

CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
CURSO DE FARMÁCIA

**Quantificação de metais em batons produzidos no Brasil utilizando
decomposição em forno de micro-ondas e análise por ICP-OES.**

Alana Ledur

Lajeado, dezembro de 2015

Alana Ledur

Quantificação de metais em batons produzidos no Brasil utilizando decomposição em forno de micro-ondas e análise por ICP-OES.

Projeto de Pesquisa realizado e apresentado na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Farmácia, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção da aprovação nessa disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Miranda Ethur
Co-Orientador: Prof. Dr^a: Lucélia Hoehne

Lajeado, dezembro de 2015

Apresentação do Trabalho

O trabalho a seguir descreve as concentrações de metais em batons, visando o esclarecimento de parte da composição desses produtos utilizados por grande parte da população mundial. Foram utilizadas amostras produzidas e consumidas em grande parte do território nacional. Foi encontrado metais em todas as amostras, porém com concentrações diferentes de acordo com categoria, cor e marca de cada amostra.

O texto foi escrito na forma de artigo e após avaliação pela banca será traduzido para o inglês e encaminhado para a revista "*Food and Chemical Toxicology*".

Ao final, em anexo, encontram-se as normas da revista para publicações.

Quantificação de metais em batons produzidos no Brasil utilizando decomposição em forno de micro-ondas e análise por ICP-OES.

Alana Ledur,^a Paula Bianchetti,^a Lucélia Hoehne,^b Eduardo Miranda Ethur^{b,*}

^a Centro Universitário UNIVATES, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Avelino Tallini 171, Bairro Universitário, 95900-000, Lajeado, RS, Brazil

^b Centro Universitário UNIVATES, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Avelino Tallini 171, Bairro Universitário, 95900-000, Lajeado, RS, Brazil

* Autor para correspondência

Endereço de e-mail: eduardome@univates.br (E.M. Ethur)

RESUMO

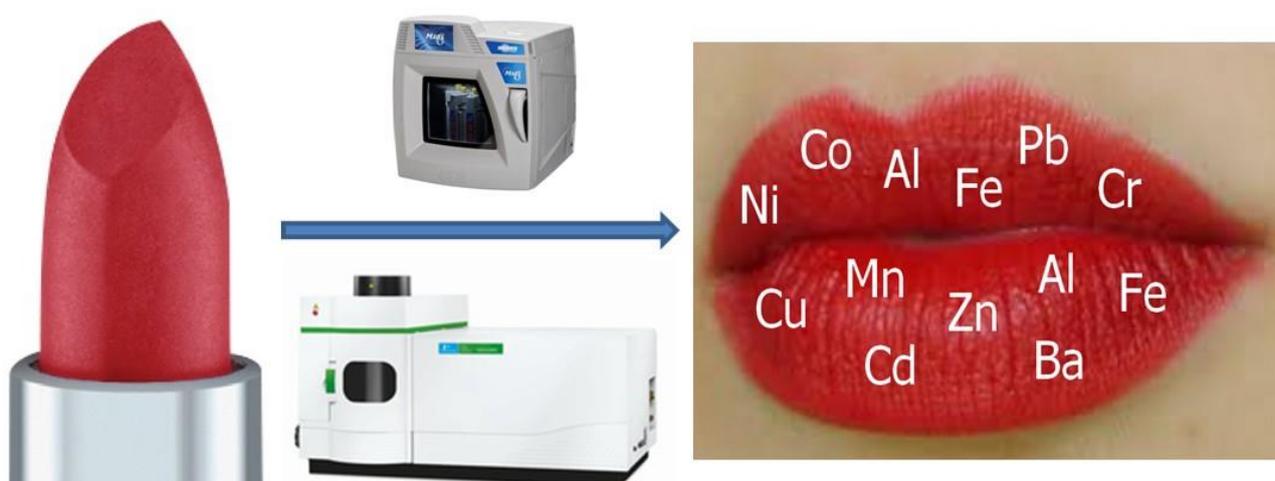
A prática de colorir os lábios é utilizada desde a antiguidade por diversos povos. O batom moderno é utilizado para modificar o aspecto natural dos lábios, sendo composto basicamente por ceras, lacas e pigmentos. Os pigmentos são responsáveis pela cor do batom, contudo podem conter metais tóxicos como cádmio, chumbo, níquel, cobalto e cromo, os quais podem ser absorvidos e ingeridos com a sua aplicação. Além da absorção, os metais são a principal causa de dermatites alérgicas ocasionadas por batons e outros cosméticos. O presente trabalho tem por objetivo avaliar a quantidade de 11 diferentes tipos de metais: Chumbo (Pb), Alumínio (Al), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Bário (Ba), Níquel (Ni), Cádmio (Cd), Manganês (Mn), Cobalto (Co) e Zinco (Zn) em diferentes marcas de batons produzidos no Brasil. A metodologia utilizada foi a decomposição por via úmida utilizando forno de micro-ondas seguida por leitura em ICP-OES. Os resultados obtidos variaram para Pb de 0 a 15,36 µg/g, Al de 2,15 a 9059,80

