

Cosméticos e Saúde: Avaliação quantitativa de metais tóxicos em produtos cosméticos por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado

Cosmetics and Health: Quantitative evaluation of toxic metals in cosmetic products by coupled plasma optical emission spectrometry

Fabiana Queiroz Frigo¹; Isabela Cristina Rodela¹; Gilmar Martins Pereira²; José Ricardo Soares de Oliveira^{1*}

¹Departamento de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade de Araraquara, UNIARA, Araraquara, SP;

²Laboratório Venturo Análises Ambientais

[*Autor correspondente: JRO : jrsdoliveira@uniara.edu.br . Telefone: (16) 99769 4389]

RESUMO

No cenário atual da sociedade, o desejo da aparência sempre jovial e saudável faz com que pessoas recorram ao uso constante de cosméticos. A indústria cosmética tem crescido constantemente, com esse novo estilo de vida adquirido pela população. O investimento na aquisição de produtos cosméticos de qualidade muitas vezes pode ser inacessível, resultando na compra de marcas de custo menor, que podem ser constituídos por impurezas ou substâncias não devidamente refinadas. Por vezes, cosméticos coloridos podem ter excedido limites de concentrações de metais considerados tóxicos e potencialmente tóxicos. Através da cosmetovigilância é possível o monitoramento de produtos cosméticos pós-mercado ou pós-uso e, avaliar o risco de ocorrências de eventos indesejáveis ou adversos associados a produtos de higiene, cosméticos e perfumes é de fundamental importância, informando e conscientizando os usuários dos possíveis danos relacionados ao consumo. O estudo analisou algumas amostras de produtos cosméticos populares, procedendo análises de quantificação da presença de metais pesados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado, e verificou a conformidade com as quantidades permitidas e em vigor no país e constantes de legislação específica para o setor. Os resultados demonstraram concentração de chumbo em valores acima dos limites estabelecidos na legislação e de cromo em alta concentração em dois dos produtos avaliados. Possíveis falhas ou falta de um controle de qualidade adequado, ou até mesmo emprego de métodos analíticos ineficientes, imprecisos e pouco conclusivos poderá resultar em produtos com baixa segurança que, utilizados a longo prazo, poderão desencadear intoxicação relacionada ao uso de alguns produtos cosméticos.

Palavras-chave: cosméticos; metais; contaminação; intoxicação.

ABSTRACT

In the current scenario of society, the desire to always look youthful and healthy makes people resort to the constant use of cosmetics. The cosmetic industry has grown constantly, with this new lifestyle acquired by the population. The investment in the acquisition of quality cosmetic products can often be unaffordable, resulting in the purchase of lower cost brands, which may be constituted by impurities or substances that are not properly refined. Sometimes, colored cosmetics may have exceeded concentration limits for metals considered to be toxic and potentially toxic. Through cosmetovigilance it is possible to monitor post-market or post-use cosmetic products and, evaluating

the risk of occurrences of undesirable or adverse events associated with hygiene products, cosmetics and perfumes is of fundamental importance, informing and making users aware of possible damage related to consumption. The study analyzed some samples of popular cosmetic products, carrying out analyzes to quantify the presence of heavy metals by coupled plasma atomic emission spectrometry, and verified compliance with the amounts permitted and in force in the country and contained in specific legislation for the sector. The results showed lead concentration in values above the limits established in the legislation and chromium in high concentration in two of the evaluated products. Possible failures or lack of adequate quality control, or even the use of inefficient, imprecise and inconclusive analytical methods may result in products with low safety that, when used in the long term, may trigger poisoning related to the use of some cosmetic products.

Keywords: cosmetics; metals; contamination; intoxication .

INTRODUÇÃO

Segundo historiadores, a utilização de cosméticos, principalmente de maquiagem, está presente desde o Egito Antigo ^[1]. Com a necessidade de cada pessoa construir sua identidade, cada vez mais, cria-se um conceito de atingir um ideal de beleza ou de corrigir imperfeições utilizando maquiagens, ou procedimentos estéticos ^[2]. A maioria das pessoas que recorrem às maquiagens são as mulheres, e a divulgação desses produtos através da mídia digital influencia o comércio que é um dos mais sólidos do mercado.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os produtos de higiene, perfumes e cosméticos são “preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, como a 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” ^[3].

A evolução tecnológica e científica da produção de cosméticos, vem possibilitando que estes produtos possam ser utilizado desde crianças até idosos, facilitando um crescimento exorbitante desde o final do século XX e, movimentando no Brasil e no Mundo expressivas cifras de bilhões de dólares, possibilitando grande crescimento desse setor industrial e comercial ^[1]. Como o Brasil, no ano de 2019, viveu uma crise econômica, o crescimento desse setor não foi tão expressivo como em anos anteriores, mas mesmo assim, se manteve entre os setores da indústria que mais faturam mesmo diante de uma pandemia viral que assola o mundo durante este ano. Neste momento de crise instalada, a maioria da população recorre mais ao consumo de produtos de baixo custo que eventualmente não podem ser mais negligentes no rigor de processos de controle e garantia de qualidade ^[4].

