luís pelo método de Espectrometria Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

Os elementos majoritários foram determinados a fim de se conhecer os principais constituintes inorgânicos que caracterizam as matrizes de sombra para os olhos e saber quais as possíveis interferências na determinação dos elementos.

Para determinar os cátions pesados nas sombras para os olhos, foi usada a espectroscopia de plasma acoplado indutivamente 720 ES da Varian (ICP-OES). Este método é usado para determinar quantitativamente elementos (metais, semimetais e certos não metais) em várias amostras, como materiais biológicos (tecido e líquido), meio ambientes (solos, água, sedimentos e plantas), alimentos entre outros.

Portanto, a composição metálica das sombras para os olhos analisadas pode ser determinada quantitativamente e qualitativamente. Na leitura de maquiagens para olhos nas cores pretas glitter e opaca. Dentre as sombras escolhidas, foram adicionadas siglas para uma melhor compreensão do trabalho como na figura abaixo.

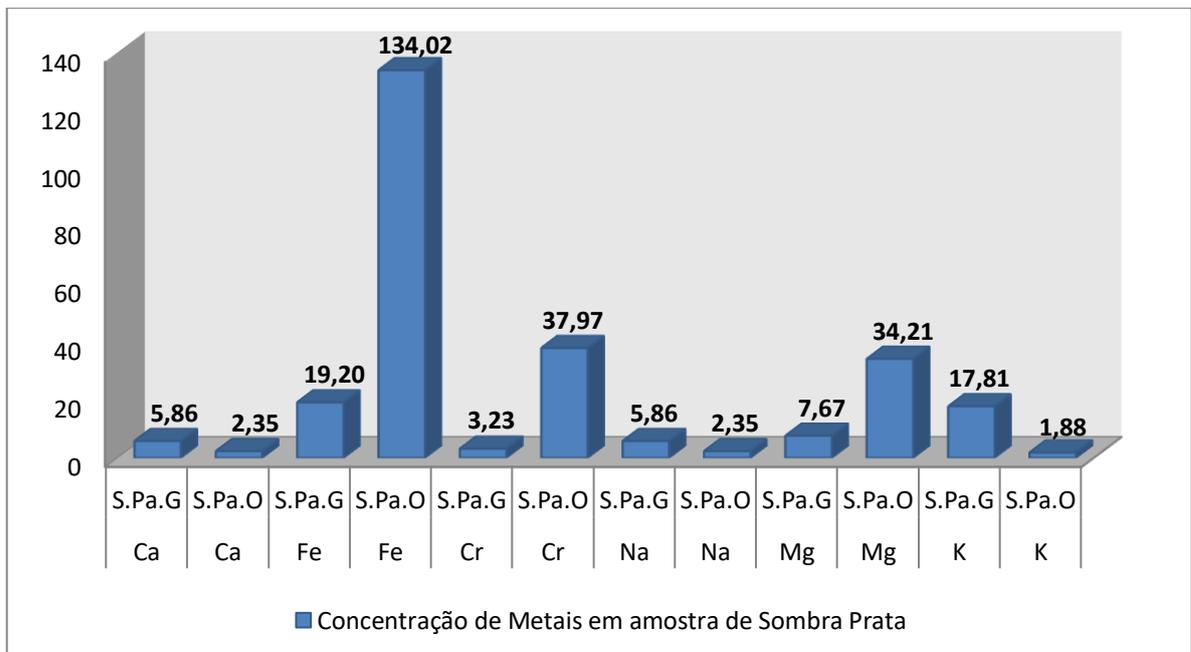
Figura 6- Fluxograma de siglas para as amostras que foram analisadas.



Fonte: Autor, (2020)

Nos gráficos 1 e 2 são mostrados elementos majoritários e as concentrações em ppm (mg/L) que são eles Ca, Fe, Cr, Na, Mg e K, e também uma análise qualitativa prévia. Os valores obtidos variaram de 1,88 mg/L de K (potássio) a 134,02 mg/L de Fe (Ferro).