$\mu\text{g/g}$, Fe de 4,43 a 23989,02 $\mu\text{g/g}$, Cu de 0,35 a 4,61 $\mu\text{g/g}$, Cr de 0,46 a 15,33 $\mu\text{g/g}$, Ba de 0 a 26191,24 $\mu\text{g/g}$, Ni de 0 a 5,65 $\mu\text{g/g}$, Cd de 0 a 86,53 $\mu\text{g/g}$, Mn de 0,06 a 96,30, Co de 0 a 65,95 $\mu\text{g/g}$ e para Zn de 0 a 22,81 $\mu\text{g/g}$. Todas as amostras analisadas continham metais em sua formulação, mesmo que alguns sejam tóxicos as quantidades encontradas foram menores do que as exigidas pela legislação Brasileira.

Palavras-Chave:

Batom • Metais tóxicos • ICP-OES • Digestão por micro-ondas

Graphical abstract:



Highlights

Foram determinadas as concentrações de 11 metais em amostras de batom produzidos no Brasil.

As amostras foram digeridas em forno de micro-ondas e analisadas em ICP-OES.

Os principais elementos encontrados foram o Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

Todas as marcas de batom apresentaram baixas concentrações de metais tóxicos.

1. Introdução

A aplicação de produtos cosméticos ocorre desde a pré-história, sendo utilizados por egípcios, gregos e romanos. Atualmente seu uso é de grande escala, tanto pelo apelo midiático aos quais esses produtos são expostos bem como a necessidade de higiene e embelezamento do corpo. Entretanto, mesmo com o aumento de demanda por este nicho de produto, sua fiscalização quanto à incidência de metais é pequena (Brasil, 2004; Nourmoradi et al, 2013; Galemback e Csordas, 2015).

Normalmente os prejuízos causados por essa exposição ganham destaque na mídia somente quando ocorrem em grandes quantidades e com um amplo contingente de afetados, porém a absorção de metais em quantidades mínimas também causam malefícios ao ser humano, como ocorre com o uso de cosméticos, ressaltando ainda sua utilização prolongada e repetitiva (Harmen et al., 2010; Marinovich et al., 2014).

Considerando que a indústria farmacêutica utiliza diversos elementos metálicos para a produção de cosméticos, alguns deles essenciais para o funcionamento do metabolismo humano, desde que em quantidades necessárias, como é o caso de cálcio, sódio, potássio entre outros (Oga, 2003), existem metais não essenciais, ou seja, que não possuem atividade no metabolismo, sendo que alguns podem ser considerados tóxicos como, por exemplo, cádmio e chumbo, constituindo um grave problema de saúde pública. Ressaltando que mesmo os metais essenciais podem tornar-se tóxicos dependendo da quantidade acumulada com a exposição (Klaassen, 2008).

Metais como cromo, manganês, cobalto, bário, cádmio e chumbo são amplamente utilizados como pigmentos, corantes e como aditivos em composições. Além destes, outros metais como cobre, ferro, zinco, alumínio e níquel também podem ser encontrados. Os elementos inorgânicos são responsáveis pela coloração, sendo amplamente utilizados como corantes e pigmentos nos cosméticos. Podem ser oriundos tanto dos insumos para fabricação como dos produtos de degradação dos seus ingredientes, podendo ocorrer

mesmo com o produto sendo produzido de acordo com as boas práticas de fabricação (Klaassen, 2008; Zakaria e Ho, 2015).

A adição destes em produtos cosméticos também pode estar relacionado a outros tipos de reações como dermatite alérgica, eritema, prurido, edema, pápula e cicatrizes (Volpe et al., 2012). Após absorvidos pelo organismo esses metais sofrem bioacumulação, tornando-se tóxicos ao organismo humano (Klaassen, 2008; Zakaria e Ho, 2015).

Produtos cosméticos são utilizados na vida moderna com intuito de melhorar a aparência e como sinônimo de limpeza e elegância (FDA, 2015; Faghihian et al., 2012). O batom tem sua utilização única na estética do embelezamento facial e lábios. Sua aplicação ocorre em tecidos sensíveis como a boca, que além da absorção dérmica também pode ocorrer via ingestão. Apesar de a quantidade utilizada ser pequena, o batom é um cosmético usado diariamente com reaplicações por longos períodos do dia. Os cosméticos para lábios compreendem várias classificações, entre eles, batons líquidos e batons em barra. Os mais conhecidos e utilizados são os cintilantes, cremosos e mattes. Os cintilantes possuem brilho na sua formulação, já os cremosos não possuem brilho e são de alta cobertura e hidratação, enquanto que o batom matte não possui brilho e sua aparência é seca e de pouca hidratação. Os batons clássicos possuem forma de barra e são estruturalmente formados por bases compostas de excipiente, corantes e aditivos (Klaassen, 2008; Zakaria e Ho, 2015; Draelos, 1999; Gunduz e Akman, 2013).