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), o Panorama do Setor

até 2018, realizado e disponibilizado em 2019, verificou a atuação do Brasil nesse mercado, demonstrando que o país está em quarto lugar no consumo, terceiro lugar no mercado em lançamentos de produtos por ano e em primeiro lugar em investimento na publicidade desse setor, todos mundialmente classificados, vale lembrar que este foi o perfil analisado para os anos até 2018 ^[4].

Os produtos cosméticos estão presentes na rotina das pessoas, por esse motivo e diante deste aspecto, alguns produtos podem, em função de diferentes fatores, oferecer riscos à saúde, tendo na cosmetovigilância atividade que consiste em observar e analisar os eventos adversos dos cosméticos, normatizada no Brasil pela RDC 332/05 ^[5]. Desta forma qualquer produto disponibilizado para uso do público deve passar por avaliação para detectar os possíveis riscos que o seu uso pode causar na saúde das pessoas ^[6].

A motivação para a percepção desses riscos levou a ANVISA a classificar esses produtos, de modo a determinar entre outras exigências, os limites de contaminantes permitidos, através das resoluções do diretório colegiado, RDC 79/2000, RDC 211/2005 e RDC 07/2015 onde os produtos cosméticos foram classificados em função do seu grau de risco potencial segundo estas normas sanitárias, a saber: cosmético grau 1 são aqueles com propriedades básicas, que não requerem informações detalhadas, a exemplo das maquiagens sem finalidade fotoprotetoras; cosméticos de grau 2 se

enquadram os produtos com propriedades específicas, para os quais são exigidas comprovações de eficácia e segurança como ocorre para os protetores solares ^[7,8,9].

A composição de um produto comercializado sempre pode e deve ser questionada, pois seus componentes podem causar toxicidade à pessoa que venha a usá-los. No caso das maquiagens e protetores solares, que são aplicados diretamente sobre a pele humana, como também outros produtos que geralmente são aplicados a regiões corporais de grande sensibilidade como as mucosas, que por possuírem uma espessura menor e em função de outros fatores como tempo de contato, podem proporcionar uma forma da penetração mais eficiente, podendo levar à contaminação sistêmica, sem que o usuário perceba em curto prazo os seus efeitos deletérios ^[1].

Os cosméticos faciais como pó, blush, batom, base podem possuir na composição de sua formulação pigmentos que de forma proposital ou residual, contenham metais pesados e/ou tóxicos, na maioria das vezes como forma de óxidos metálicos, ou como no caso dos protetores solares que possuem os óxidos de titânio e zinco, que apresentam função bloqueadora de radiação ultravioleta ^[1]. Essas substâncias por seu caráter metálico e em função das suas concentrações podem causar danos à saúde do usuário uma vez que são geralmente encontrados nas formulações das maquiagens, como no caso dos produtos que contêm chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr),

níquel (Ni), Sb (antimônio ou esteio), cobalto (Co) e cobre (Cu) ^[10].

Esses metais considerados pesados são capazes de se acumularem no corpo ao longo dos anos, permanecendo durante anos no organismo favorecendo a toxicidade ^[11]. A toxicidade pode ocorrer de forma imediata e passageira, como episódios de alergias ou diarreias, porém à medida que a exposição a estas substâncias têm aumentado, devido sua presença em diversos produtos, as análises para detecção e quantificação torna-se cada vez mais necessárias visto que muitas doenças causadas por elas possui um quadro inicialmente assintomático.

A ANVISA é responsável pelo registro e avaliação dos produtos cosméticos comercializados dessa forma segundo a RDC nº44/2012 foi estabelecida a quantidade máxima de impurezas em cosméticos, sendo permitido concentrações presentes de Pb de até 20 ppm e outros metais pesados de até 100 ppm ^[12].

A coleta dos produtos para realização de análises toxicológicas é realizada por amostragem de itens diretamente nos estabelecimentos comerciais e visam garantir que a população brasileira não esteja exposta a elevada toxicidade por metais pesados a partir do uso de produtos cosméticos.

De acordo com a metodologia de amostragem não é possível certificar que todos os produtos comercializados tenham rigorosas e

satisfatórias análises pelo controle de qualidade das empresas fabricantes. Dessa forma a iniciativa e objetivo desse estudo foi a aquisição comercial de amostras de produtos cosméticos popularmente utilizados, procedendo às análises de quantificação da presença de metais pesados utilizando metodologias de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado, e consequente verificação da conformidade dos valores mostrados nas análises com as quantidades permitidas e em vigor no país e constantes de legislação específica para o setor.