Gráfico 1- Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm -mg/L), em sombra para os olhos na cor Prata Glitter e Prata Opaca.

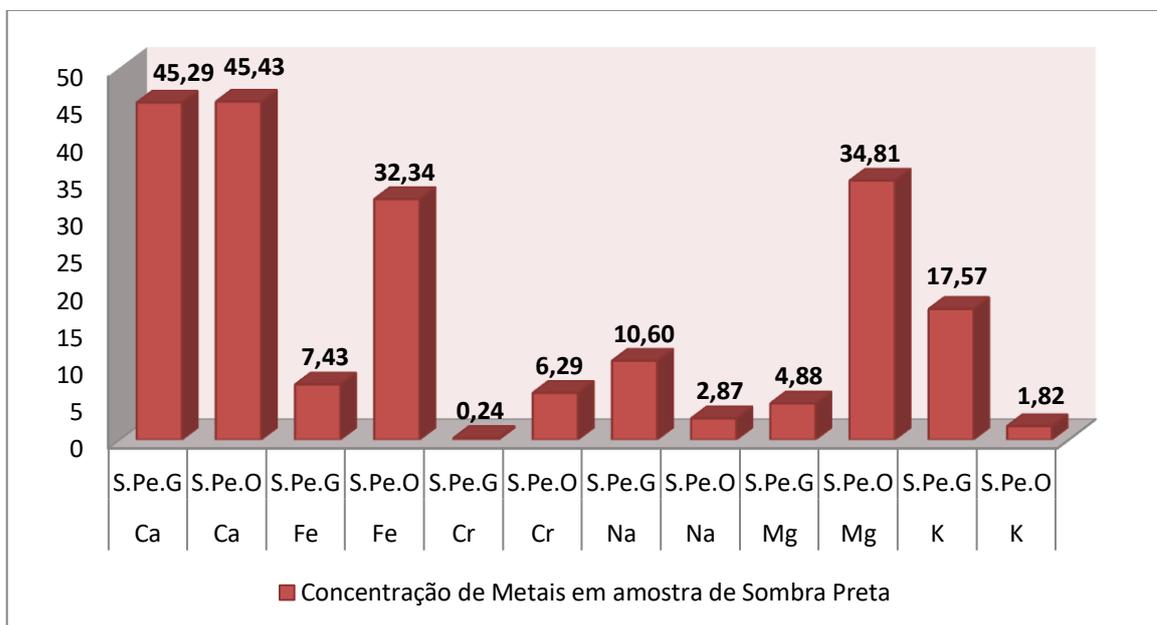


Fonte: Autor, 2020.

É bom ressaltar o valor maior na concentração de Fe 134,02 mg/L na amostra de sombra prata opaco, devido à composição da maquiagem apresenta o óxido de ferro. Para tons escuros usam-se os óxidos de metais para cada cor específica, por exemplo, o óxido de Ferro preto e negro de carbono para sombras pretas, azul ultramarino (sulfosilato de sódio e alumínio), o óxido de cromo para cor de verde, o óxido de ferro para sombras amarelas e carmine para sombras vermelhas.

Segundo LUCIA VERA ATZ, para produzir sombras de tons mais leves ou pastéis, usa-se o dióxido de titânio e zinco e outros pigmentos em pós de cobre, alumínio e mica. Os extratos de escama de peixes dão o efeito perolado à sombra as concentrações (Ca, Cr, Na, Mg e K) estão dentro os valores permitidos pelo órgão responsável. Os valores obtidos variaram de 0,24 mg/L de Cr (cromo) a 45,43 mg/L de Ca (cálcio).

Gráfico 2- Concentração de metais nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - mg/L), em sombra para os olhos na cor Preta Glitter e Preta Opaca.