A lei que vigora no Brasil para produtos cosméticos é a número 6.360, de 23 de setembro de 1976, regulamentada pelo Decreto nº 79.094, de 5 de janeiro de 1977. Em 9 de agosto de 2012, foi aprovado o regulamento técnico Mercosul que aprova a lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfume. E em 30 de janeiro de 2014, surgiu a Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) nº4, que atualiza os procedimentos necessários para a regularização de produtos cosméticos.

Segundo a legislação brasileira fica permitido a presença de metais pesados como corantes em batons, não podendo conter mais do que 3 mg/g de arsênio e nem mais do que 20 mg/g de chumbo bem como 100 mg/g de outros metais pesados. Já a legislação europeia de 27 de julho de 1976, não permite que os cosméticos possuam qualquer quantidade de metais pesados, o Cádmio (Cd), chumbo (Pb), antimônio (Sb), arsênio (As), cromo (Cr), cobalto (Co), mercúrio (Hg) e níquel (Ni) foram proibidos em 2009, pelo regulamento número 1223/2009, por serem considerados inseguros (Brasil, 1976; Council CEC, 1976; Brasil, 1977; Brasil, 2014; OJEU, 2009).

Dessa forma, torna-se importante avaliar a concentração de metais em batons cintilantes, cremosos e mattes de diversas marcas encontradas no comércio local. O presente estudo tem por objetivo determinar a quantidade de chumbo, cádmio, cobalto, cromo, bário, alumínio, zinco, níquel, ferro, manganês e cobre presentes em batons produzidos no Brasil.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Solventes e reagentes

Para todos os experimentos utilizou-se água ultrapura (Milli-Q®), ácido nítrico 65% (Merck®) e ácido fluorídrico 48% (Merck®).

2.2 Seleção das amostras

Foram adquiridas 22 amostras de 5 marcas distintas de batons em barra produzidos no Brasil e vendidos no comércio local, mas com ampla distribuição no País. As cores variaram de claras a escuras, sendo elas rosa, nude, vermelhos (em várias tonalidades) e cobre. Dentre as tonalidades foram escolhidos batons cremosos (C), cintilantes (Ci) e mattes (M). Foi utilizado como critério de seleção a cor e o preço, que variou entre R\$ 10,00 e R\$ 25,00.

Tabela 1 - Características dos batons adquiridos.

Código	Cor	Classificação/ Categoria
C ₁	Nude	Cre moso
C ₂	Nude	Cre moso
M ₁	Vermelho	Matte
M ₂	Vermelho	Matte
C ₃	Vinho	Cre moso
C ₄	Vinho	Cre moso
Ci ₁	Vinho	Cintilante
Ci ₂	Vinho	Cintilante
C ₅	Vermelho	Cre moso
C ₆	Vermelho	Cre moso
C ₇	Vermelho	Cre moso
C ₈	Vermelho	Cre moso
M ₃	Vermelho	Matte
M ₄	Vermelho	Matte
M ₅	Rosa	Matte
M ₆	Rosa	Matte
Ci ₃	Rosa	Cintilante
Ci ₄	Rosa	Cintilante
C ₉	Vermelho	Cre moso
C ₁₀	Rosa	Cre moso
C ₁₁	Vermelho	Cre moso
Ci ₅	Cobre	Cintilante

2.3 Descontaminação do material

Todo material utilizado para a realização dos testes foi descontaminado em solução de ácido nítrico (Merck®) 10%, por 24 horas.

2.4 Digestão das amostras

A metodologia utilizada foi adaptada de Piccinini et al. (2013) onde todos os testes foram realizados em duplicatas. Foram pesadas 0,2 g das amostras em balança analítica, diretamente nos tubos de teflon do forno de micro-ondas. Após foi adicionado as amostras 7 mL de ácido nítrico e 2 mL de ácido fluorídrico. As amostras foram inseridas no forno de micro-ondas Multiware PRO (Anton Parr®) e foram digeridas aplicando o seguinte programa: 130 °C, rampa de 15 minutos, mantido por 3 minutos; 200 °C, rampa de 15 minutos, mantida por 30 minutos; 180 °C, rampa de 10 minutos e 55 °C até esfriar. As amostras foram retiradas, filtradas e adicionadas a tubos descontaminados de 50 mL sendo avolumados com água ultrapura.

2.5 Análise por ICP-OES

As amostras foram analisadas por Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), da marca Perkin Elmer®, modelo Optima 8000. As condições do equipamento foram: câmara do tipo ciclônica, plasma de argônio com fluxo de 8 litros/min; potência de 1300 watts; leitura axial.

2.6 Análise Estatística

Foi utilizado para as análises estatísticas o programa GraphPrism. O teste utilizado foi o Anova seguido de Tukey com grau de significância $p < 0,05$, em que comparou-se a diferença estatística entre batons mates, cremosos e cintilantes entre as suas tonalidades claras e escuras.

3. Resultados

Das amostras selecionadas 11 eram batons cremosos, 6 mates e 5 cintilantes, conforme a descrição da tabela 1.

