

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DOPARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

MARIA JULIA OLIVEIRA KORUKIAN

**VERIFICAÇÃO DE METAIS ENCONTRADOS EM
SOMBRAS PARA A REGIÃO DOS OLHOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO
2018

MARIA JULIA OLIVEIRA KORUKIAN

**VERIFICAÇÃO DE METAIS ENCONTRADOS EM
SOMBRAS PARA A REGIÃO DOS OLHOS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à
Comissão de Diplomação do Curso de
Bacharelado em Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus
Pato Branco, como requisito parcial para obtenção
do título de Bacharel em Química.
Orientadora: Dra. Cristiane R. Budziak Parabocz
Coorientadora: Dra. Mariane Dalpasquale

Pato Branco – PR
2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Verificação de metais encontrados em sombras para a região dos olhos foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **12.2.2018** de 2018.

Fizeram parte da banca os professores.

Cristiane R. Budziak Parabocz
Orientador

Elídia Ferri
Membro da Banca

Edilson Ferreira
Membro da Banca

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças para concluir mais esta etapa da minha vida.

Agradeço também a Universidade Tecnológica Federal do Paraná-*Campus* Pato Branco, local que me possibilitou abranger meus conhecimentos e aprimorá-los, me fazendo crescer, tanto no âmbito pessoal como profissional.

Agradeço ainda a minha orientadora Cristiane Budziak Parabocz, por me guiar nesta etapa da minha formação e a Mariane Dalpasquale por me coorientar, assim como Roberto Mangialardo e Mariana Moreno por todas as contribuições.

Agradeço aos meus amigos que me apoiaram quando precisei, ao Gilson Bersi Junior, que esteve comigo em todos os momentos durante a realização deste trabalho, me apoiando e ajudando quando necessário, a Karin Anne Schwertz pela ajuda e contribuições.

Por fim, mas não menos importante os meus pais Tania e Marcos Korukian, e meu irmão Augusto Korukian, que são meus alicerces e sem eles nada disso teria sido possível.

“Só se pode alcançar um grande êxito quando nos mantemos fiéis a nós mesmos”

Friedrich Nietzsche

RESUMO

KORUKIAN, Maria Julia Oliveira. Verificação de metais encontrados em sombras para a região dos olhos. 2018. 62f. Trabalho de conclusão de curso – Bacharelado em química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

Os cosméticos são responsáveis por 20% do mercado mundial na classe dos produtos de beleza. No Brasil o uso de tais cosméticos é comum entre faixas etárias variadas, sendo assim um produto de fácil acesso. A ANVISA é a responsável pela fiscalização desses produtos quanto à margem de segurança na aplicação à qual são destinados. Os cosméticos são constituídos por substâncias naturais ou sintéticas, contudo, tais substâncias não podem oferecer risco à saúde do consumidor. Muitos cosméticos possuem corantes e pigmentos em sua composição, que podem ser designados como potencialmente tóxicos, situados na tabela periódica entre o cobre e o chumbo. No processo da fabricação de sombra de olhos, para obter-se uma coloração, são aplicados corantes e pigmentos inorgânicos como o óxido de ferro, dióxido de titânio, cobre e óxido de cromo sobre uma base de talco. O objetivo do presente estudo é a análise multielementar de sombras para a região dos olhos comercializadas no Brasil, pelas técnicas de Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e colorimetria (CIELAB). Por intermédio das análises, observou-se a presença de óxido de ferro para todas as amostras, e outros minerais e corantes distintos para as amostras dependendo do lote e da linha. Todos os compostos encontrados estão dentro das normas da ANVISA e não apresentam minerais classificados como tóxicos.

Palavras-chave: Cosméticos. Metais. Sombra de olho.