METODOLOGIA

As amostras dos produtos cosméticos utilizados neste estudo e objeto desta pesquisa foram adquiridas no comércio da cidade de Araraquara - SP, em diferentes estabelecimentos, utilizando critérios de amostragem em duplicata para cada tipo de produto cosmético. Primou-se ainda pela observância de custo e as marcas dos produtos amostrados, entre R\$20,00 a R\$30,00, para que não houvesse prevalência por produtos de alto custo e de marcas famosas, levando em conta que as empresas que os fabricam possuem uma rígida fiscalização e excelentes processos de controle de qualidade que podem certificá-las quanto a baixa toxicidade de seus produtos.

Dos produtos selecionados para esse estudo foram destacadas duas bases faciais líquidas de coloração bege, dois batons de coloração

vermelha, um blush de coloração rosa, um pó de banana de coloração amarela, dois protetores solares faciais de coloração branca e duas sombras (sombra A de coloração marrom e a sombra B de coloração azul). Dessa forma, os produtos, com exceção dos protetores solares, foram diferenciados entre si pela tonalidade, observando a probabilidade dos que usam mais pigmento terem maior concentração ou presença de um número maior de metais pesados.

As amostras foram encaminhadas ao laboratório Venturo, acreditado pelo INMETRO para executar processos analíticos como quantificação de metais. Embora esse estudo não faça parte do escopo de acreditação, todas as técnicas executadas seguem as exigências para laboratórios acreditados de acordo com a ABNT NBR ISO 17025.

Durante a execução dos ensaios das amostras, foi utilizado a técnica analítica de Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), em português, Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente. Essa técnica analítica consiste na quantificação de elementos metálicos e semi metálicos em diversos tipos de amostras e tem como princípio a detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados, no estado gasoso. A vaporização da amostra e o rompimento das ligações químicas das substâncias, a atomização e excitação dos elementos constituintes de uma amostra permite a emissão e detecção de

radiação nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta.

Para o processamento das amostras foi pesado em placas de Petri, quantidade suficiente de cada produto, para o desenvolvimento da metodologia e levadas para secagem em estufa de circulação de ar a 60°C, por período de 16 horas, e após resfriamento natural os produtos secos foram submetidos a processo de maceração em gral utilizando pistilo. Foram transferidos, aproximadamente, 1 grama de cada amostra após secas e pulverizadas para tubos de vidro de bloco digestor.

Para o controle de qualidade das amostras, é feito uma amostra denominada como solução branco, onde é pesado 1 grama de uma areia tratada pelo laboratório adicionado de reagentes, mas sem os constituintes que se deseja analisar. Dessa forma, é possível observar a resposta do equipamento e a possível existência de interferentes ou impurezas. Foi utilizado um padrão para garantir os resultados que foram obtidos preparando amostra com uma concentração já esperada, para fins de comprovar a precisão e exatidão da técnica executada e garantir a ausência de interferências ou impurezas dos reagentes utilizados.

Para que a quantificação seja mais efetiva, toda a matéria orgânica (MO) precisa ser eliminada da amostra. Para tal remoção, a metodologia exige que seja feito o processo de digestão ácida no qual se remove os compostos orgânicos das amostras.

O bloco digestor foi pré-aquecido a 120°C e os tubos, contendo as amostras, foram colocados no bloco digestor após a adição de 2 mililitros de ácido nítrico (HNO₃) concentrado e iniciado o processo de oxidação da MO.

No decorrer do processo de tratamento das amostras, em cada tubo foi colocado na parte superior um funil com haste curva a fim de evitar a evaporação em excesso dos ácidos. Além disso, o fato de se utilizar o funil nos permite um processo oxidativo em refluxo aumentando a eficiência da técnica.

As amostras foram aquecidas por 15 minutos e, após este tempo, aos tubos contendo a amostra foram adicionados 2 mililitros de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) concentrado. Novamente os tubos foram colocados no bloco e mantidos sob aquecimento no bloco digestor à mesma temperatura por tempo de 2 horas e 45 minutos. Após esse período, os tubos foram retirados do digestor e deixados para esfriar.

Os digestos após resfriamento foram filtrados utilizando papel de filtro quantitativo através da técnica de filtração simples com papel filtro nº41, recolhendo o filtrado em um balão volumétrico de 10 mililitros.

