



Departamento de Química

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM
BATONS COMERCIALIZADOS NO
BRASIL**

**Alunos: Gabriela Marta,
Fernanda McComb de Oliveira e
Rafael C.C. Rocha.**

**Orientadora:
Tatiana Saint Pierre**

Rio de Janeiro, 31 de julho de 2017

RESUMO

Com o propósito de verificar as concentrações de metais encontradas nos batons comercializados no Brasil, este estudo utilizou a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) que permite a determinação multielementar em diversos tipos de amostras em uma ampla faixa de concentração. O método mais eficiente para realizar a dissolução do batom foi com ácido nítrico em bloco digestor, o qual permitiu a decomposição completa de amostras de batons não cintilantes. Já para batons cintilantes, o resíduo da decomposição em bloco digestor, provavelmente precipitado de sílica, foi dissolvido com HF e analisado. Os resultados para os metais tóxicos em amostras decompostas no bloco digestor foram: As entre 0,001 e 0,080 $\mu\text{g g}^{-1}$, Pb entre 0,010 e 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, Cd entre <0,01 e 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$, Cr entre <0,01 e 2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, Hg entre <0,01 e 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$, Al entre <0,01 e 4500 $\mu\text{g g}^{-1}$, Mn entre 0,1 e 40 $\mu\text{g g}^{-1}$ e Ti entre 0,9 e 100 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para o precipitado residual encontrado na decomposição das amostras cintilantes, o método de decomposição com HF foi eficiente e se conseguiu uma solubilização completa do mesmo. Embora não existam valores limites para elementos tóxicos em cosméticos pela legislação brasileira, os resultados obtidos nas amostras de batom ficaram abaixo de limites máximos permitidos para arsênio, chumbo e cádmio em amostras de alimento e bebidas.

Introdução

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 [1]. A ideia deste trabalho surgiu devido às publicações de diversas reportagens atribuindo à composição de batons causas de possíveis contaminações aos seres humanos [2].

A ANVISA, órgão regulador brasileiro, não apresenta limites máximos de contaminantes permitidos em cosméticos, mas sim nos corantes usados em batons. De acordo com a ANVISA, arsênio, chumbo, cádmio, cromo e mercúrio não são permitidos no batom, contudo arsênio pode ser encontrado como impureza em corantes até $3 \mu\text{g g}^{-1}$, chumbo até $20 \mu\text{g g}^{-1}$, como também alumínio, manganês e titânio, sem limites especificados [3].

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) permite a determinação multielementar em diversos tipos de amostras em amplas faixas de concentração. Os equipamentos de ICP-MS são equipados com sistema de introdução de amostras aquosas, o que representa uma vantagem à decomposição ácida da amostra. Alternativamente, sistemas para introdução de solventes orgânicos são disponíveis comercialmente, facilitando a análise de amostras orgânicas por simples dissolução em solvente orgânico.

Como o batom é composto principalmente por parafina [4], um hidrocarboneto, logo apolar e hidrofóbico, não se dissolve facilmente em meio aquoso. Pela conveniência instrumental, a decomposição ácida em sistema fechado (bloco digestor ou forno de micro-ondas) ou em sistema aberto (chapa de aquecimento) são os procedimentos de preparo mais utilizados para análises por ICP-MS. Embora menos empregada, a dissolução em solvente orgânico é uma alternativa mais simples e rápida, mas que apresenta algumas desvantagens, como a menor disponibilidade de padrões organometálicos para a determinação, a necessidade de adaptações instrumentais, como também a quantidade alta de ácido gasto para a decomposição de amostras com alto conteúdo orgânico, como batom, e para a limpeza do bloco digestor.

Objetivo

O objetivo deste projeto foi desenvolver um método para determinação multielementar em amostras de batom, a fim de verificar a qualidade dos produtos comercializados no Brasil [5].

Metodologia

Materiais:

- O equipamento utilizado foi o espectrômetro de ICP-MS modelo NexIon 300X (PerkinElmer, USA) no modo padrão, sem a utilização de célula de reação. As condições operacionais foram otimizadas diariamente através do método da *Daily Performance*.

