

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM BATONS E TINTURAS CAPILARES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Laura Spohr Batista ¹

Patrícia Mattiazzi ²

Marlei Veiga dos Santos ³

Resumo:

O uso de cosméticos está em crescimento, assim, é importante garantir a qualidade e o uso com a segurança destes produtos. Para isso, a análise química de contaminantes, como o chumbo (Pb), é de suma importância. O Pb tem característica de bioacumulação e altos níveis deste metal no corpo humano podem ter efeitos prejudiciais à saúde. Com isso, no presente estudo foi desenvolvida uma metodologia analítica, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), para determinação de Pb em batons e tinturas capilares. As amostras foram submetidas a decomposição por via úmida em bloco digestor, tendo como agente oxidante o HNO₃. Após o preparo das amostras determinou-se o Pb utilizando a metodologia proposta e verificou-se, que devido a baixa sensibilidade da técnica, não foi possível quantificar o elemento na maioria das amostras. Sendo assim fez-se necessário utilizar a técnica de espectrometria de absorção com forno de grafite (GFAAS) para a análise das amostras. Esta apresenta uma melhor sensibilidade, quando comparada à FAAS, pois a amostra é atomizada em um período curto e o tempo médio de permanência dos átomos no caminho óptico é maior, cerca de um segundo ou mais permitindo análises numa faixa de trabalho na ordem de µg.L⁻¹ apresentando-se como uma melhor alternativa para determinação de Pb em batons e em tinturas capilares. O teor de Pb encontrado nas amostras foi baixo, não apresentando risco à saúde de adultos e crianças.

Palavras-chave: Chumbo. Espectrometria de Absorção Atômica. Batom. Tintura Capilar.

Modalidade de Participação: Pós-Graduação

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM BATONS E TINTURAS CAPILARES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

¹ Aluno de pós-graduação. laura.spohrbatista@gmail.com. Autor principal

² Possui graduação em Farmácia pela Universidade Federal de Santa Maria (2012). Mestre em Ciências Farmacêuticas pela UFSM (2014). Atualmente Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas (PPGCF) da UFSM. . patriciamattiazzi@gmail.com. Co-autor

³ Docente. marlei.santos@uffs.edu.br. Orientador

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM BATONS E TINTURAS CAPILARES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

1 INTRODUÇÃO

O uso de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos está em crescimento, o mercado brasileiro corresponde a 7,1% do consumo mundial, ocupando a 2ª posição mundial nas seguintes categorias de produtos: depilatórios, desodorantes, perfumes, produtos masculinos e de proteção solar, o 3º lugar em higiene oral, produtos infantis e para cabelos, o 4º em produtos para banho, sendo o 5º maior mercado em maquiagem e 8º em produtos para pele (ABIHPEC, 2016).

Além disso, o decreto nº 79.094 define que batons e lápis labiais, produtos destinados a proteger e colorir os lábios, não podem conter mais que 20 mg.L⁻¹ de metais pesados em chumbo (Pb) (BRASIL, 1977). Por outro lado, de acordo com a resolução nº 15, de 26 de março de 2013, para as tinturas de cabelo é permitido o uso de acetato de chumbo, no entanto, não pode conter mais que 0,6 % calculados como chumbo (BRASIL, 2013).

O Pb é tido como o contaminante mais comum encontrado em batons. Este metal pode apresentar um grave risco à saúde por ter a característica de bioacumulação, ou seja, os organismos não são capazes de eliminá-los (KONIECKI *et al.*, 2011). Assim, altos níveis deste metal no corpo humano podem ter efeitos prejudiciais, especialmente em crianças, mulheres grávidas e mulheres em idade fértil (GONDAL *et al.*, 2010).

Sendo assim é importante garantir a qualidade e o uso com segurança destes produtos. Para isso, a análise química de contaminantes inorgânicos é de suma importância, devido as possíveis contaminações e adulterações que podem ocorrer durante as etapas de processamento, acondicionamento e armazenagem dos produtos. Com isso, tendo em vista que o chumbo é prejudicial à saúde, este trabalho buscou determiná-lo em batons e tinturas de cabelo, de marcas variadas, usando a técnica de espectrometria de absorção atômica.