ABSTRACT

Cosmetics account for 20% of the world market in beauty products class. In Brazil the use of such cosmetics is common among varied age groups, being thus a product of easy access. ANVISA is responsible for the inspection of these products regarding the margin of safety in the application to which they are destined. Cosmetics consist of natural or synthetic substances, however, such substances can't pose a risk to the health of the consumer. Many cosmetics have dyes and pigments in their composition, which can be designated as potentially toxic, located on the periodic table between copper and lead. In the process of manufacturing eye shadow, in order to obtain a coloring, inorganic dyes and pigments such as iron oxide, titanium dioxide, copper and chromium oxide are applied on a talc base. The objective of the present study is the multielementar analysis of shadows for the eye region commercialized in Brazil by the techniques of X-ray Diffraction (XRD), Infrared Region Spectroscopy (FTIR), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) and morphology by Scanning Electron Microscopy (SEM) and colorimetry (CIELAB), the presence of Iron Oxide was observed for all samples, and other minerals and dyes were distinct for the samples depending on the lot and line. All the compounds found are within the norms of ANVISA and do not present minerals classified as toxic.

Keywords: Cosmetics. Metals. Eyes Shadow

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma de divisão das amostras pretas e marrons, classificados por lote 1 e 2, cor marrom e preto e duas linhas A e B.....	20
Figura 2- Espectro de FTIR de todas as amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2; A.P1; A.P2; B.P1,B.P2	24
Figura 3- Estrutura do ácido carmínico.....	26
Figura 4- Estrutura do corante azul brilhante FCF.....	26
Figura 5- Estrutura do corante vermelho 6.....	27
Figura 6- Estrutura do corante amarelo 5.....	27
Figura 7- Estrutura do corante amarelo 6.....	27
Figura 8- Estrutura do Ferrocianeto férrico.....	28
Figura 9- Estrutura do corante Vermelho 30.....	28
Figura 10- Estrutura do corante Violeta de Manganês.....	29
Figura 11- Estrutura da Floxina B.....	29
Figura 12- MEV da amostra A.M1.....	30
Figura 13- MEV da amostra A.M2	31
Figura 14- MEV da amostra B.M1.....	32
Figura 15- MEV da amostra B.M2.....	33
Figura 16- MEV da amostra A.P1.....	33
Figura 17- MEV da amostra A.P2.....	34
Figura 18- MEV da amostra B.P1.....	35
Figura 19- MEV da amostra B.P2.....	36
Figura 20- Difratograma DRX amostra AM.1.....	37
Figura 21- Difratograma da amostra A.M1, com as cartas cristalográficas 01-089-8103; 01-075-1609; 00-025-0021.....	37
Figura 22- Difratograma DRX da amostra A.M2.....	39
Figura 23- Difratograma da amostra A.M2, com as cartas cristalográficas 01-085-1278; 01-076-0182; 00-042-1969; 01-075-1609; 01-0086-1157.....	39
Figura 24- Difratograma DRX amostra B.M1.....	41
Figura 25- Difratograma da amostra B.M1, com as cartas cristalográficas 01-081-0464; 00-033-0960; 00-036-0383; 01-089-6227; 00-022-0711.....	41
Figura 26- Difratograma DRX amostra B.M2.....	43

Figura 27 -Difratograma da amostra B.M2, com as cartas cristalográficas 00-043-1425; 01-075-1609; 01-089-0599; 01-084-1864.....	43
Figura 28 -Difratograma DRX amostra A.P1.....	44
Figura 29 -Difratograma da amostra A.P1, com as cartas cristalográficas 00-042-0026; 01-085-1063; 01-075-1609.....	45
Figura 30 -Difratograma DRX amostra A.P2.....	46
Figura 31 -Difratograma da amostra A.P2, com as cartas cristalográficas 01-076-0939; 00-016; 0344; 00-029-1493; 01-080-0390.....	46
Figura 32 -Difratograma DRX amostra B.P1.....	48
Figura 33 -Difratograma da amostra B.P1, com as cartas cristalográficas 01-071-1169; 00-029-1493; 00-052-1143; 00-022-0712.....	48
Figura 34 -Difratograma DRX amostra B.P2.....	49
Figura 35 -Difratograma da amostra B.P2, com as cartas cristalográficas 01-070-3416; 01-075-1609; 00-015-0384.....	50
Figura 36 -Fotografia das amostras.....	51
Figura 37 -Escala colorimétrica CIELAB.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Limites permitidos pela ANVISA	18
Tabela 2- Nomenclatura das amostras	21
Tabela 3- Tabela de códigos ANVISA	22
Tabela 4- Discussão das bandas observadas nos espectros de FTIR das amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2; A.P1; A.P2; B.P1,B.P2.....	25
Tabela 5- Resultado do EDS da amostra A.M1.....	30
Tabela 6- Resultado do EDS da amostra A.M2.....	31
Tabela 7- Resultado do EDS da amostra B.M1.....	32
Tabela 8- Resultado do EDS da amostra B.M2.....	33
Tabela 9- Resultado do EDS da amostra A.P1.....	34
Tabela 10- Resultado do EDS da amostra A.P2.....	34
Tabela 11- Resultado do EDS da amostra B.P1.....	35
Tabela 12- Resultado do EDS da amostra B.P2.....	36
Tabela 13- Tabela 13. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra AM.1 apresentado na Figura 20.....	38
Tabela 14- Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra AM.2 apresentado na Figura 22.....	40
Tabela 15- Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra BM.1 apresentado na Figura 24.....	42
Tabela 16- Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra BM.2 apresentado na Figura 26.....	44
Tabela 17- Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra AP.1 apresentado na Figura 28.....	45
Tabela 18- Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra AP.2 apresentado na Figura 30.....	47
Tabela 19- Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra BP.1 apresentado na Figura 32.....	49
Tabela 20- Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra BP.2 apresentado na Figura 34.....	50
Tabela 21- Resultados obtidos pela técnica de Colorimetria, mostrando os valores dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE para as amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2; A.P1; A.P2; B.P1; B.P2.....	52