Para construção da curva de calibração foi utilizado o padrão Fluka®, de 1000 mg/L contendo chumbo (Pb), alumínio (Al), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Bário (Ba), Níquel (Ni), Cádmiio (Cd), Manganês (Mn), Cobalto (Co) e Zinco (Zn). A curva feita foi de

1,0 a 300 µg/L. Para verificar a recuperação dos metais foi realizada a adição padrão nas amostras, com recuperação de 100% dos metais.

Os resultados variaram para Pb de 0 a 15,36 µg/g, Al de 2,15 a 9059,80 µg/g, Fe de 4,43 a 23989,02 µg/g, Cu de 0,35 a 4,61 µg/g, Cr de 0,46 a 15,33 µg/g, Ba de 0 a 26191,24 µg/g, Ni de 0 a 5,65 µg/g, Cd de 0 a 86,53 µg/g, Mn de 0,06 a 96,30, Co de 0 a 65,95 µg/g e para Zn de 0 a 22,81 µg/g.

Tabela 2 – Quantidade de metais em amostras de batom

Código	Metais - µg /g										
	Pb	Al	Fe	Cu	Cr	Ba	Ni	Cd	Mn	Co	Zn
C ₁	7,73±0,88	84,15±6,55	16351,36±1535,50	3,18±0,02	8,99±0,53	ND	ND	ND	16,15±1,17	51,61±3,33	1,55±2,19
C ₂	8,61±0,61	74,88 ±5,00	15586,02±861,24	3,26±0,25	9,05±0,32	ND	ND	ND	15,97±0,87	52,78±2,78	0,82±1,15
M ₁	0,49±0,34	295,95±5,69	2866,49±4,30	0,35±0,32	1,83±0,25	3128,93±41,49	0,48±0,13	7,18±0,40	11,21±0,46	ND	2,43±0,26
M ₂	2,67±0,75	279,43 ±9,55	2606,32±109,85	0,52±0,13	2,30±0,01	3038,54±111,92	0,69±0,43	7,30±1,02	12,68±1,45	ND	2,84±1,33
C ₃	ND	4935,30±250,45	6471,11±576,12	0,68±0,19	3,85±0,21	1606,24±380,30	ND	1,89±1,43	22,56±1,47	6,27±0,91	2,67±2,26
C ₄	ND	4787,54 ±264,43	6331,70±65,32	0,43±0,10	4,04±0,21	1440,84±571,93	ND	2,88±1,27	25,76±0,17	5,40±0,10	0,75±0,41
Ci ₁	ND	9059,80±1133,71	23989,02±3144,61	4,36±0,42	15,33±2,64	710,47±50,78	5,65±0,25	ND	96,30±9,87	16,57±0,32	22,81±4,25
Ci ₂	ND	7694,88±2091,10	18061,62±3193,39	2,19±0,21	12,64±1,35	346,96±32,70	2,95±0,48	ND	58,76±10,68	14,45±0,48	24,43±4,82
C ₅	5,60 ±0,66	29,50±0,78	30,80±2,55	0,74±0,03	0,72±0,23	9894,83±378,04	1,37±0,11	38,70±2,17	3,91±0,08	ND	4,16±0,27
C ₆	5,43 ±0,31	21,80±5,08	18,53±1,26	0,58±0,06	0,46±0,07	9979,31±672,71	0,97±0,10	34,37±4,06	3,13±0,45	ND	2,34±0,24
C ₇	ND	4086,62±794,57	7947,24±980,44	0,91±0,36	4,03±0,98	1118,14±468,55	1,32±0,11	0,73±0,23	15,48±4,54	6,41±1,02	4,39±1,43
C ₈	ND	3899,64±316,95	7699,73±722,49	1,20±0,02	4,50±0,34	926,57±179,58	1,33±0,04 5	0,74±0,16	16,76±1,43	6,96±0,05	7,00±0,90
M ₃	1,69 ±0,20	1225,95±20,39	2771,55±113,00	0,19±0,01	1,72±0,62	3492,51±137,15	0,44±0,04	7,71±1,45	3,37±0,72	ND	2,29±0,73
M ₄	1,76 ±0,19	497,47±5,24	2772,56±14,20	0,16±0,11	1,52±0,38	3859,97±124,63	0,33±0,07	6,22±0,25	2,77±0,94	ND	2,04±0,47
M ₅	4,25 ±0,31	31,05±2,42	24,46±7,60	4,61±0,59	4,77±0,33	90,47±6,75	ND	ND	1,47±0,52	65,95±0,52	ND