Fonte: Autor, 2020

Neste gráfico observamos os valores muito Ca muito próximos tanto para S.Pe.G e S.Pe.O., o Cálcio da espessura homogênea e geralmente se apresenta na forma de borossilato de Cálcio (Ca_2O). (QUIMICA, 2008) Os óxidos metálicos além de colorir funcionam também como carga nas formulações de sombras em pó

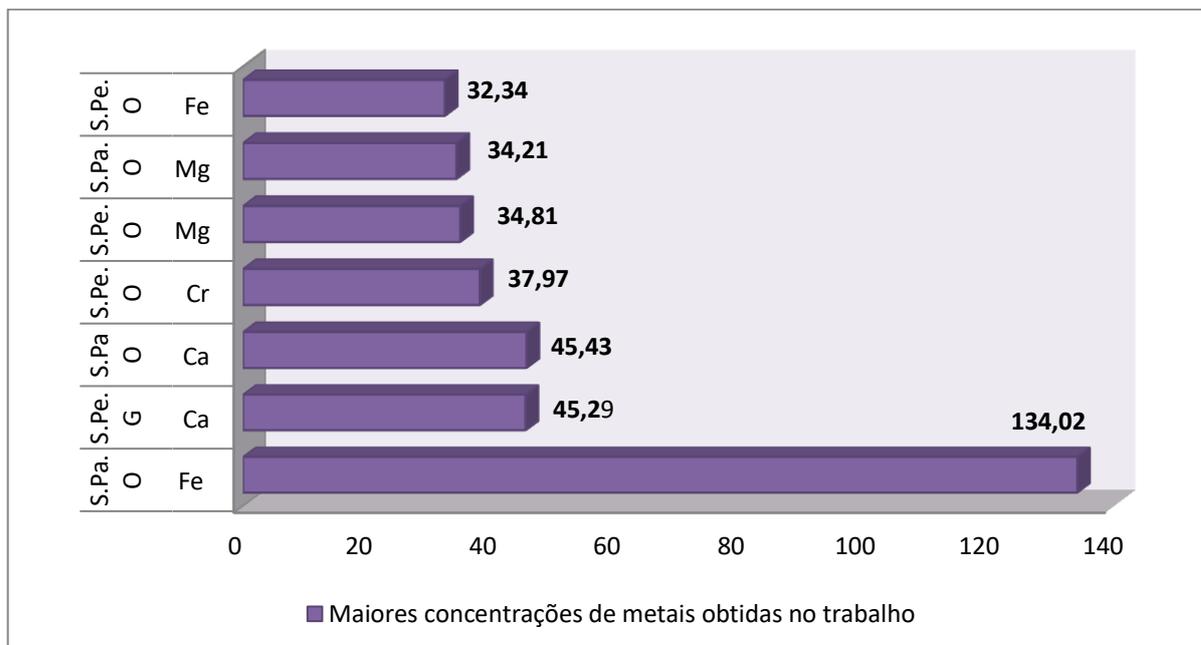
compacto. Os aglutinantes mais comuns são os estearatos de magnésio e zinco. (ATz, 2008).

As concentrações de Magnésio em S.Pa.O, 34,21mg/L e S. Pe.O, 34,8 mg/L, foram bem próximas e estes valores estão relacionados à presença de talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), que é um componente básico das formulações mais comum em sombra para os olhos .

As concentrações de Potássio variam 1,82 mg/L a 17,82 mg/L tanto na sombra Prata quanto na Preta e estão de acordo com o órgão responsável. As concentrações de Cr foram bem baixas até uma concentração considerada apropriada 0,24 mg/L a 37,97 mg/L, nas sombras opacas nas faixas de UVC, evitando assim um efeito de branqueamento quando incorporado a filtro solar. Oxido de zinco está incluindo na lista de filtros solares químicos pela FDS. (MICHALUN, 2010).

O gráfico três retrata as maiores concentrações obtidas na análise ICP-OES. Tanto para sombras Pratas e Pretas.

Gráfico 3- Teores de metais em maior abundancia nas amostras pela analise ICP-OES (ppm - mg/L), sombras para os olhos.



Fonte: Autor, 2020

Podemos observar nesse gráfico os valores crescentes de metais pesados em sombras para os olhos, é bom ressaltar que a maioria dos valores ocorreram em sombras opacas (S.Pa.O, S.Pe.O), Apenas o cálcio apareceu nas duas versões Glitter e Opaca.