Depois de preparadas, as amostras foram levadas ao equipamento ICP-OES para quantificação de metais e semimetais em amostras líquidas. O seu princípio parte da capacidade dos átomos metálicos emitirem radiação eletromagnética após receber uma grande quantidade de energia (plasma). Tal

radiação é emitida após a ionização dos elementos metálicos realizado pelo plasma indutivo de argônio. Os íons argônio, quando formados no plasma, são capazes de absorver potência suficiente para manter a temperatura em um dado nível, de forma que a ionização adicional equilibra o plasma e a energia fica satisfatória para promover a movimentação da maioria dos elementos químicos existentes [13]. De forma a obter uma quantificação mais precisa e segura, a técnica de determinação exige que toda a matéria orgânica da amostra seja removida por processo de oxidação em meio ácido.

Quantificação das amostras

Foi realizado o teste de precisão do equipamento com uma solução padrão de manganês (Mn) de 1 mg/L para verificar a repetitividade do mesmo. Este teste apresentou, concentração de 1,040 mg/L.

Após aprovado no teste de precisão, foi realizada a curva de calibração do ICP-OES, através de diluições seriadas do padrão comercial mix metais 1000 mg/L de acordo com certificado ISO 17.034. .

Para os controles positivos de qualidade, o laboratório atribui um valor de referência de ±20% em relação ao resultado esperado. Já para os resultados de duplicatas ou triplicatas o valor não pode exercer RDS de 15%.

RESULTADOS

Para leitura dos padrões, foi realizada curva de calibração para todas as análises realizadas no equipamento. Com os resultados obtidos nas análises espectrométricas foram obtidos dados para análise das curvas de Sb, Pb, Co, Cd, Ni, Cr e Cu que forneceram Coeficientes de Correlação de 0,999, considerados ideais. Antes da leitura das amostras foi necessária a leitura dos padrões de checagem para verificar se a curva analítica possuía alguma alteração indesejável. Foi utilizada solução padrão de cada metal para checagem da curva utilizando concentração de 0,5 mg/L para essa verificação, e todas as curvas dos metais selecionados para a análise estavam dentro do perfil satisfatório.

Após a inserção dos capilares contendo as amostras para a análise no equipamento, os

resultados fornecidos foram expressos na Tabela 1, já subtraído valores do branco e com a média das duplicatas das amostras.

Para os cálculos, as concentrações determinadas devem ser comunicadas com base nos valores reais de peso da amostra e como a análise foi realizada em peso seco, a porcentagem de sólidos deve ser fornecida na amostra ^[14]. A concentração em mg/kg para cada metal foi calculada da seguinte maneira:

$$\text{Concentração (mg/kg)} = \frac{\text{leitura mg/L} \times \text{volume do balão ml}}{\text{Massa da amostra pesada em g}}$$

Na Tabela 2 estão expressos os resultados das concentrações em mg/kg de metais pesados avaliados nas amostras.

Tabela 1. Valores expressos pelo ICP-OES referentes às médias das amostras analisadas.

| | Massa (g) | Vol. Final | Sb (mg/L) | Pb (mg/L) | Co (mg/L) | Cd (mg/L) | Ni (mg/L) | Cr (mg/L) | Cu (mg/L) |
|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Branco | 1 | 10ml | 0,0194 | 0,0443 | 0 | 0,0006 | 0 | 0,013 | 0,0254 |
| Base A | 1,03 | 10ml | 0,0141 | 0 | 0,08 | 0 | 0,1534 | 0,1984 | 0 |
| Duplicata | | | 0,0063 | 0 | 0,0708 | 0,0041 | 0,1421 | 0,2007 | 0 |
| Média | | | 0,0102 | 0 | 0,0754 | 0 | 0,14775 | 0,19955 | 0 |
| Base B | 1 | 10ml | 0,0174 | 0,0914 | 0,0367 | 0 | 0,0823 | 0,0748 | 0 |
| Duplicata | | | 0,0072 | 0,0872 | 0,0321 | 0,0021 | 0,085 | 0,0701 | 0 |
| Média | | | 0,0123 | 0,0893 | 0,0344 | 0,00105 | 0,08365 | 0,07245 | 0 |
| Batom A | 1,04 | 10ml | 0,0082 | 0 | 0,0172 | 0 | 0,0358 | 0,0645 | 0 |
| Duplicata | | | 0,0081 | 0 | 0,0152 | 0 | 0,0306 | 0,0689 | 0,0048 |
| Média | | | 0,00815 | 0 | 0,0162 | 0 | 0,0332 | 0,0667 | 0,0024 |
| Batom B | 0,7 | 8ml | 0,0019 | 0 | 0 | 0,0349 | 0,027 | 0,0483 | 0 |
| Duplicata | | | 0,0011 | 0 | 0 | 0,0152 | 0,0187 | 0,0309 | 0 |
| Média | | | 0,0015 | 0 | 0 | 0,02505 | 0,02285 | 0,0396 | 0 |
| Blush | 1,02 | 10ml | 0,0588 | 68,986 | 0 | 0,0131 | 0,0281 | 11,182 | 0,0186 |
| Duplicata | | | 0,0489 | 57,836 | 0 | 0,0225 | 0,0235 | 15,597 | 0,0416 |