M ₆	4,02 ±0,88	2,15±0,10	4,43±0,25	3,36±0,18	4,01±0,12	58,72±4,90	0,56±0,09	ND	0,06±0,01	59,10±0,26	1,01±0,33
Ci ₃	ND	7136,39±487,72	2390,20±38,97	3,09±0,58	5,40±0,27	107,61±7,56	0,05±0,05	ND	9,59±0,05	45,22±0,07	4,74±1,50
Ci ₄	ND	6915,05±18,33	2262,19±53,65	3,25±0,11	5,70±0,07	90,92±3,25	0,69±0,13	ND	11,73±0,03	47,06±2,22	3,57±1,75
C ₉	7,79 ±0,39	111,59±8,16	5096,40±188,60	0,59±0,38	2,39±0,83	16282,98±1034,54	1,07±0,17	47,23±3,19	12,18±2,59	ND	1,47±0,04
C ₁₀	15,36 ±0,43	336,99±240,84	4069,84±111,00	4,13±0,19	5,38±0,14	12471,69±929,10	0,55±0,16	38,68±4,75	6,16±0,09	44,83±3,47	1,41±1,39
C ₁₁	13,98±0,38	93,93±9,00	19499,19±221,90	0,89±0,10	2,74±0,14	26191,24±1842,26	1,76±0,07	86,53±2,29	8,46±0,83	ND	5,88±0,33
Ci ₅	ND	7857±207,47	12318,01±710,70	1,96±0,15	13,23±0,41	219,06±14,19	3,70±0,28	ND	37,80±2,26	27,29±1,38	4,52±1,27

ND: Não detectável

Tabela 3 – Comparação entre as diferentes categorias de batons

	Pb	Al	Fe	Cu	Cr	Ba	Ni	Cd	Mn	Co	Zn
Matte Claro X Matte Escuro	S	NS	S	S	S	S	NS	S	NS	S	NS
Cintilante Claro X Cintilante Escuro	NS	NS	S	NS	S	NS	S	NS	S	S	S
Cremoso Claro X Cremoso Escuro	S	NS	S	S	S	S	NS	S	S	S	NS

S: Significativo ($p < 0.05$)

NS: Não Significativo ($p > 0.05$)

4. Discussão

Conforme os resultados obtidos, pode-se verificar a presença de metais em todas as amostras analisadas, porém em concentrações abaixo dos níveis permitidos pela legislação Brasileira e pelo Food and Drug Administration (FDA), que são de 20 mg/g para Pb e 100 mg/g para outros metais. Os resultados tiveram grandes variáveis em relação às cores e marcas. Os metais que mais se destacaram pelos níveis elevados foram alumínio, bário e ferro, porém a presença de outros metais também podem ocasionar efeitos colaterais se utilizados à longo prazo devido à bioacumulação.

Metais como chumbo e cádmio, possuem tempo de meia-vida extremamente alto, podendo variar de acordo com o local onde se acumulam de dias até aproximadamente 30 anos. Além disso, a exposição prolongada ao chumbo pode ocasionar problemas neurológicos, hematológicos, renais, hepáticos e teratogênicos (Klaassen, 2001; Sadao, 2002; WHO b, 2011, Gondal, 2010). Já a exposição prolongada ao cádmio está ligada a doenças cardiovasculares como hipertensão e aterosclerose, doenças renais e hepáticas (Angeli, 2013; WHO a 2011).

Estudos realizados anteriormente por Nourmoradi et al. (2013) testaram 50 amostras, avaliando 7 marcas e 5 cores diferentes. Em todas as amostras foram encontrados cádmio e chumbo. As concentrações de chumbo variaram entre $<1\mu\text{g/g}$ e $10\mu\text{g/g}$. A maioria das amostras de batons (47%) se enquadraram com menos de $1\mu\text{g/g}$ de chumbo. As concentrações de cádmio variaram de $<10\mu\text{g/g}$ a $50\mu\text{g/g}$, sendo que a maioria dos batons (55,9%) obtiveram concentrações entre $10\mu\text{g/g}$ e $20\mu\text{g/g}$. Esses resultados estão concordantes com os obtidos no presente trabalho.

Em estudo realizado por Soares e Nascentes (2013) foi analisado o teor de chumbo em batons adquiridos na cidade de Belo Horizonte – Brasil. As amostras adquiridas no comércio local eram procedentes do Brasil e de outros países como China, França, Taiwan e Estados Unidos. A análise de chumbo foi realizada com 22 amostras de marcas e cores diferentes e as concentrações encontradas variaram de $0,27\mu\text{g/g}$ até $4,54\mu\text{g/g}$ de acordo com as cores analisadas. Conforme os demais trabalhos encontrados na literatura, todas as amostras apresentaram chumbo na sua formulação, sendo que os valores superiores foram de amostras oriundas da China.

Já Piccinini et al. (2013) determinaram o conteúdo de chumbo presente em 223 amostras de batom em barra e batom líquido, adquiridas no mercado europeu. Os produtos foram adquiridos de 15 estados da União Europeia, sendo 88% produzidas em território europeu, 6% nos Estados Unidos e 1% produzidas na Canadá e Japão. Dessas amostras 74 eram batons líquidos e 149 batons em barra. Para os batons líquidos a maioria das amostras apresentaram concentrações de chumbo inferiores a $0,5\text{ mg/g}$. Já nos batons

em barra o chumbo foi encontrado nas concentrações de <0,5 mg/g até >3 mg/g.