Tabela 22- Resultados obtidos pela técnica de Colorimetria, mostrando os valores dos parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE para as amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2; A.P1; A.P2; B.P1; B.P2.....52

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	23
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	24
4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	24
4.4 COLORIMETRIA (CIELAB).....	24
5.1. ANÁLISES DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	25
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) E MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV).....	31
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	38
5.4 COLORIMETRIA	53
6 CONCLUSÃO	57
7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	58
8 REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

A pintura do rosto é um hábito comum que vem desde a Pré-História (VIGARELLO, 2006). Desde o Egito Antigo até os dias de hoje, os produtos de beleza fazem parte de todas as classes sociais e são responsáveis por cerca de 20% do mercado mundial dos produtos de beleza (PASCALICCHIO, 2002). Os cosméticos, mais especificamente a maquiagem, como o corretivo, a base, os pós faciais, os batons e blushes são produtos utilizados para realçar a beleza. (APARECIDA, S.A.P.¹; et al. 2007).

Preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo em diferentes partes do corpo têm como objetivo principal limpar, perfumar e corrigir odores corporais, além de proteger ou manter em bom estado o corpo. (ANVISA, 2000).

No Brasil, pessoas de diferentes faixas etárias fazem uso de cosméticos, sendo esses obtidos facilmente no comércio. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA é a responsável pela fiscalização da margem de segurança relativa ao uso a que estes produtos são destinados, tendo como base as ,normas internacionais em conformidade com a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a dose diária recomendada de cada substância (BASKETTER, D. A.; et al. 1993).

Dentre os cosméticos, as sombras para a área dos olhos, devem seguir as normas de segurança estabelecidas pela ANVISA, existindo algumas substâncias proibidas de serem utilizadas em uma formulação, conforme a RDC nº 47 (ANVISA, 2005) e outras que são restritas, como o cádmio e o antimônio, conforme preconiza a RDC nº 215 (ANVISA, 2005).

Muitos produtos cosméticos possuem corantes e pigmentos em sua composição, com a função de fornecer cor, sendo utilizados para isto, alguns metais potencialmente tóxicos. Esses metais são definidos quimicamente como um grupo de elementos situados entre o cobre e o chumbo na tabela periódica (GIMBERT, F. et al. 2008), sendo estes compostos de antimônio, arsênio, cádmio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, telúrico, gálio e estanho, existindo, porém um limite de tolerância para a presença dos mesmos, conforme RDC nº 79 (ANVISA, 2000).

No processo de fabricação da sombra para os olhos, para a obtenção da coloração, são aplicados corantes e pigmentos inorgânicos como o óxido de ferro, dióxido de titânio, dióxido de cobre e óxido de cromo sobre uma base de talco, creme

ou outros usados como veículo. Durante o processo de formulação da sombra, podem ser arrastados elementos como Arsênio, Níquel, Chumbo, Mercúrio, Cádmiio, Selênio, Titânio que constituem significativa toxicidade ao organismo humano (PASCALICCHIO, 2002).