| | | | | | | | | | |
|--------------|------|------|---------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|
| Média | | | 0,05385 | 63,411 | 0 | 0,0183 | 0,0258 | 13,3895 | 0,0301 |
| Pó de banana | 1,02 | 10ml | 0 | 0,0231 | 0 | 0 | 0,0163 | 0,0378 | 0,0129 |
| Duplicata | | | 0 | 0,0309 | 0 | 0 | 0,0096 | 0,0387 | 0,0323 |
| Média | | | 0 | 0,027 | 0 | 0 | 0,01295 | 0,03825 | 0,0452 |
| Prot. A | 0,96 | 10ml | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0071 | 0,019 | 0 |
| Duplicata | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0009 | 0 |
| Média | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,00355 | 0,00995 | 0 |
| Prot. B | 0,44 | 5ml | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0427 | 0,0627 | 0 |
| Duplicata | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,0334 | 0,0497 | 0 |
| Média | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,03805 | 0,0562 | 0 |
| Sombra A | 0,65 | 7ml | 0 | 3,9851 | 0,0234 | 0 | 0,0272 | 0,8252 | 0,0276 |
| Duplicata | | | 0 | 5,6759 | 0,0217 | 0,0022 | 0,0263 | 0,9837 | 0,0363 |
| Média | | | 0 | 4,8305 | 0,0451 | 0,0011 | 0,02675 | 0,90445 | 0,03195 |
| Sombra B | 1 | 10ml | 0 | 0,0367 | 0,0322 | 0,0063 | 0,0974 | 0,4129 | 0 |
| Duplicata | | | 0 | 0,0384 | 0,0336 | 0,0049 | 0,0899 | 0,4588 | 0 |
| Média | | | 0 | 0,03755 | 0,0329 | 0,0056 | 0,09365 | 0,4385 | 0 |

Tabela 2. Resultados das concentrações em mg/Kg (ppm) de metais pesados obtidas pelas médias nas amostras avaliadas

| | Sb | Co | Cd | Ni | Cr | Cu | *L.P | Pb | *L.P |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------|--------------------|------|---------------|------|
| Base A | 0,10200 | 0,73200 | 0 | 1,41260 | 1,93730 | 0 | 100 | 0 | 20 |
| Base B | 0,12300 | 0,34400 | 0,01050 | 0,83650 | 0,72450 | 0 | 100 | 0,893 | 20 |
| Batom A | 0,07830 | 0,15576 | 0 | 0,31920 | 0,64130 | 0,023 | 100 | 0 | 20 |
| Batom B | 0,01714 | 0 | 0,28620 | 0,26110 | 0,45250 | 0 | 100 | 0 | 20 |
| Blush | 0,52794 | 0 | 0,17940 | 0,25290 | 131,260 | 0,295 | 100 | 621,67 | 20 |
| Pó de banana | 0 | 0 | 0 | 0,12690 | 0,37500 | 0,443 ₁ | 100 | 0,2647 | 20 |
| Protetor Solar A | 0 | 0 | 0 | 0,03697 | 0,10369 | 0 | 100 | 0 | 20 |
| Protetor solar Bs | 0 | 0 | 0 | 0,43230 | 0,63860 | 0 | 100 | 0 | 20 |
| Sombra A | 0 | 0,48560 | 0,01184 | 0,28800 | 9,74000 | 0,344 | 100 | 52,02 | 20 |
| Sombra B | 0 | 0,32900 | 0,05600 | 0,93650 | 4,38500 | 0 | 100 | 0,3755 | 20 |

*L.P=Limite Permitido pela ANVISA.

Os resultados em mg/kg possuem equivalência a unidade de ppm (partes por milhão) constante nos critérios da RDC nº44/2012 que estabelece a quantidade máxima de impurezas em cosméticos, permitindo

concentrações de Pb de até 20 ppm e outros metais pesados de até 100 ppm ^[12].

Os resultados das concentrações de metais pesados avaliados para as bases A e B, respectivamente, foram de 0,102 e 0,123 para

Sb; 0,732 e 0,344 para Co; 0 e 0,0105 para Cd; 1,4126 e 0,8365 para Ni; 1,9373 e 0,7245 para Cr; 0 e 0,893 para Pb.

