

## DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE HALOGÊNIO E ENXOFRE EM ESMALTES PARA UNHAS

TAMIRES C. RAMIRES<sup>1</sup>; LARISSA C. A. COSTA<sup>2</sup>; FERNANDA P. BALBINOT<sup>3</sup>;  
FILIPE S. RONDAN<sup>4</sup>; DIOGO L. R. NOVO<sup>5</sup>; MÁRCIA F. MESKO<sup>6</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – tamires.ramires@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – cristine.andradec@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas – fer.p.balbinot@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – fsrondan@gmail.com

<sup>5</sup>Universidade Federal de Pelotas – diogo.la.rosa@hotmail.com

<sup>6</sup>Universidade Federal de Pelotas – marciamesko@yahoo.com.br

### 1. INTRODUÇÃO

Os esmaltes para unhas são produtos cosméticos de utilização ancestral e que, ao longo do tempo, tiveram sua composição amplamente modificada (FRANQUILINO, 2022). Atualmente, os componentes básicos dos esmaltes são os solventes, resinas, plastificantes e pigmentos. Além de razões estéticas, estes produtos podem ser utilizados para a proteção e fortalecimento das unhas (MARQUES, 2014). Por outro lado, alguns componentes presentes na formulação podem ocasionar efeitos adversos ou tóxicos. Com isso, é válido mencionar desenvolvimento de esmaltes hipoalergênicos, além do surgimento de legislações que estabelecem um limite máximo dessas substâncias em esmaltes (GOMES; AIRES, 2019). A RDC Nº 83/2016, regulamentada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2016), estabelece que há cerca de 1370 substâncias proibidas na formulação cosméticos. Dentre essas substâncias, pode-se mencionar alguns não-metals, como cloro (Cl), flúor (F), bromo (Br), iodo (I) e enxofre (S), que podem estar presentes na sua forma elementar ou na forma de compostos orgânicos halogenados ou sulfurados.

A determinação de halogênios e enxofre em cosméticos, incluindo esmaltes, não é uma tarefa trivial e existem poucos relatos na literatura nesse contexto, tendo em vista principalmente as dificuldades inerentes à quantificação desses elementos. Os halogênios, principalmente, podem ser perdidos durante a etapa de preparo de amostras pela formação de espécies voláteis. Além disso, os esmaltes apresentam uma matriz complexa considerando a diversidade de compostos em sua formulação, sendo alguns destes voláteis, além de ser uma matriz semissólida. Contudo, é de extrema importância determinar a concentração de halogênios e enxofre nos produtos cosméticos, como os esmaltes, pois em elevadas concentrações podem causar prejuízos à saúde do consumidor (ANVISA, 2016). Assim, ressalta-se a importância da determinação desses elementos em amostras de esmaltes por meio de métodos analíticos adequados para tal finalidade. Vale mencionar que para uma matriz semissólida, a etapa de preparo de amostra se torna extremamente crítica associado aos desafios de converter adequadamente a amostra em soluções aquosas adequadas para a posterior determinação (MESKO *et al.*, 2019).

Nesse sentido, uma tendência para o preparo de amostras que vem sendo amplamente empregada para a posterior determinação de não metais por diversas técnicas de determinação é a combustão iniciada por micro-ondas (MIC). A MIC associa as vantagens da decomposição por via úmida com aquecimento assistido por radiação micro-ondas em sistema fechado com as dos métodos clássicos de combustão em sistemas fechados. Embora usualmente a MIC seja utilizada na decomposição de amostras sólidas, existem relatos na literatura que propõem a

MIC para a decomposição eficiente de amostras semissólidas ou viscosas como mel e saliva (COSTA, *et al.*, 2015; MESKO, *et al.*, 2020; NOVO, *et al.*, 2018). A solução obtida após a MIC é considerada compatível com as mais variadas técnicas de determinação. Dentre elas, a cromatografia de íons com detecção condutimétrica acoplada à espectrometria de massa (IC-MS) tem sido proposta para a determinação multielementar de Br, Cl, F, I e S em uma única análise. A hifenização de duas técnicas de determinação (IC e MS) aumenta a capacidade de detecção uma vez que apenas com detector condutimétrico é limitado para alguns desses analitos (principalmente Br e I) quando presentes em baixas concentrações. Vale ainda ressaltar que a IC-MS apresenta adequada seletividade e sensibilidade na determinação dos analitos mencionados, além de proporcionar a obtenção de parâmetros de mérito analítico bastante satisfatórios (MESKO *et al.*, 2019).

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um método analítico adequado para a determinação de halogênios e enxofre em esmaltes para unhas, utilizando a MIC como método de preparo de amostras e a IC-MS como técnica de determinação.