Atualmente, os critérios de classificação para os metais pesados, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), leva em consideração os seguintes critérios: massa específica, massa atômica, número atômico, outras propriedades químicas e toxicológicas, além de outras definições não químicas, utilizadas antes de 1936 (JOHN H. DUFFUS, 2002).

Hawkes(1997) observou que existiam propriedades importantes para a definição de metais pesados, como a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis, a formação de sais que geram soluções aquosas coloridas e a formação de complexos coloridos.

Neste trabalho, objetivou-se identificar a presença de óxidos de metais em formulações de sombra para olhos de marcas comerciais brasileiras, nas cores preta e marrom, pelas técnicas de Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e avaliar por intermédio das coordenadas colorimétricas (sistema CIELAB) as diferenças de cores existentes entre as sombras avaliadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo geral a análise multielementar de sombras para a região dos olhos comercializadas no Brasil, pelas técnicas de Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Colorimetria (CIELAB), visando caracterizar os elementos inorgânicos (metais) presentes nas amostras analisadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar os compostos pela técnica de DRX;
- Reconhecer os compostos e verificar se a composição segue o que foi indicado pelo fabricante por intermédio da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
- Avaliar as coordenadas colorimétricas por Colorimetria (CIELAB);
- Identificar os elementos químicos presentes por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e a morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Histórico e Conceito

As maquiagens, de modo geral, conquistaram o mundo nas últimas décadas. A palavra *cosmético* vem do grego “*kosméticos*”, que significa o que serve para ornamentar (SILVA; FURLANI; NETZ, 2012).

Buscando ressaltar a beleza das pessoas os cosméticos são, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA,

Preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com 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 (ANVISA, 2000).

Em um sentido mais literário, Goossens afirma que a maquiagem consiste em um

(...) conjunto harmonioso de cores e sombras determinadas após a observação do seu rosto, de diversos ângulos e deve partir dos próprios tons naturais da pele, olhos e boca. (GOOSSENS, 2005).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC, as importações destes produtos no Brasil também se ampliaram, atingindo US\$4,9 bilhões em 1996 contra US\$52,6 bilhões em 2016 (ABIHPEC, 2016).

Entre os produtos destinados à alteração da aparência de algumas regiões do corpo estão as sombras para a região dos olhos. A área dos olhos é a parte mais sensível da face, portanto os corantes a serem utilizados na composição incluem os insolúveis em água e lacas de alta pureza, além das demais matérias-primas que também requerem a mesma pureza (APARECIDA, S.A.P.; et al. 2007).

As maquiagens para a área dos olhos são produtos indicados para acentuar ou modificar a aparência dos olhos.

Como mencionado, esses produtos são preparações criadas com diversas substâncias, dentre as quais podem se incluir: talcos, que contêm pigmentos e

estearato de zinco ou magnésio usado como ligante, dióxido de titânio (TiO_2) usado em sombras para dar um acabamento fosco, oxiclreto de bismuto, mica e a essência de escamas de peixes para dar brilho perolado, pós de cobre, bronze, alumínio ou prata para dar brilho metálico e ainda sais de antimônio, usados para destacar os olhos (THIVES; et al. 2010).

De acordo com Santos (2011), a composição de um cosmético é uma das informações mais importantes, porém é a mais difícil de ser interpretada por um consumidor. Os ingredientes são identificados pela *International Nomenclature Cosmetic Ingredients* (INCI).

As maquiagens minerais geralmente apresentam, em sua composição os seguintes ativos: sílica, mica, talco, caulinita, estearato de zinco e óxido de ferro.

- Sílica: É também conhecida como dióxido de silício. É usada em cosméticos como emolientes, também utilizada para controlar a viscosidade do produto, adicionar massa e modificar a transparência de uma formulação específica, sendo considerado um produto de origem mineral e de partículas irregulares. A concentração frequente é de 1% a 6% dependendo da granulometria (REBELLO, 2004).
- Mica: pertence ao grupo dos minerais de silicato de potássio hidratado. Os principais minerais do grupo das micas, sob o ponto de vista comercial, são a moscovita, a flogopita e a vermiculita. Nos Estados Unidos, Rússia, Finlândia, Índia, Canadá, República da Coreia e no Brasil que se encontram os principais depósitos exploráveis de mica (SOUZA, 2011). Utilizada para diversos fins, a mica, é usada como corante em cosméticos e para propiciar um efeito de “lampejo” ou “cintilação” em algumas maquiagens, podem ser apresentadas nas colorações verde clara, castanha e preta ou ainda incolores (MICHALUN, 2010).
- Caulinita (argila da china): é uma mistura de silicatos de alumínio. Geralmente é usada em pós e máscaras, devido às suas propriedades absorventes, abrasivas, encorpantes e opacificantes. Trata-se um pó branco que tem uma boa capacidade de cobertura e absorção do óleo e da água