As concentrações de metais pesados avaliadas nos batons A e B, respectivamente, foram de 0,0783 e 0,01714 para Sb; 0,15578 e 0 para Co; 0 e 0,2862 para Cd; 0,3192 e 0,2611 para Ni; 0,6413 e 0,4525 para Cr; 0,023 e 0 para Cu.

Os valores de metais pesados apresentados pelo blush foram de 0,52794 para Sb; 0,1794 para Cd; 0,2529 para Ni; 131,26 para Cr; 0,295 para Cu; 621,67 para Pb.

Os resultados das concentrações de metais na amostra de pó de banana foram de 0,1269 para Ni; 0,375 para Cr; 0,4431 para Cu; 0,2647 para Pb.

As concentrações de Ni avaliadas para os protetores solares A e B foram de 0,03697 e 0,4323, respectivamente. Os valores de Cr obtidos nas amostras foram de 0,10369 e 0,6386 para os protetores A e B, respectivamente.

As sombras A e B avaliadas apresentaram, respectivamente, concentrações de metais pesados de 0,4856 e 0,329 para Co; 0,01184 e 0,056 para Cd; 0,288 e 0,9365 para Ni; 9,74 e 4,385 para Cr; 0,344 e 0 para Cu; 52,02 e 0,3755 para Pb.

DISCUSSÃO

Compostos com Sb são utilizados em cosméticos e produtos com fins medicinais, sendo no caso de medicamentos utilizados para

tratamentos de leishmaniose e esquistossomose, e no caso de cosméticos na composição de esmaltes entre outros produtos, deve apresentar estudos de avaliação quanto a possibilidade de que, a depender de sua concentração, venha a ser responsável por contaminação, e portanto necessitando assim que outros estudos sejam realizados para minimizar seu uso, uma vez que a intoxicação por este metal pode causar patologias em órgão como coração, rins e fígado no caso de sua absorção sistêmica [15].

O Pb possui várias aplicações em produtos comerciais, e sua concentração é de grande importância pois apresenta um alto potencial de toxicidade fazendo com que sua utilização seja cada vez mais reduzida ou utilizada de forma cautelosa. Esse metal, quando em contato com o corpo humano, acumula nos tecidos podendo juntamente e ao longo da cadeia alimentar, permanecer como fosfato de chumbo, que devido a sua baixa solubilidade, poderá ficar acumulado por décadas nos ossos e dentes, após ser transportado pela corrente sanguínea [11].

Dentre os efeitos cumulativos ou exposição excessiva no homem são incluídos problemas no sistema renal, sanguíneo, nervoso, reprodutor e metabolismo ósseo, podendo resultar em intoxicação denominada Saturnismo, caracterizada pela contaminação muitas vezes ocupacional por chumbo. A contaminação também pode ser proveniente do meio ambiente, quando por descarte inadequado de resíduos, resultando em acúmulo no solo e nos rios [11]. O Pb que pode ocorrer na

composição de uma maquiagem poderá ser absorvido tanto pelo contato com a pele e mucosas, tanto quanto ingerido pelo descarte incorreto da maquiagem que o contenha, uma vez que estes produtos são considerado como resíduo urbano, não havendo neste caso um processo logístico reverso pós venda e consumo de embalagens e produtos cosméticos vencidos, nem leis que regulamentem a obrigatoriedade deste processo.

O Co é considerado um micronutriente essencial, entretanto, tanto a sua falta como seu excesso podem acarretar no aparecimento de doenças. A contaminação por este metal pode ocorrer via sistema respiratório ou através da pele, ocasionando, diversas complicações respiratórias, bem como causar, no contato com a pele, patologias progressivas como casos de dermatites, observados por eczemas e urticárias [16].

Na contaminação por Cd, a excreção pelo organismo humano ocorre de forma lenta e tardia, por conta disso esse metal pode causar comprometimento renal, levando ainda, excreção de íons essenciais e debilidade nos ossos [17]. No organismo é capaz de alterar a síntese de proteínas e apresenta potencial carcinogênico, podendo causar a doença de “Itai Itai”, enfermidade causada exclusivamente pela exposição ao cádmio e definida como uma forma de osteomalácia renal por atingir os rins e ossos, podendo resultar na ocorrência de fraturas e fortes dores nas pernas e costas [18]. A contaminação ambiental depende do pH do

solo, sendo que nos casos de chuvas ácidas esse metal pode ter um aumento da concentração [17]. O Cd e seus compostos são proibidos pela ANVISA uma vez que a contaminação e intoxicação pode apresentar relação com câncer de pulmão, próstata, fígado, rins, trato urinário e estômago [10].

O Cr é um metal comercializado quimicamente em diferentes valências, sendo que a forma hexavalente é considerada carcinogênica. A forma utilizada em maquiagens é a trivalente, que fornece pigmento verde para produtos como sombras [10].