- Micropipetas volumétricas de diversos volumes fixos e variáveis
- Frascos de polipropileno com tampas 50 mL
- Espátula
- Balança analítica
- Chapa de aquecimento (Fisatom)
- Bloco digestor (Pressure Digestion DAB 3, Berghof, Alemanha)
- Óleo Conostan (S-21+K) 885 ppm
- Solução multielementar de Fe, Ca, K, Mg, Na, Au, Sn, Ti, Hg e Sb usada para preparo das soluções analíticas. (PE-12 HNO₃ 3%, Multi-element Calibration Sb, Multi-element Standard 3 e íon Brometo)
- Ácido nítrico (Isofar) bidestilado
- Ácido fluorídrico (40%)
- Xileno (código: V000142-1L)
- Água ultra pura obtida por deionização em sistema MilliQ (resistividade mínima 18 MΩ cm)

Métodos:

As amostras de batom utilizadas são compostas por: gorduras, ceras, ésteres, alcoóis e pigmentos, que formam uma massa. Nele pode conter, além dos itens citados acima, protetores solares, substâncias hidratantes, entre outros [4].

Inicialmente, utilizando uma amostra escolhida para testes, foram estudados diferentes procedimentos de preparo de amostra: a dissolução da amostra com solvente orgânico (xileno), a decomposição ácida em chapa de aquecimento e a decomposição ácida em bloco digestor.

Para a dissolução da amostra em solvente orgânico foram pesados 0,3 g de batom e adicionado xileno até 25 mL, contudo a amostra de batom não foi dissolvida completamente. A decomposição ácida em sistema aberto foi feita com 0,1 g de batom e 1 mL de ácido nítrico durante 4 horas. Contudo, este procedimento não foi suficiente para decompor completamente a amostra, deixando pedaços do batom não dissolvidos.

Assim, o método escolhido para o preparo da amostra foi a decomposição ácida em bloco digestor, porque resultou em uma solução límpida para a maioria das amostras de batom, exceto os cintilantes. Para tanto, aproximadamente 0,3 g da amostra de batom foram pesados por diferença, e acidificados com 2,5 mL de ácido nítrico bidestilado, em frascos do bloco digestor, que foram fechados e submetidos a um programa de temperatura de 210 °C e pressão máxima de 100 bar durante 6 horas. Depois deste processo, as amostras estavam completamente dissolvidas. As mesmas foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno e diluídas com água ultra pura até o volume de 25 mL. Outras diluições foram feitas (10 x e 100 x), pois certos metais, como o alumínio, estavam muito concentrados na solução final.

Resultados e Discussão

Com relação às interferências existem quatro tipos: poliatômicas, bivalentes, óxidos e isobáricas. No equipamento, são selecionados os isótopos para a determinação, que apresentem máxima abundância e mínimas interferências. Quando existe interferência, esta pode ser eliminada no procedimento de preparo da amostra, porém esse procedimento é sujeito a contaminações e mais demorado, ou utilizando o aparelho no modo de correção de interferências com a célula de reação dinâmica (DRC), que deve ser otimizado de acordo com o interferente e o gás utilizado. O modo DRC foi usado para o seguinte elemento: Cr.

A exatidão foi verificada pela análise de um padrão multielementar em óleo Conostan (S-21+K) 885 ppm, que foi decomposto no bloco digestor da mesma maneira que as amostras de batom. As concentrações determinadas foram entre 80% e 120% dos valores de referência para a maioria dos elementos, os quais foram considerados aceitáveis neste trabalho. Este óleo foi utilizado, pois é difícil encontrar amostras de referência com concentrações conhecidas que

representem adequadamente a matriz do batom, como também amostras certificadas com composição similar ao batom.

Os limites de detecção foram calculados como 3 vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco, dividido pelo coeficiente angular da curva analítica. Foram analisadas 19 amostras de batom adquiridas no comércio local. Todas as análises foram feitas em triplicata. Para os contaminantes tóxicos, foram encontradas as concentrações apresentadas na tabela 1.

Tabela 1- Intervalos de concentração determinados nas amostras

Elemento	Concentrações encontradas nas amostras ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	0,001 até 0,080
Pb	0,010 até 0,2
Cd	<0,01 até 0,03
Cr	<0,01 até 2,5
Hg	<0,01 até 0,2
Al	<0,01 até 4500
Mn	0,1 até 40
Ti	0,9 até 100

As concentrações apresentadas na tabela 1 são os valores encontrados após a decomposição das amostras no bloco digestor, sem considerar a análise do resíduo precipitado obtido das amostras de batom cintilante. Essas amostras de batom com brilho apresentaram um resíduo precipitado após a decomposição no bloco digestor. Para decompor o resíduo, foram adicionados 2 mL de HF nos corpos de fundo, após serem separados da solução por centrifugação e decantação da solução, e aquecimento em chapa de aquecimento à 100 °C por 1 h e 30 minutos. Esse procedimento resultou na solubilização completa do precipitado. Contudo, não é viável analisar soluções contendo HF em ICP-MS, pois o sistema de introdução de amostra, composto por nebulizador, câmara de nebulização, injetor e tocha, geralmente feitos de quartzo, é atacado por HF. Por esse motivo, o HF deve ser evaporado da solução.