Além de estarem presentes no batom metais tóxicos também estão presentes em outros tipos de cosméticos como sombras conforme descrito por Volpe et al. (2012) e Nourmoradi et al. (2013). Foi determinado o teor de cádmio e chumbo em sombra para olhos, compradas na China, Itália e Estados Unidos. Foram analisadas 20 amostras de 5 marcas diferentes. E 15 amostras de sombra, sendo 5 marcas e 3 cores diferentes, adquiridas de lojas no Irã. No estudo de Volpe et al. (2012) em todas as amostras foram encontrados valores de cádmio e chumbo, variando esses entre 0,25 µg/g até 81,50 µg/g. Já no estudo de Nourmoradi et al. (2013) os valores variaram de <1 µg/g a 10 µg/g para Pb, e < 10 µg/g a 50 µg/g para Cd. Para Pb a maioria se enquadrou na concentração de 2-5 µg/g e para Cd de 20-30 µg/g.

Al-Saleh et al. (2009) testaram sombras e batons adquiridos no comércio da Arábia Saudita. Foram avaliadas 26 amostras de batom e 8 amostras de sombra em pó, sendo essas de diferentes países entre eles China, Tailândia, Taiwan, Estados Unidos, França, Itália, e Alemanha. Assim como no estudo anterior, todas as amostras apresentaram chumbo em sua composição, sendo que os valores variaram de 0,25 µg/g até 3.760 µg/g, para batons, havendo destaque nos valores de amostras cintilantes. Já em sombras os valores de chumbo variaram de 1,38 µg/g até 58,7 µg/g. Das amostras de batom apenas duas estavam acima do limite de 20 mg/g, estabelecidos pela FDA, para aditivos.

Metais como níquel, cobalto e cromo podem ocasionar reações como dermatites alérgicas, prurido e eritemas, sendo a dermatite alérgica a mais

comum delas. Além dessas, esses metais também estão relacionados ao câncer de pulmão, quando além da absorção dérmica também pode ocorrer a ingestão pela boca (Klaassen, 2008; Gad, 1989; Bocca et al., 2007; Bocca et al., 2014; Al-Saleh e Al-Enazi, 2011). Segundo Bocca et al. (2007) quantidades superiores a 1 µg/g de níquel e cromo, podem ocasionar reações alérgicas. Já Cobre e Manganês são causas raras de sensibilizações de pele. Nesse estudo apenas duas amostras apresentaram valores inferiores a 1 µg/g para cromo, enquanto que para níquel sete amostras possuíam valores superiores a 1 µg/g. Também encontrou-se valores altos para cobalto, estando ele presente na maioria das amostras.

Conforme estudo realizado por Gondal et al. (2010) foi determinado a concentração de chumbo, cádmio, cromo e zinco, em quatro amostras de batons líquidos e em barra adquiridas em mercados da Arábia Saudita, fabricados na China e na Índia. Das 4 amostras, dois eram batons em barra e dois batons líquido. Os resultados variaram de 5,4 µg/g a 10,6 µg/g para cádmio; 9,3 µg/g a 40,8 µg/g de cromo; 7,7 µg/g a 14,7 µg/g de zinco e 5,7 µg/g a 9,9 µg/g de chumbo. Assim como nos demais estudos todas as amostras continham metais. Em estudo realizado por Volpe et al. (2012) além de chumbo e cádmio também foram quantificados cromo, cobalto e níquel, os resultados para esses metais variaram de 1 a 287 µg/g, 0 a 303,7 µg/g e 2 a 4148.00 µg/g, respectivamente. Al-Saleh e Al-Enazi (2011) também analisaram chumbo, cádmio, níquel e cromo em 28 amostras de batons vendidas na Arábia Saudita com origem de diferentes países sendo eles, China, Canadá, Inglaterra, Coréia, EUA, Reino Unido, França e Itália. As concentrações variaram para chumbo de 0,01 a 2,44 µg/g, cádmio 0,0002 a 0,1 µg/g, níquel 0,02 a 4,24 µg/g e para

cromo de 0,2 a 16,54 µg/g. Em comparação aos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se verificar uma concentração semelhante de chumbo, cádmio, cromo, níquel, cobalto e zinco, ao estudo de Gondal et al. (2010) e Al-Saleh e Al-Enazi (2011) já em comparação ao estudo de Volpe et al. (2012) os resultados encontrados foram menores.

O alumínio pode atravessar a barreira sangue-cérebro é o terceiro metal mais abundante na crosta terrestre (Marinovich et al., 2014). Amplamente utilizado na forma de ligas e em embalagens como latas de bebidas. Também é muito utilizado pela indústria farmacêutica em antiácidos e analgésicos. É pouco absorvido pela via oral e não ocorre absorção pela via dérmica (Klaassen, 2008).