secretados pela pele. Adere com facilidade à superfície da pele (MICHALUN, 2010).

- Estearato de zinco: é uma mistura de sais de zinco dos ácidos esteárico e palmítico, usado em formulações cosméticas para aumentar as propriedades adesivas. Também é utilizada como agente colorizante.
- Óxido de ferro: os pigmentos à base de óxido de ferro são utilizados pelos homens desde a Pré-História, quando pintavam seus desenhos nas paredes das cavernas. Existem alguns tipos de óxido de ferro, dentre eles os chamados de óxido ferroso e óxido férrico. Normalmente, o mais encontrado na natureza é o Fe_2O_3 , chamado de hematita, que é o principal minério de ferro (MICHALUN, 2010).

3.2 Legislação em cosméticos

A ANVISA é a responsável, no Brasil, por fiscalizar e estabelecer a legislação que define os padrões de qualidade e demais elementos dos produtos cosméticos.

A RDC 48 da ANVISA define o rol de substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Dentre as substâncias estão o antimônio e o cádmio (ANVISA, 2006).

3.2.1 Legislação em maquiagem: sombras

Os metais pesados, por sua vez, estão presentes nas sombras, porém, devem estar dentro dos limites de concentração determinado pela ANVISA, conforme consta abaixo (tabela 1):

Tabela 1 -Limites permitidos pela ANVISA

ELEMENTO	LIMITE
Chumbo	0,6%
Mercúrio	0,007%
Titânio	0,004%
Cádmio	PROIBIDO
Antimônio	PROIBIDO
Níquel	*
Arsênio	*

Fonte: Autor (2018) * Não foram encontradas informações sobre os limites de tais elementos(ANVISA, 2000)

3.3 Toxicidade

Quando extrapolados os limites de toxicidade, há riscos e prejuízos ao consumidor, visto que os metais pesados podem causar, além de irritação, sensibilização, sensações de desconforto e efeito sistêmico, como também insuficiência renal no caso do cádmio, no caso do chumbo, os principais órgãos alvo são o sistema nervoso, a medula óssea e os rins (AMARAL NETO, 2015).

O termo *toxicidade* vem do latim “*toxīcum*” e pode ser classificado como a qualidade que caracteriza o grau de malignidade de substâncias nocivas para um ser vivo ou para uma parte específica deste organismo, como veneno ou toxina produzida por um agente microbiano. A toxicidade indica quão nociva é uma substância quando penetra no organismo, por ingestão, inalação ou absorção cutânea, consiste na capacidade de uma substância química de produzir um efeito negativo quando interage com um organismo vivo (OMS, 2008).

Com relação aos metais que causam danos, os principais metais tóxicos encontrados em pacientes contaminados são: arsênio (As), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Mg) e alumínio (Al). A ciência mostra que doses mínimas de certos metais tóxicos já podem causar danos e cada pessoa responde de diferentes maneiras aos níveis de contaminação (OMS, 2008).

De acordo com Moreira e Moreira,

o chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo, a toxicidade do chumbo resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio (grupamentos $-SH$, $-H_2PO_3$, $-NH_2$, $-OH$), que funcionam como doadores de elétrons.

Diversos efeitos tóxicos são atribuídos à exposição ao mercúrio ou à sua inalação, tais como prejuízo da função renal, alterações na flora intestinal, disfunções cardíacas, bronquiolites e pneumonites, além de severas alterações no sistema nervoso central, caracterizadas por tremores, parestesias, alterações do equilíbrio, cefaléias, distúrbios da condução nervosa, da memória, da concentração e da coordenação motora (CLARO, 2003).