Na tabela 3, apresentamos os metais não detectados em nossa análise o qual a técnica diz que os metais identificados com o valor negativos são considerados zero, e são eles: Pb, P, Cu e Zn.

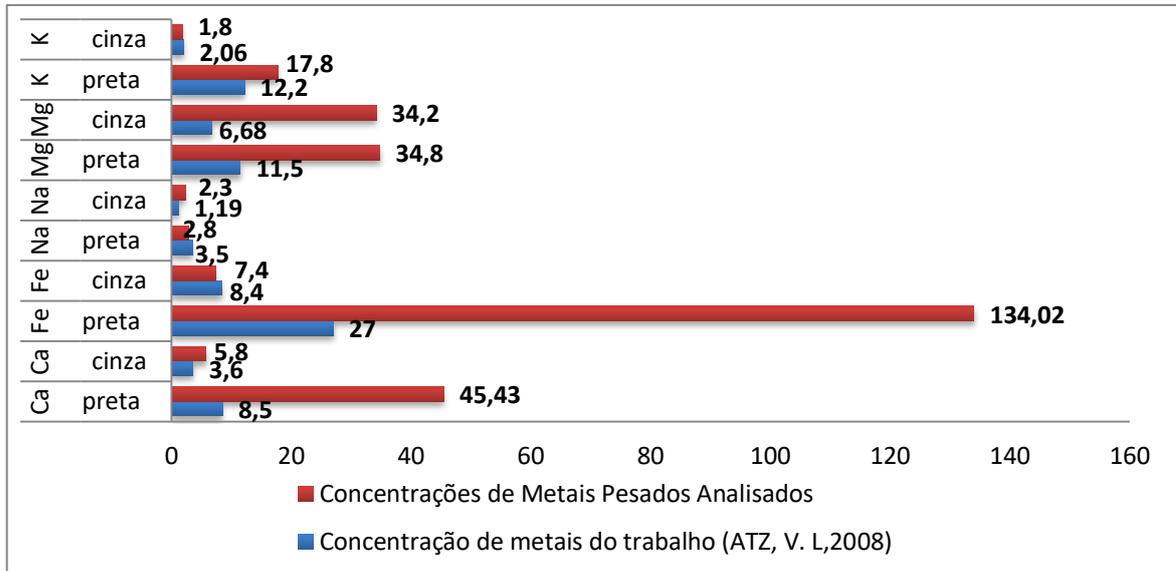
Tabela 3- Metais não identificados nas amostras pela análise ICP-OES (ppm - mg/L) de sombras para os olhos nas cores Preta e Prata Opaca e Glitter. .

ELEMENTO	BRANCO	S.Pe.G	S. Pa.O
P	-0,28	< (LD)	< (LD)
Pb	-0,17	< (LD)	< (LD)
Cu	-0,04	< (LD)	< (LD)
Zn	-0,20	< (LD)	< (LD)

Fonte: Autor, 2020.

Em comparação com outros trabalhos publicados, é bom ressaltar o trabalho de tese de mestrado de Vera Lucia Atz, que desenvolveu métodos para determinação de elementos em sombra para área dos olhos e batom. Atz em seu trabalho determinou várias cores de sombras e o que se assemelha como este trabalho foi a sombra Cinza, no qual eu chamei de sombra Prata. O Gráfico. 4 mostra os valores comparativos encontrados nas sombras Preta e Prata comparados com o dela Preta e Cinza.

Gráfico 4- Comparação de concentrações de metais pela análise de ICP-OES (ppm –mg/L), sombras para os olhos obtidos em (ATZ, V. L,2008) em sombras pretas e cinza.



Fonte: Autor, 2020.