Estudos recentes demonstram a necessidade de investigar metais como causas de doenças neurodegenerativas tais como Doença de Alzheimer e Doença de Parkinson. Há vários relatos sobre o tema, porém como principalmente a doença de Alzheimer possui um mecanismo de ação desconhecido, não se pode ligar ao acúmulo de metais (Yegambaram et al., 2015; Chin e Chant et al., 2015; Kawara e Kato-Negish, 2011). Nesse estudo observou-se uma grande quantidade de alumínio possuindo uma variação de 1,07 µg/g a 9059,60 µg/g.

Já o ferro é um metal essencial para a sobrevivência do organismo humano e para eritropoiese, é o componente chave da hemoglobina, mioglobina, enzimas da heme e da mitocôndria. Porém o excesso de ferro pode acarretar em cianose, acidose metabólica, colapso cardíaco e ainda hemossiderose (Klaassen, 2008). No batom é utilizado como óxido de ferro, sendo responsável por pigmentos amarelos, vermelhos e pretos. O presente

estudou determinou quantidades elevadas de ferro nas amostras, obtendo-se uma variação de 4,43 µg/g a 23989,02 µg/g, sendo o segundo metal com maior concentração nas amostras analisadas, provavelmente devido a sua ampla utilização como pigmento. Em estudo publicado por Ullah et al. (2013) os valores encontrados de ferro também foram altos variando de 0,01 µg/g a 1164 µg/g, porém menores que desse estudo.

O bário, por sua vez, é amplamente utilizado como contraste em raio X. Além de ser utilizado como pigmento para tintas e possuir aplicação cosmética (Chorilli et al., 2007). Apesar da toxicidade ocasionada por bário ser incomum, pode ocorrer e causar diarreia, vômitos e hemorragia gastrointestinal (Klaassen, 2008). As concentrações encontradas desse metal variaram de 0 µg/g a 26191,24 µg/g, sendo o metal com maior concentração nas amostras. As lacas insolúveis de bário são permitidas pela legislação brasileira até 500 mg/g, e sua insolubilidade deve ser comprovada, uma vez que bário solúvel pode ser absorvido (Brasil, 2012).

A comparação realizada através da análise estatística demonstrou que para chumbo há diferença significativa ($p < 0,05$) quanto as tonalidades, ou seja, a amostra matte escura possui maior quantidade do metal, enquanto na amostra cremosa, a tonalidade clara possui mais chumbo. Para cádmio a diferença também foi significativa, tanto a amostra matte escura como a amostra cremosa escura possuem maior quantidade do metal em relação as amostras claras. Para o cromo e o cobalto tanto as amostras mattes, como cintilantes e cremosas possuem diferenças significativas, porém esses metais predominam nas cores claras e não nas escuras. Para o níquel só houve diferença significativa na amostra cintilante, em que o escuro possui maior

quantidade do metal. Para ferro as diferenças foram significativas, sendo a incidência desse metal maior para as amostras mattes e cintilantes escuras e para as amostras cremosas claras. O bário possui diferença significativa entre as amostras mattes e cremosas, sendo as escuras com maior quantidade deste metal.

Em comparação com estudos anteriores há muitas divergências quanto à categoria ou cor de batom que possui mais metais em sua composição. Enquanto alguns estudos citam os cintilantes, outros citam os vermelhos ou rosas (Al-Saleh et al., 2009; Soares e Nascentes, 2013; Piccinini et al., 2012). Neste estudo, por exemplo, observou-se que categorias com maior concentração de alumínio apresentaram menor concentração de chumbo, o mesmo ocorreu para outros metais. Isso pode ser devido a uma série de fatores como irregularidades na matéria prima e fabricação, contaminação cruzada ou embalagens contaminadas.

5. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos foi possível analisar os metais propostos no presente trabalho e pode-se verificar que algumas marcas de batons possuem pequenas quantidades de metais tóxicos, porém com níveis inferiores ao permitido pela legislação brasileira.

As análises estatísticas mostraram que há diferença significativa quanto às cores e categorias de batons utilizadas, porém não se pode afirmar que uma determinada categoria ou cor possua mais metais que a outra. Cabe-se salientar que não foi realizado o estudo de bioacumulação, levando em consideração a quantidade de vezes que o produto é aplicado na pele. Este estudo juntamente com seus resultados, pode ser de grande valia para os

consumidores desta gama de produtos, servindo de alerta quanto à composição e contaminação dos batons.

Referências Bibliográficas

- Al-Saleh, I., Al-Enazi, S., Shinwari N., 2009. Assessment of lead in cosmetic products. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 54 105-113.
- Al-Saleh, I., Al-Enazi, S., 2011. Trace metals in lipsticks. *Toxicological & Environmental Chemistry* 93:6 1149-1165.
- Angeli, J. K., Pereira, C. A. C., Faria, T. O., Stefanon, I., Padilha, A. S., Vassallo, D. V., 2013. Cadmium exposure induces vascular injury due to endothelial oxidative stress: the role of local angiotensin II and COX-2. *Free Radical Biology and Medicine* 65 838–848.
- Bocca, B., Forte, G., Petrucci, F., Cristaudo, A., 2007. Levels of nickel and other potentially allergenic metals in Ni-tested commercial body creams. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 44 1197–1202.
- Bocca, B., Pino, A., Alimonti, A., Forte, G., 2014. Toxic metals contained in cosmetics: A status report. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 68 447–467
- Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos. ANVISA, v. 1. Brasília, DF, 2004.
- Brasil. Ministério da Saúde. Guia para avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos. ANVISA, 2ª edição, Brasília, DF, 2012.
- Brasil. Lei 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.
- 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.