Sobre o antimônio, a inalação em excesso da substância, por exemplo, pode levar à irritação na pele e nos olhos, inflamação nos pulmões e bronquite. Segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), o trióxido de antimônio é categorizado como possivelmente carcinogênico para o ser humano, indicando uma maior disposição no desenvolvimento de câncer aos que se expõem a esta formulação com a substância (SERVICES, 2004).

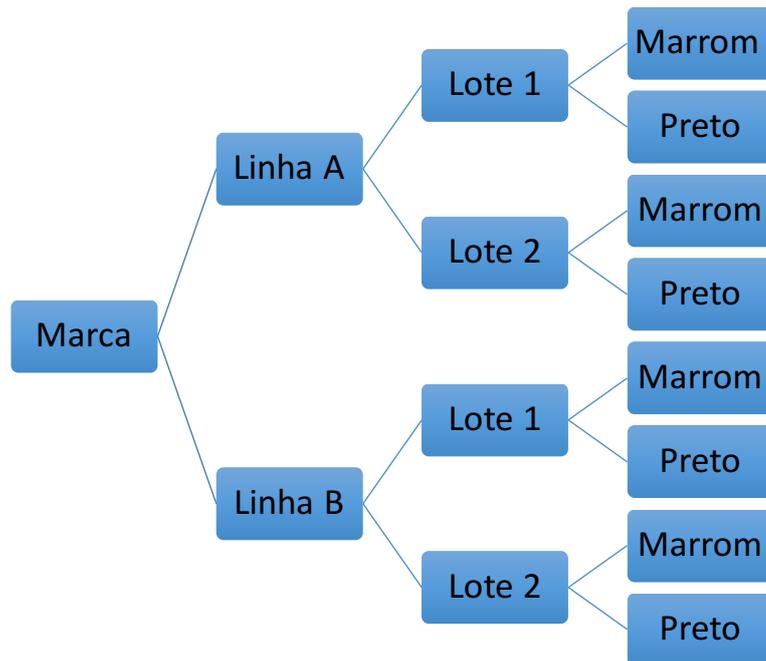
A toxicidade do níquel baseia-se na formação de complexos com facilidade. Ele desloca vários íons metálicos de enzimas, sendo que o complexo [Ni-enzima] é geralmente inerte. Os efeitos da intoxicação pelo níquel geralmente não são muito importantes, a não ser que seja ingerido em grande quantidade. Intoxicações pelo níquel podem causar sintomas como dores no corpo, febre e náuseas, mesmo em pequenas quantidades. Os compostos de níquel podem causar irritação na pele (dermatite) e nas mucosas, sendo relativamente comum algumas pessoas apresentarem quadros de alergias (OMS, 2000).

Apesar de serem claras as evidências da toxicidade do cádmio e do titânio, não foram realizados estudos formais acerca das consequências reais que tem a ação destes metais sobre os organismos vivos, especialmente no humano, já que o titânio é amplamente utilizado em protetores solares.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Dentro da marca escolhida, foram selecionadas duas linhas diferentes (Linha A e Linha B), dentre as linhas, dois lotes distintos e em cada lote duas cores (marrom e preto) demonstrado no fluxograma exposto na Figura 1.

Figura 1- Fluxograma de divisão das amostras pretas e marrons, classificados por lote 1 e 2, cor marrom e preto e duas linhas A e B.



Fonte: Autor (2018)

Foram selecionadas maquiagens de médio custo e fácil aquisição. Devido à granulação e homogeneidade das amostras, as mesmas foram retiradas diretamente da embalagem sem nenhum tratamento térmico e foram denominadas conforme descrito na Tabela 02.

Tabela 2 - Nomenclatura das amostras.