No gráfico pode-se observar as concentrações de Ca, Fe, Na, Mg e K encontradas nas amostras de sombra neste trabalho, são semelhantes às relatadas por ATz,2008 e de acordo com a legislação (ANVISA) regente para amostras nas cores Preta e Prata, ressaltando que a mesma denominou a cor cinza. A maior discrepância foi na presença de Fe, a variação existente de Fe é possível ligação a cor ou mesmo em função do óxido metálico presente.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram que o procedimento digestão para amostras de sombras para os olhos foi eficiente, por ter sido possível determinar os metais pesados decompostos da mesma maneira.

Na avaliação da metodologia proposta, análise de ICP-OES, a precisão e exatidão foram satisfatórias, mostrando que o método desenvolvido poder ser usado para identificação de Ca, Fe, Cr, Na, Mg e K em sombras.

Os metais com Pb, P, Cu e Zn apresentaram valores negativo e de acordo com a técnica podem ser considerados não detectados.

A amostra de sombra para os olhos na cor Prata opaca foi a única a apresentar um valor superior a $100 \mu\text{g/L}^{-1}$, indicando que a mateira prima contem impureza. Os elementos Mg, Cr, Ca e Fe foram os elementos que apresentaram as maiores concentrações, mas dentro das normas determinadas pela ANVISA.

Os cosméticos analisados, comprados no comercio de varejo de São Luís foram analisados e as concentrações encontradas foram da mesma ordem de grandeza, concluindo-se que as variações existentes estão possivelmente ligadas a cor, em função os óxidos metálicos presentes, e não com uma expressiva mudança de qualidade dos componentes das formulações usadas.

Os resultados comparados com outros estudos realizados são satisfatórios, sendo possível observar valores inferiores aos publicados na literatura.

Vale resultar que os resultados deste trabalham envolve apenas um conjunto de cosméticos, ou melhor, dizer de sombras para os olhos, portanto outras maquiagens (de marcas e cores diferentes) podem apresentar metais tóxicos.

Este trabalho abre muitas possibilidades para novas pesquisas em cosméticos na área ambiental, área de saúde pública ou pesquisa sobre esses dois aspectos.

Portando é possível estudar uma gama mais ampliada de sombras para os olhos de cores diferentes e marcas distintas.

REFERENCIAS

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.

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

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Guia de estabilidade de produtos cosméticos. 1. ed. Brasília: ANVISA, 2004 BOCCA, B; FORTE, G.; PETRUCCI, F.; CRISTAUDO, A.; “Levels of nickel and other potentially allergenic metals in Ni-tested commercial body creams”. J. Pharmaceut. Biomed., 44:1197 - 1202, 2007.

Almeida, Alex M.; Martinsa, Ivani P.; Amarala, Paula M.; Borgesa, Viviane A., Pinto, Leonardo A.; Ionashirob, Elias Y.; Mesquitab, Nyuara A. e Soares, Márlon., **DETERMINAÇÃO DE Al^{3+} , Fe^{3+} E Cu^{2+} PRESENTES EM SOMBRAS DE MAQUIAGEM POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-Vis: UM PROPOSTA DE EXPERIMENTO CONTEXTUAL EM NÍVEL SUPERIOR DE ENSINO**. Quím. Nova vol.42 no. 3 São Paulo Mar. 2019 Epub May 02, 2019. Disponível em:<<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170330>> Acesso em: novembro 2020.

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.

BASKETTER, D. A.; SELBIE, E.; SCHOLLES, E. W.; LEES, D.; KIMBER, I. B.; A., P. **Results with OECD recommended positive control sensitizers in the maximization. Buehler and local lymph node assays. Food and Chemical Toxicology**. 1993.

Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8444389>> Acesso em: setembro 2020.

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

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, RESOLUÇÃO RDV Nº 332, DE 1º DE DEZEMBRO DE 2005, **As empresas fabricantes e/ou importadoras de Produtos de Higiene Pessoal Cosméticos e Perfumes, instaladas no Território Nacional deverão implementar um Sistema de Cosmetovigilância**, a partir de 31 de dezembro de 2005.

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.