2 METODOLOGIA

Analizou-se dezesseis amostras de batons de marcas variadas, sendo cinco destinadas ao público infantil e onze para adultos. Ainda, analisou-se um total de oito amostras de tintura capilar de marcas diversas, sendo quatro em creme e quatro em loção. As amostras de batom receberam códigos de B-01 a B-16 e as amostras de tintura de cabelo os códigos T-01 a T-08.

Preparou-se as amostras por via úmida em bloco digestor. Para as amostras de batom, adicionou-se de 0,500 g em tubo digestor, para amostras de tintura em creme, adicionou-se 1,000 g, e para as amostras de tintura em loção adicionou-se 1 mL. Adicionou-se de 1 mL de triton X- 100 25% (m.v⁻¹) e 5 mL de HNO₃ 65% as amostras. Aqueceu-se a temperatura de 100 °C por 5 horas com o auxílio de um funil de vidro para fazer o refluxo. Também realizou-se digestão do branco e de amostra fortificada com padrão de Pb. Após a digestão, transferiu-se as amostras para tubo cônico, tipo falcon, e aferiu-se com água ultrapura até 10,5 mL. Posteriormente, centrifugou-se as amostras por cerca de 15 minutos e transferiu-se a fase sobrenadante para outro tubo cônico.

Para a medida no espectrômetro de absorção atômica com chama (SavantAA-GBC) utilizou-se a padronização externa para a elaboração da curva de calibração, o padrão estoque utilizado foi uma solução de Pb 1000 mg.L⁻¹ (Sigma-Aldrich). A faixa de trabalho foi de 0,250 a 4,00 mg.L⁻¹. Aos cinco padrões da curva foram adicionados 1 mL de HNO₃ 10%. O branco da curva foi preparado com água ultrapura e 1 mL de HNO₃ a 10 %. Selecionou-se

comprimento de onda de 217 nm, a largura da fenda 2,00 nm, a altura do queimador de 8,00 mm e chama de ar/acetileno nas vazões 10 L.min⁻¹ e 2 L.min⁻¹, respectivamente.

Para a medida no espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (Analytik Jena) utilizou-se solução intermediária de 10 mg.L⁻¹, a qual foi diluída pelo aparelho resultando uma faixa de trabalho de 10 a 50 µg.L⁻¹. A solução foi preparada a partir de padrão de Pb 1000 mg.L⁻¹ (SpecSol). Utilizou-se o comprimento de onda 217 nm, com o gás inerte argônio de elevada pureza, tempo de integração de 7 s e o forno de grafite utilizado foi com plataforma L'vov. Os parâmetros utilizados para as medidas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C.s ⁻¹)	Aquecimento (s)	Tempo (s)	Fluxo de gás (min ⁻¹)
Secagem	80	6	20	27.2	Max
Secagem	90	3	20	23.3	Max
Secagem	110	5	10	14.0	Max
Pirólise	350	50	20	24.8	Max
Pirólise	800	300	20	24.8	Max
Auto zero	800	0	5	5.0	Max
Atomização	1500	1500	6	6.5	Zero
Limpeza	2450	500	4	5.9	Max

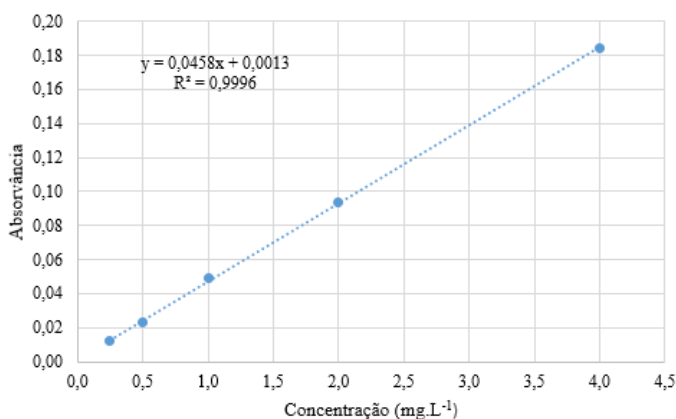
Fonte: do autor, 2017.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

Os parâmetros avaliados para a validação da metodologia foram a linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção e quantificação.