AMOSTRA	MARCA	COR	LINHA	LOTE
A.M1	1	MARROM	A	1
A.M2	1	MARROM	A	2
B.M1	1	MARROM	B	1
B.M2	1	MARROM	B	2
A.P1	1	PRETO	A	1
A.P2	1	PRETO	A	2
B.P1	1	PRETO	B	1
B.P2	1	PRETO	B	2

Fonte: Autor (2018)

A ficha técnica abaixo, fornecida pelo fabricante é a mesma para a cor marrom e preta, sendo distinta pelas linhas A e B:

“Linha A (Am. A.M1;A.M2;A.P1;A.P2): mica; talco; octenilsuccinato de amido de alumínio; parafina líquida; estearato de magnésio; polímero reticulado de hdi / trimetilol-hexilactona; dimethicona / vinyl dimeticona crosspolymer; lauril-lisina; etil-hexilglicerina; bht; sílica [+/-: ci 77891; ci 77491; ci 75470; ci 77007; ci 77492; ci 77499; ci 42090; ci 45410; ci 77510; ci 77289; ci 15850; ci 15985; ci 73360; ci 19140; ci 77742; sílica; borossilicato de alumínio e cálcio; borossilicato de sódio e cálcio; tereftalato de polietileno; copolímero de acrilatos; óxido de estanho].”

“Linha B (Am. B.M1; B.M2; B.P1; B.P2): talco; mica; trietilhexanoína; dimeticona; sílica; miristato de magnésio; estearato de zinco; metacrilato de polimetilo; trimetilsiloxissilicato; fenoxietanol; caprililglicol; ácido sórbico; EDTA dissódico. [+/-: ci 19140, ci 42090, ci 77007, ci 77288, ci 75470, ci 77491, ci 77492, ci 77499, ci 77510, c 77742, ci 77891; alumina; óxido de estanho].”

Os códigos acima citados são referentes a corantes, podendo ser sintéticos ou naturais, e estão listados na tabela 3:

Tabela 3: Tabela de códigos ANVISA.

Código	Cor do corante	Composto
Ci 77891	Branco	Dióxido de Titânio
Ci 77491	Vermelho	Óxido de Ferro
Ci 75470	Vermelho	Ácido Carmínico
Ci 77007	Azul	Ultramarino Azul
Ci 77492	Amarelo	Óxido de Ferro
Ci 77499	Preto	Óxido de Ferro
Ci 42090	Azul	Azul Brilhante FCF
Ci 45410	Vermelho	Floxina B
Ci 77510	Azul	Ferrocianeto Férrico
Ci 77289	Verde	Óxido de Cromo
Ci 15850	Vermelho	Vermelho 6
Ci 15985	Amarelo	Amarelo 6
Ci 73360	Vermelho	Vermelho 30
Ci 19140	Amarelo	Amarelo 5
Ci 77742	Violeta	Violeta de Manganês
Ci 77288	Verde	Óxido de Cromo

Fonte: Autor (2018) Códigos de cores de acordo com SENSIENT (2017).

As amostras foram previamente trituradas manualmente, com gral e pistilo de Ágata, para a realização das análises, e foram submetidos às seguintes técnicas:

4.1 ESPECTROSCOPIAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A caracterização por Espectroscopia de FTIR foi realizada na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Pato Branco, em espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Frontier. Cerca de 1 mg de amostra foi homogeneizada com aproximadamente 99 mg de brometo de potássio (KBr) de grau espectroscópico, ambos previamente secos para a confecção das pastilhas a serem analisadas. Os espectros foram registrados no modo de transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 16 varreduras.

4.2 MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As micrografias por MEV e a composição química por EDS das amostras foram realizadas no laboratório do Departamento de Mecânica da UTFPR, campus Curitiba em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO – MA 15. As análises foram conduzidas com uma tensão de 15 kV e com ampliação de 500 vezes. Os componentes principais a serem analisados foram o fósforo e o potássio. Através da análise será possível obter a porcentagem atômica aproximada (% at.) para a análise qualitativa das amostras.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As análises de Difractometria de Raios X foram realizadas no laboratório da Central de Análises da UTFPR, campus Pato Branco, em difratômetro Rigaku, Miniflex 600. As medidas foram realizadas no modo de varredura passo a passo, com tempo de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$ na faixa de leitura de 5° a 100° de 2θ com radiação $\text{Cu K}\alpha$, 40mA e 15 eV. Para a identificação dos sinais foi utilizado o programa X'PertHighScore Plus.