Brasil. Resolução – RDC nº 44, de 9 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 – RDC nº 4, de 30 janeiro de 2014. Dispõe sobre os requisitos técnicos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e dá outras providências.

CDC. Centers for Disease Control and Prevention. Second National Report on Human Exposure to Environmental chemicals, 2003.

CEC. Council of the European Communities. Council Directive, 27 July 1976, on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products.

Chin-Chan, M., Yepes J. N., Veja, B. Q., 2015. Environmental pollutants as risk factors for neurodegenerative disorders: Alzheimer and Parkinson diseases. *Frontiers Cellular Neurosciense* 9:124

Chorilli, M., Scarpa, M. V., Leonardl, G. R, Franco, Y. O., 2007. Toxicologia dos Cosméticos. *Latin American Journal of Pharmacy*. 26:1 144 - 54

Draelos, Z. D.; Estima, P. C. P., 1999. **Cosméticos em dermatologia**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Revinter.

Faghihian, H., Nourmoradi, H., Shokouhi, M., 2012. Performance of silica aerogels modified with amino functional groups in Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions. *Polish Journal of Chemical Technology* 14:150 - 56.

- FDA. Food and Drug Administrations. Lipstick & Lead. Questions & Answer. 2015.
- Gad, C. Shayne, 1989. Acute and Chronic Systemic Chromium Toxicity. The Science of the total Environment 86 49 – 157.
- Galemback, F. e Csordas, Y. Cosméticos: a química da beleza. 2015
- Gondal, M.A., Seddigi, Z.S, Nnasr, M. M., Gondal, B., 2010. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Journal Of Hazardous Materials 175:1-3 726-732.
- Gunduz, S.; Akman, S., 2013. Investigation of lead contents in lipsticks by solid sampling high resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. Regulatory Toxicology and Pharmacology 65(1):34–37.
- Harmens H., Norris, D.A, Steinnes, E. et al., 2010. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial patterns and temporal trends in European Environmental Pollution 158 3144–3156.
- Kawahara, M. e Kato-Negishi M., 2011. 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. Article ID 276393, 17 pages.
- Klaassen, C. D. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 6^o ed. Nova York: McGraw-Hill, EUA, 2001 811-868.
- Klaassen, C. D. Casarett and Doull's: toxicology : The Basic Science of Poisons. 7^o ed. Nova York: McGraw-Hill, EUA, 2008 931 – 980.

- Marinovich, M., Boraso, M. S., Emanuela Testai, Galli, C.L., 2014. Metals in cosmetics: An a posteriori safety evaluation. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 69 416–424.
- Nourmoradl,H., Foroghi,N., Farhadkhanl, M.,Dastjerdi, M.V., 2013. Assessment of Lead and Cadmium Levels in Frequently Used Cosmetic Products in Iran. *Journal of Environmental and Public Health* 2013 1-5.
- Oga, S. *Fundamentos de Toxicologia*. 2º ed. São Paulo: Atheneu, 2003 405 - 425.
- OJEU. Official Journal of the European Union. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council on cosmetic products.
- Piccinini, P, Piecha, M.,Torrent, S.F., 2013. European survey on the content of lead in lip products. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 76 225-233.
- Sadao, M., 2002. Intoxicação por chumbo. *Revista de Oxidologia* 37-42.
- Soares, R. A; Nascentes, C.C., 2013. Development of a simple method for the determinations of lead in lipstick using alkaline solubilization and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 105 272-277.
- Ullah H., Noreen S. Fozia, et al., 2013. Comparative study of heavy metals contente in cosmetic products of different countries marketed in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Arabian Journal of Chemistry*. Article In Press.
- WHO. World Health Organization. Cadmium in Drinking-Water, 2011a.
- Disponível em:
- <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf?ua=1>.

WHO. World Health Organization. Lead in Drinking-Water, 2011b. Disponible

em:

<http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf?ua=1

>

Volpe, M. G, Nazzaro, M., Coppola, R., Rapuano, F., Aquino R.P.,2012.

Determination and assessments of selected heavy metals in eye shadow cosmetics from China, Italy, and USA. *Microchemical Journal* 101 65-69.

Yegambaram, M., Manivannan, B., Beach, T. G., Halden, R. U., 2015. Role of

Environmental Contaminants in the Etiology of Alzheimer's Disease: A

Review *Current Alzheimer Research* 12 116-146

Zakaria, A., Ho, Y. B., 2015. Heavy metals contamination in lipsticks and their

associated health risks to lipstick consumers. *Regulatory Toxicology and*

Pharmacology 73 191-195.