Quanto a linearidade, padrões externos foram preparados nas concentrações de 0,250; 0,500; 1,00; 2,00 e 4,00 mg.L⁻¹. Obteve-se coeficiente de determinação, R², de 0,9996.

Figura 1 – Curva de calibração para Pb utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com chama.



Fonte: do autor, 2017.

Desta forma deu-se prosseguimento as análises, realizando a determinação de Pb no branco, onde este foi medido onze vezes visando os cálculos de LD e LQ. Os resultados obtidos foram de 0,2621 (mg.L⁻¹) para LD e 0,8736 (mg.L⁻¹) para LQ.

A precisão do método foi testada pela precisão intra-ensaio (repetitividade) e precisão inter-ensaio (precisão intermediária). Para tanto, foram realizadas seis curvas de calibração.

Três curvas foram preparadas no mesmo dia de teste para analisar a precisão intra-ensaio e para verificar a precisão inter-ensaio, três novas curvas de calibração foram construídas em diferentes dias.

Calculadas as médias e os desvios padrões relativos (DPR) de cada triplicata dos padrões, determinados no mesmo dia, e das replicatas das medidas, considerando os diferentes dias. Verifica-se que os DPR foram inferiores a 5%, assim pode-se afirmar que o método proposto para determinação de Pb em tinturas capilares, é preciso, apresentando repetitividade e precisão intermediária adequadas (RELACRE, 1996).

Para a verificar a exatidão do método foram realizados ensaios de recuperação onde, as amostras de tintura capilar e batom foram fortificadas com padrão de chumbo com concentração de 2 mg.L^{-1} , obtendo recuperação 90,8% e 90,7%, respectivamente. As recuperações são boas, tendo em vista que se encontram dentro da faixa de 80 a 120%, e estão de acordo com a Resolução Nº 899 de 29 de maio de 2003 (BRASIL, 2003).

No entanto, o método não teve sensibilidade para quantificar o Pb em batom e em tintura capilar em creme, então foram realizadas somente as análises das tinturas capilares em loção pela metodologia proposta.

As amostras de tinta de capilar foram preparadas e analisadas em triplicatas e cada triplicata foi lida pelo instrumento três vezes.

Tabela 2 – Valores das concentrações experimentais para as amostras de tintura de cabelo.

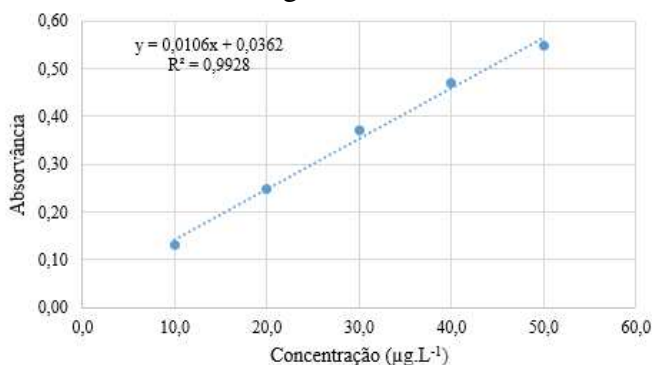
Amostra	Concentração média $\pm$ Desvio Padrão (g.L^{-1})	Concentração (% m.v ⁻¹)	Classificação
T- 01	$5,28 \pm 0,48$	0,53	Loção
T- 02	$4,32 \pm 0,17$	0,43	Loção
T- 03	$3,29 \pm 0,15$	0,34	Loção
T- 04	$2,64 \pm 0,02$	0,26	Loção
T- 05	ND	-	Creme
T- 06	ND	-	Creme
T- 07	ND	-	Creme
T- 08	ND	-	Creme

Fonte: do autor, 2017.

ND = Não determinado.

Assim, as amostras de batom e de tintura de cabelo em creme foram determinadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. A curva de calibração na faixa de trabalho de 10 a $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ está representada na Figura 2.

Figura 2 – Curva de calibração para Pb utilizando a técnica de espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite.



Fonte: do autor, 2017.

Para a verificar a exatidão do método foram realizados ensaios de recuperação onde, as amostras de batom foram fortificadas com padrão de chumbo com concentração de 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$, obtendo-se 80,9 e 100,0 % de recuperação, as quais são boas, tendo em vista que se encontram dentro da faixa de 80 a 120%, estabelecidas pela Resolução Nº 899 de 29 de maio de 2003 (BRASIL, 2003).