## 2. METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho, foram adquiridas amostras de esmalte para unhas de dois tipos - esmaltes cremosos (EC) e esmaltes brilhantes (EB) - no comércio de Pelotas/RS. Inicialmente, foram realizados os métodos de caracterizações físico-químicas. Para a determinação do teor de umidade e voláteis, 6 cadinhos vazios foram calcinados em estufa a 100 °C / 3 h. Aproximadamente 2 g de esmalte foram adicionados em cada um deles e foram levados para uma estufa pré-aquecida a 80 °C / 8 h, sendo secas até massa constante. Para a determinação do teor de cinzas, 6 cadinhos foram calcinados a 550 °C / 2 h e, após resfriarem, foi pesado aproximadamente 1 g das amostras em cada um deles. Esses cadinhos foram levados à secagem em estufa a 80 °C / 8 h e as amostras foram levadas ao forno tipo mufla e aquecidas sob uma rampa de aquecimento de 150 °C a 550 °C, com incrementos de 100 °C a cada 1 h, totalizando 6 h (ANVISA, 2007).

O desenvolvimento do método analítico e a otimização dos parâmetros avaliados foram realizados utilizando a amostra denominada como EC. Inicialmente, foi avaliada a massa máxima de amostra possível de ser decomposta utilizando a MIC. Três formas de inserção das amostras no sistema foram estudadas: 1) absorvidas em papéis filtro (50 a 200 mg), 2) no interior de invólucros de polietileno (PE) com os auxiliares de combustão amido ou celulose microcristalina (de 50 a 400 mg de amostra e de 150 a 300 mg dos auxiliares), e 3) no interior dos invólucros de PE sem auxiliares de combustão (de 50 a 400 mg de amostra). Independente da forma de inserção no sistema, as amostras foram secas em estufa a 70 °C por 10 min.

Após estabelecida a condição de máxima massa de amostra possível de ser decomposta por MIC, foram avaliadas diferentes concentrações de solução ( $\text{NH}_4\text{OH}$  50, 100 e 150 mmol L<sup>-1</sup>) para absorver e estabilizar os analitos após a queima da amostra. Todos os ensaios foram realizados em triplicata das amostras e dos brancos. Os invólucros foram perfurados com uma agulha e levados para uma estufa a 70 °C por 10 min. Essa temperatura foi utilizada para eliminar a umidade e compostos voláteis, minimizando os riscos de explosão durante a combustão das amostras. O tempo de permanência na estufa foi reduzido para evitar a solidificação das amostras, o que poderia impedir uma decomposição adequada. Após serem retirados da estufa, os invólucros foram posicionados em suportes de quartzo contendo um disco de papel filtro umedecido com 50 µL de

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  (solução ignitora). O suporte foi transferido para dentro de frascos de quartzo contendo 6 mL de solução absorvedora. Em seguida, os frascos foram fechados e pressurizados com 20 bar de  $\text{O}_2$ . As amostras foram submetidas ao seguinte programa de irradiação: 1400 W por 5 min - combustão da amostra e refluxo e 0 W por 20 min - resfriamento do sistema. As soluções obtidas foram aferidas à 15 mL e armazenadas em tubos de polipropileno. As amostras foram filtradas com um filtro de seringa (diâmetro de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ ) e diluídas para a determinação dos analitos por IC-MS.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Previamente ao desenvolvimento de um método analítico é de extrema importância conhecer a composição majoritária da amostra por meio de uma caracterização físico-química. Além de essenciais para o controle de qualidade, a caracterização físico-química contribui para o conhecimento acerca de características que podem interferir diretamente na etapa de preparo de amostra, como é o caso do teor de cinzas e do teor de umidade e voláteis. O teor de umidade e voláteis das amostras EC e EB foram, respectivamente, cerca de  $74 \pm 0,016\%$  e  $71 \pm 0,080\%$ . Esses valores eram esperados tendo em vista que os componentes principais dos esmaltes são solventes altamente voláteis. Por outro lado, os teores de cinzas das amostras EC e EB foram, respectivamente,  $2,3 \pm 0,003\%$  e  $3,1 \pm 0,176\%$ , sendo esta a fração inorgânica relacionada principalmente aos pigmentos.

Com relação ao desenvolvimento do método analítico, foi avaliada a condição mais adequada para a introdução da amostra no sistema. Primeiramente, a amostra foi pesada diretamente sobre discos de papel filtro, sendo possível decompor até 200 mg de amostra. A utilização do esmalte absorvido em papel filtro se mostrou adequada em termos de eficiência de decomposição, porém visando aumentar a massa de amostra e, conseqüentemente, a obtenção de melhores limites de detecção e quantificação, outras formas de introdução foram avaliadas. Nesse sentido, a amostra foi inserida no sistema no interior de invólucros juntamente com auxiliares de combustão. Estas avaliações foram feitas tendo em vista outros trabalhos publicados na literatura, nos quais foi relatada a decomposição de amostras semissólidas por MIC e a necessidade da utilização destes auxiliares (MESKO, *et al.*, 2020; NOVO, *et al.*, 2018). Observou-se que a decomposição da amostra não foi completa nessas condições, remanescendo resíduo e coloração amarelada nos digeridos. Isto provavelmente está relacionado com a absorção do esmalte nos auxiliares, que promoveu a solidificação da amostra, impedindo sua decomposição adequada. Assim, a amostra foi inserida no sistema no interior dos invólucros, mas sem a utilização dos auxiliares de combustão, melhorando a performance do método. A massa de 400 mg de amostra foi definida como condição mais adequada do método, observando-se uma decomposição visualmente completa (ausência de fuligem e aspecto límpido das soluções). A decomposição de massas maiores não foi avaliada devido à intensidade da chama, que poderia danificar o sistema.