O Ni é um metal que existe em grande abundância na natureza e de fácil obtenção quando comparado a outros metais. Sua aplicação ocorre nas mais diversas áreas da indústria, e nas maquiagens aparecem como impureza no óxido de ferro [19], com finalidade de uso como pigmento, azul e verde, nas sombras [20, 21]. Pode acumular na natureza onde pode se tornar forma de contaminação por não ser degradado e ficar um extenso período de tempo no ambiente. A ANVISA não proíbe o uso de Ni em produtos cosméticos, entretanto pode causar dermatite de contato em pessoas sensíveis [10].

O Cu pode levar a intoxicação aguda quando for ingerido em altas concentrações e dependendo, sua forma e do veículo de disponibilização, poderá ocorrer acúmulo hepático causando intoxicação crônica e levar a necrose do hepatócito. Na forma lipossolúvel,

causa irritação no estômago e leva a ocorrência de úlcera, e em alguns casos causa hemorragias neste órgão. Quando o cobre é encontrado na forma livre na corrente sanguínea, poderá oxidar as hemácias ^[22].

De acordo com os resultados obtidos nas análises realizadas e apresentados na Tabela 2 os produtos blush e sombra A apresentaram concentrações acima das permitidas e estabelecidas pela legislação vigente para os metais Pb e Cr, ou seja, acima de 20 ppm para o metal Pb (621,67 ppm para a amostra de blush e 52,02 ppm para a amostra de sombra A) e acima de 100 ppm para o metal Cr (131,26 ppm para a amostra de blush), valores portanto não permitidos pela ANVISA. Os outros cosméticos avaliados apresentaram concentrações permitidas pela legislação vigente (abaixo de 100 ppm).

Em se tratando do metal Cr não foi possível determinar se a forma utilizada nos produtos é a hexavalente, e que como é sabido pode ser carcinogênica, possivelmente, trata-se da forma trivalente usualmente presente em maquiagens com o intuito de fornecer pigmentação verde para produtos como sombras.

Preocupante são os resultados obtidos nestes produtos para a análise do Pb que possui alto potencial de toxicidade e que deve ser utilizado de forma cautelosa segundo a recomendação da ANVISA. O Pb poderá ser absorvido pelo contato com a pele e mucosas chegando a corrente sanguínea e ocasionar problemas no sistema renal, sanguíneo, nervoso, reprodutor e

ósseo, resultando em Saturnismo. Vale ressaltar ainda a grande importância do descarte correto da maquiagem ou embalagem que o contenha, uma vez que estes produtos são considerados como resíduo urbano, não havendo neste caso um processo logístico reverso pós venda e consumo de embalagens e produtos cosméticos vencidos, nem Leis que regulem a obrigatoriedade deste processo.

Como é sabido, cosméticos precisam seguir exigências para serem comercializados. Além de fornecer a proposta, não pode oferecer riscos ao cliente que está usando. Foi esperado que as quantidades lidas pelo ICP-OES seriam pequenas para mostrar intoxicação imediata desses produtos, mas é preciso refletir que a longo prazo a utilização desses cosméticos pode acarretar patologias a níveis profundos e que seu descarte inadequado pode oferecer riscos ao meio ambiente, e conseqüentemente da população.

A conscientização e reflexão devem ser tanto da indústria responsável por produzir algo que seja, acima de tudo, saudável, tanto quanto da população, em se importar com o que consome e o que pode se esperar e refletir em conseqüências no futuro.

Uma alternativa buscada por alguns consumidores para minimizar esses riscos está voltada aos cosméticos com formulações naturais ou veganas, mesmo porque a sociedade atual vem aos poucos buscando usufruir menos de produtos industrializados que contenham

certos ingredientes como metais pesados pelos riscos que oferecem.

CONCLUSÃO

As análises mostraram que a maior parte dos produtos amostrados possui em sua composição metais tóxicos, porém em sua maioria dentro dos parâmetros exigidos e permitidos pelo órgão competente e regulador.

Apresenta maior relevância as concentrações encontradas nas amostras do Blush e Sombra A, principalmente quanto aos valores para o metal chumbo.

Por sua vez, a cosmetovigilância deve ser ativa, visto que é responsável por assegurar o bem estar dos usuários, e as possíveis informações sobre os danos causados por produtos cosméticos aos usuários.