Para a determinação de chumbo em batom, as amostras foram lidas em triplicata para verificar a precisão do equipamento para uma mesma preparação. Os resultados da análise estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados para amostras de batom.

Amostra	Concentração média ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Cor	Classificação	País de Origem
B-01	7,26	Marrom	Adulto	Desconhecido
B-02	0,56	Marrom	Adulto	Brasil
B-03	1,10	Vermelho	Adulto	Brasil
B-04	0,85	Vermelho	Adulto	Brasil
B-05	0,32	Vermelho	Adulto	China
B-06	0,22	Vermelho	Adulto	Brasil
B-07	0,02	Vermelho	Adulto	Brasil
B-08	0,75	Rosa	Adulto	Brasil
B-09	0,61	Rosa	Adulto	China
B-10	0,48	Rosa	Adulto	Brasil
B-11	0,39	Roxo	Adulto	Brasil
B-12	1,87	Vinho	Infantil	Desconhecido
B-13	0,35	Vermelho	Infantil	Desconhecido
B-14	3,66	Rosa	Infantil	Desconhecido
B-15	0,16	Rosa	Infantil	Desconhecido
B-16	0,14	Rosa	Infantil	Brasil

Fonte: do autor, 2017.

Os resultados obtidos mostram que os batons analisados contêm Pb dentro dos 20 mg.L^{-1} aceitos pela legislação vigente, Decreto nº 79.094 (BRASIL, 1977). No entanto, os valores encontrados neste trabalho preocupam, pois de acordo com CSC (Campanha de Cosméticos Seguros) a qual divulgou os resultados do teste para 33 amostras de batom, e ressaltou que 61% das amostras apresentou Pb em concentração na faixa de 0,03 a 0,64 mg.L^{-1} , o que considerou preocupante (CAMPAIGN FOR SAFE COSMETICS, 2007).

Entretanto, os resultados obtidos para os batons infantis são preocupantes, pois de acordo com FDA (Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos) todas as amostras ultrapassaram o limite de 0,1 mg.L^{-1} para chumbo em doces. O batom, como os doces, é ingerido diretamente. No entanto, a FDA não estabeleceu um limite para o chumbo no batom (CAMPAIGN FOR SAFE COSMETICS, 2007).

As amostras de tintura capilar em creme apresentaram concentrações menores de 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, não sendo portanto quantificadas pela técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, porém percebeu-se um pequeno sinal indicativo de detecção.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação de chumbo em amostras de batom por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite mostrou-se adequada, uma vez que o teor determinado estava na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Em se tratando das amostras de tintura capilar a técnica de espectrometria de

absorção atômica com chama mostrou-se eficiente para as amostras em loção visto que o teor determinado foi em mg.L^{-1} .

Os níveis de chumbo encontrados estão em conformidade com a legislação vigente. No entanto, os resultados encontrados para os batons infantis são preocupantes, visto que todos apresentaram teor de Pb maior que $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$

REFERÊNCIAS

ABIHPEC. Panorama do Setor de HPPC. **Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**, p. 1–22, 2016.

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, saneantes e outros. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 05 jan. 1977

BRASIL. Ministério da saúde. ANVISA. Resolução RDC nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos. **Diário oficial da união**, Brasília, DF, 02 jun. 2003.

BRASIL. Ministério da saúde. ANVISA. Resolução RDC nº 15, de 26 de março de 2013. Aprova o regulamento técnico sobre lista de substâncias de uso cosmético: acetato de chumbo, pirogalol, formaldeído e paraformaldeído. **Diário oficial da união**, Brasília, DF, 26 mar. 2013.

CAMPAIGN FOR SAFE COSMETICS. A poison kiss: The problem of the lead in lipstick. **Campaign for Safe Cosmetics**, n. October, 2007.

GONDAL, M. A. et al. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 726–732, 2010.

KONIECKI, D. et al. **Phthalates in cosmetic and personal care products**: Concentrations and possible dermal exposure. *Environmental Research*, n.111, p.329-336, 2011.

RELACRE. **Guia Relacre 3 Validação de resultados em laboratórios químicos**. n.3, p. 1-47, 1996.