Posteriormente, foi realizada a avaliação da solução absorvedora mais adequada para retenção dos analitos por meio de ensaios de recuperação, com adição de concentrações conhecidas dos analitos. Diferentes concentrações de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (50, 100 e 150 mmol  $\text{L}^{-1}$ ) foram avaliadas e, destas, a solução que apresentou recuperações mais adequadas para Cl, F e S, variando entre 96% e 105%, foi  $\text{NH}_4\text{OH}$  150 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Os desvios padrão relativos foram sempre inferiores a 6%. Contudo, as recuperações para Br e I não foram adequadas com nenhuma das soluções estudadas, variando de 38% a 46%. Nesse sentido, concentrações mais elevadas de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou outras soluções devem ser avaliadas

nos estudos subsequentes visando a absorção de todos os analitos de forma adequada. Além disso, devem ser realizados outros dois ensaios de recuperação adicionando-se outros níveis de concentração dos analitos, bem como a análise de material de referência certificado (CRM) para avaliação da exatidão e da confiabilidade do método. Por fim, o método desenvolvido será aplicado para uma variedade de amostras, compreendendo outras marcas e outros tipos de esmaltes.

#### 4. CONCLUSÕES

Com o presente trabalho pode-se concluir que a MIC é um método promissor para o preparo de amostras com matrizes semissólidas, como é o caso dos esmaltes, visando a posterior determinação elementar por IC-MS. Com a utilização da MIC foi possível decompor até 400 mg de amostra sem a adição de auxiliares de combustão. Além disso, com os ensaios de recuperação, observou-se que a solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  150 mmol  $\text{L}^{-1}$  foi adequada para absorver Cl, F e S e outras soluções devem ser avaliadas visando a determinação de Br e I. Estudos subsequentes serão realizados para a determinação de todos os analitos em uma única análise por IC-MS, além da avaliação dos parâmetros de mérito analítico e a aplicação do método proposto para variadas amostras.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 83, de 17 de junho de 2016.** Online. Disponível em:

[https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2016/rdc0083\\_17\\_06\\_2016.pdf](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2016/rdc0083_17_06_2016.pdf). Acesso em: 20 jul. 2022.

ANVISA. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos.** Online. Disponível em: [https://www.crq4.org.br/downloads/guia\\_cosmetico.pdf](https://www.crq4.org.br/downloads/guia_cosmetico.pdf). Acesso em: 18 jul 2022.

COSTA, V.C., *et al.* Feasibility of ultra-trace determination of bromine and iodine in honey by ICP-MS using high sample mass in microwave-induced combustion. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, Pelotas, v. 407, n. 26, p. 7957-7964, 2015.

FRANQUILINO, E. Produtos para Unhas. **Edição Temática Digital**, São Paulo, nº 70, p. 1-10, jan. 2022. Online. Disponível em: [https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/pdf\\_revista/tematica/PDF79\\_](https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/pdf_revista/tematica/PDF79_). Acesso em: 23 jul. 2022.

GOMES, T.S.; AIRES, P. Toxicologia e reações cutâneas associadas a esmaltes. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**, São Paulo, v. 5, n. 19, p. 1-17, 2018.

KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P; **Métodos de preparo de amostras para análise elementar.** São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2019. 2v.

MARQUES, A.D.A. **Avaliação da qualidade de esmaltes de unha: identificação e validação do método analítico para doseamento do formaldeído e determinação dos parâmetros físico-químicos.** 2014. 70 fl. Monografia (Bacharel em Farmácia) - Curso de Graduação em Farmácia, Universidade Federal de Campina Grande.

MESKO, M.F., *et al.* Single analysis of human hair for determining halogens and sulfur after sample preparation based on combustion reaction. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Pelotas, v. 411, n. 19, p. 4873-4881, 2019.

MESKO, M.F., *et al.* Determination of halogens and sulfur in honey: a green analytical method using a single analysis. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, Pelotas, v. 412, n. 24, p. 6475-6484, 2020.

NOVO, D.L.R., *et al.* Bromine and iodine determination in human saliva: challenges in the development of an accurate method. **Talanta**, Pelotas, v. 191, p. 415-421, 2019.