Para tanto, a solução resultante foi adicionada de 4 mL de água régia (1:3 ácido nítrico:ácido clorídrico) e aquecida para evaporar o excesso de HF, pois o flúor se encontra na forma de SiF_4 , que evapora da solução sob aquecimento. Não houve formação de precipitado, pois os elementos que formam fluoretos insolúveis foram dissolvidos em ácido nítrico e separados do resíduo tratado com HF. Este ataque com água régia foi feito 3 vezes consecutivas

até a evaporação completa do HF. Logo em seguida foi feita a evaporação do ácido clorídrico, da água régia, adicionando o ácido nítrico com água oxigenada continuamente, e depois avolumando a solução da amostra com ácido nítrico e água deionizada até 10 mL. As análises dos resíduos dissolvidos em HF ainda não foram concluídas. Os valores encontrados serão somados aos valores obtidos na primeira dissolução, assim, as concentrações totais obtidas nessas amostras devem ser maiores do que os reportados.

Os resultados de concentração obtidos nas amostras de batom analisadas indicam que alguns elementos proibidos pela legislação apresentaram concentrações quantificáveis em algumas amostras, como Al, Mn, Ti, Cr com concentração da ordem de ppm e Hg ficou no limite de ppb para ppm.

De um total de 19 amostras analisadas, 15 tiveram estes metais tóxicos com concentração elevada. Como não é possível comparar com a legislação, pois a mesma não possui concentrações de metais encontradas no batom e sim no corante. Para alguns elementos tem como comparar com concentrações em comidas e bebidas, com relação aos elementos arsênio, chumbo e cádmio, todas as amostras de batom tiveram níveis abaixo de limites máximos permitidos.

Na legislação européia todos esses elementos estudados, são proibidos exceto o alumínio, que é permitido em corante, já na legislação americana, todos são permitidos na forma de corante com limites variáveis..

Conclusão

Estes resultados mostram que certos contaminantes se encontram presentes em amostras de batom, embora proibidos pela legislação brasileira, o que pode causar diversas doenças, prejudicando a população que as utiliza.

Procedimentos Futuros

Análise do precipitado encontrado posteriormente à decomposição no bloco digestor será feita para a verificação de metais tóxicos nos corpos de fundo encontrados.

Correção das interferências será um processo feito para uma melhor quantificação dos elementos estudados.

Será feita também a análise por ICP-OES das amostras de batom, para que seja possível comparar os métodos de análises e os resultados obtidos, a fim de corroborar a validação da exatidão da análise.

Referências

[1] E. F. Batista, A. S. Augusto, E. R. Pereira-Filho. Chemometric evaluation of Cd, Co, Cr, Cu, Ni (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) and Pb (graphite furnace atomic absorption spectrometry) concentrations in lipstick samples intended to be used by adults and children. *Talanta* 150 (2016) 206–212.

[2] FOLHA DE S.PAULO, Deborah Blum, **Uol**. <<http://www1.folha.uol.com.br/equilibrioesaude/2013/09/1338326-nivel-de-metais-em-batom-e-maior-do-que-se-pensava.shtml>> acessado em Julho 2017.

[3] A. C. E. Dias, C. Rau, PUC-GOIÁS, Contaminantes em batom: riscos e aspectos regulatórios, p.14 (2013).

[4] RIBEIRO, Daniela Cristina Camargo. Produção e Análise Sensorial de Batom, **FEMA**. <<https://cepein.femanet.com.br/BDigital/arqTccs/0611160021.pdf>> P 22, 2010.

[5] ANVISA, <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/guia/html/79_2000.pdf> acessado em Fev. 2017.

[6] Diário Oficial da União, Seção 1 <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/393845/RDC%2Bn%C2%BA%2B42_2013_final.pdf/eec629cf-8d17-422b-a362-366b275c1a00?version=1.0> acessado em Jul. 2017