BOCCA, B.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; FORTE, G.; **“Toxic metals contained in cosmetics: A status report”**. *Regul. Toxicol. Pharm.*, 68:447 - 467, 2014.

BOCCA, B.; FORTE, G.; PINO, A.; ALIMONTI, A.; **“Heavy metals in powder-based cosmetics quantified by ICP-MS: an approach for estimating measurement uncertainty”**, *Anal. Methods*, 5:402 - 408, 2013.

BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 131-156, mar. 2007.

CAPANEMA, Luciana X.; VELASCO, Luciano O.; NOGUTI, Pedro Lins Palmeira F.; **Panorama da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos**, Brasil, 2017.

CHA, N.; LEE, J.; LEE, Y.; JEONG, H., KIM, H.; LEE, S. **“Determination of iron, copper, zinc, lead, nickel and cadmium in cosmetic matrices by flame atomic absorption spectroscopy”**. *Anal. Lett.*, 43:259 - 268, 2010.

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.

CLARO, F. A. **Mercúrio no amálgama odontológico: riscos da exposição, toxicidade e métodos de controle - revisão da literatura**. *Revista Biociências*, vol. 9, n. 1, p. 47-53, 2003.

DOS SANTOS, P. M.; PEREIRA-FILHO, E. R.; **“Digital image analysis – an alternative tool for monitoring milk authenticity”**. Anal. Methods, 5:3669 - 3674, 2013.

DRAELOS, Z.D. **“Cosmetics and skin care products a historical perspective”**. Clin. Dermatol., 19:424 - 430, 2001.

EVELINE, Claudia. **Cosmetologia**: uma antiga ciência, cada vez mais atual. Revista bel Col. Ed.020, março de 2004.

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.

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

GOOSSENS, J. **Beleza - um Conjunto em Harmonia**. São Paulo: Harbra, 2004.

<https://www.organicsnet.com.br/certificacao/ibd/>

<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/preparoamostras.pdf>

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.

ISAAC, G. E. A. **O desenvolvimento sustentável do setor cosmético e o comportamento do consumidor frente aos cosméticos sustentáveis**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) - Centro Universitário Das Faculdades Associadas De Ensino – FAE, São João Da Boa Vista. 2016.

LAYTON, Julia, **A maquiagem mineral é mesmo natural?** 2011. Disponível em: <http://saude.hsw.uol.com.br/maquiagem-mineral1.htm>. Acesso: outubro de 2020.

Lee, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. 1999.

LIPOVETSKY, Gilles. **A terceira mulher: permanência e revolução do feminino**. São Paulo: Cia de Letras, 2000. P.154-155.

MICHALUN, M. V.; MICHALUN, N. **Dicionário de ingredientes para a cosmética e cuidados da pele**. 3. Ed. São Paulo: SENAC, 2010.

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.

REBELLO, T. **Guia de Produtos Cosméticos**. São Paulo: Editora Senac São Paulo. 2004.

Revista glamour, globo moda e beleza. Disponível em: <<https://revistaglamour.globo.com/Moda/noticia/2020/02/saiba-por-que-cor-nude-e-na-verdade-um-conceito.html>> Acesso em: outubro 2020.

RIBEIRO, C. de J. **Cosmetologia aplicada a Dermoestética**. 2. ed., São Paulo: Pharma books Editora. 2010 a.

SANTOS FILHA, M. M.; MATOS, R. P.; LEITE, H. A. **Determinação dos elementos traços Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni e Al em amostras de pães e vegetais comercializadas na cidade de Jequié, BA**. Revista científica do Departamento de Química e Exata. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. V. 3, n. 1, p. 12- 20, 2012.

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.

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.

SILVA, N.; FURLANI, D.; NETZ, D. **Uso cosmético de patches**: artigo de revisão. 2012.

THIVES, F. M.; CASTRO, J. C.; PIVA, M. **Maquiagem Mineral: Uma análise do produto brasileiro**. 2010. Disponível em: Acesso em: 12 setembro 2020.

VIATA, Carlota R. **História da Maquiagem, da Cosmética e do Penteado**: 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>