CONFLITO DE INTERESSE

Os autores declaram não haver conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- Barros AI. Desenvolvimento de métodos para determinação de Pb, Cd, Cr, Ni e Sb em cosméticos faciais por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite da alta resolução em fonte contínua empregando amostragem direta de sólidos. Araraquara. Tese [Doutorado em Química] – Instituto de Química da UNESP de Araraquara; 2016.
- Oliveira LTC, Leão JG, Malcher MA. A flor na pele: percepções sobre poder e estética da comunicação através da tatuagem e maquiagem. Intercom – Sociedade Brasileira de Estudos Interdisciplinares da Comunicação. XXXVIII Congresso Brasileiro de Ciências da Comunicação. 2015. 1-15. Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em: <<http://portalintercom.org.br/anais/nacional2015/resumos/R10-1469-1.pdf>>. Acesso em: 2020.
- Brasil. Guia para avaliação da segurança de produtos cosméticos. Brasília, DF: ANVISA, 2ª ed. 2012.
- Associação Brasileira Da Indústria De Higiene Pessoal, Perfumaria E Cosméticos. Panorama do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos 2019. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2019-2/>>. Acesso em 2020.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Resolução - RDC nº. 332, de 1º de dezembro de 2005. Dispõe sobre as empresas fabricantes e/ou importadoras de Produtos de Higiene Pessoal Cosméticos e Perfumes, instaladas no Território Nacional deverão implementar um Sistema de Cosmetovigilância.
- Chiari BG, Magnani C, Salgado H, Corrêa M, Isaac V. Estudo da segurança de cosméticos: presente e futuro. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada. 2012, 33 (3):323-330.
- Agência Nacional De Vigilância Sanitária (Brasil). Resolução RDC n.79, de 25 de agosto de 2000. Estabelece a definição e classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e de outros com abrangência neste contexto, entre outras providências.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Resolução - RDC nº. 211, de 14 de julho de 2005. Dispõe sobre a classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e dá outras providências.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil). Resolução - RDC nº. 07, de 10 de fevereiro de 2015. Dispõe sobre os requisitos técnicos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e dá outras providências.
- Guekezian M, Lima Jr JM. Determinação de metais potencialmente tóxicos – cádmio, chumbo, cromo e níquel em cosméticos por espectrometria atômica. Revista Mackenzie de Engenharia e Computação. 2018, 18(1): 83-106.
- Brasil. Ministério da Saúde. Chumbo: Efeitos à saúde humana. 2020. Disponível em: <<https://www.saude.gov.br/vigilancia-em-saude/vigilancia-ambiental/vigipeq/contaminantes-quimicos/chumbo/efeitos-a-saude-humana>>. Acesso em: 2020.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (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.
- Yatsuzuka R, Rocha M, Wandermuren MN. Espectrometria de emissão óptica com plasma - ICP OES. Central analítica. Instituto de Química USP. Disponível em

- <http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=13>. Acesso em 2020.
14. United States Environmental Protection Agency, USEPA Method 305B: Acid digestion of sediments, sludge, and soils, 1996. 12p. Disponível em <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em: 2020.
 15. Shimamoto GG, Kazitoris B, Lima, LFR, Abreu ND, Salvador VT, Bueno MMS, Castro EVR, Filho EAS, Romão W. Quantificação de antimônio em garrafas de politereftalato de etileno (PET) brasileiras por fluorescência de raios-X e avaliação quimiométrica para verificar a presença de pet reciclado através do teor de ferro. *Quim. Nova*. 2011, 34(8): 1389-1393.
 16. Alves ANL, Rosa HVD. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*. 2003, 39(2): 129-139.
 17. Campos MJA. Cádmio. Departamento de Microbiologia da Universidade de São Paulo. 2019. Disponível em <http://www.icb.usp.br/bmm/mariojac/index.php?option=com_content&view=article&id=42&Itemid=49&lang=br>. Acesso em 2020.
 18. Fernandes LH, Mainier FB. Os Riscos Da Exposição Ocupacional Ao Cádmio. *Revista Eletrônica Sistemas & Gestão*. 2014, 9(2): 194-199.
 19. Maehata P. Presença de elementos metálicos em cosméticos labiais: Investigação dos impactos na saúde e o descarte no meio ambiente. São Paulo. Dissertação [Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais] - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da USP; 2016.
 20. Sociedade Portuguesa de Alergologia e Imunologia Clínica. Grupo de Interesse de Alergia Cutânea, Sulfato de níquel hexahidratado – Níquel, 2015-2020. Disponível em <https://www.spaic.pt/client_files/files/04%20-%20Ni%CC%81quel.pdf>. Acesso em: 2020.
 21. Gonzalez KR. Toxicologia do níquel. *Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade*. 2016, 9(2): 30-54.
 22. Wrencke D. Cobre: etiopatogênia e tratamento. Seminário apresentado na disciplina Transtornos Metabólicos dos Animais Domésticos, Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014. 8 p. Disponível em <<https://www.ufrgs.br/lacvet/site/wp-content/uploads/2014/11/cobre.pdf>>. Acesso em 2020.