4.4 Colorimetria (CIELAB)

As medidas de CIELAB foram realizadas no equipamento ChromaMeters, da Konica Minolta, modelo CR-400/CR-410, sob ação da fonte iluminante D65, em um ângulo 2° . A diferença total de cor entre os pigmentos foi avaliada de acordo com as normas da CIE, usando, segundo a Equação 1, em que, L^* varia do preto (0) ao branco (100), a^* do verde (-) ao vermelho (+) e b^* do azul (-) até o amarelo (+).

$$\Delta E^* = [\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}]^{1/2}$$

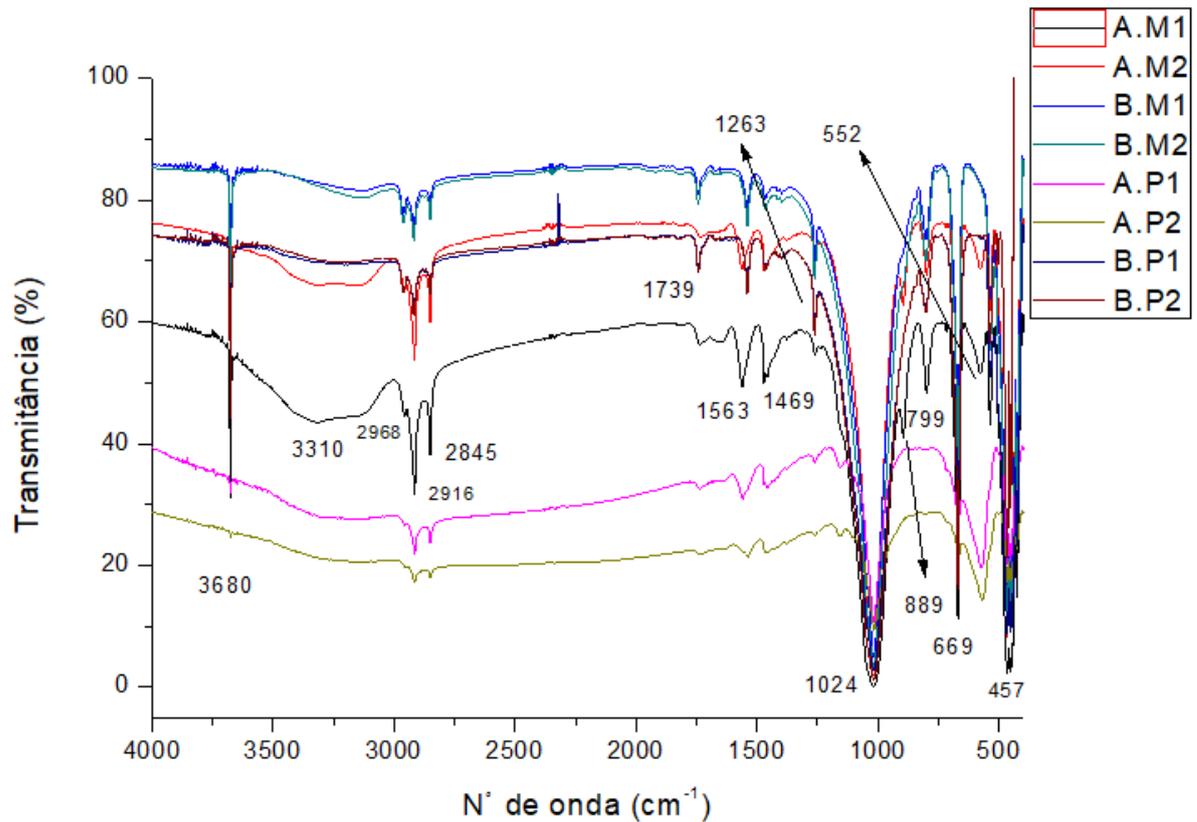
Equação 1

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ANÁLISES DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 2 abaixo mostra todos os espectros das amostras A.M1 à B.P2. As vibrações das amostras estão descritas na Tabela 3.

Figura 2. Espectro de FTIR de todas as amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2; A.P1; A.P2; B.P1; B.P2.



Fonte: Autor (2018)

Tabela 4 – Discussão das bandas observadas nos espectros de FTIR das amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2; A.P1; A.P2; B.P1; B.P2.

Número de onda (cm ⁻¹)		Referência
3680	Vibração OH livre, que não participa de ligação hidrogênio, dos álcoois e fenóis.	Silverstein (p.82)
3310	Vibração OH em interações de Hidrogênio intermolecular	Silverstein (p.83)
2968	Estiramento C-H sp ³ de hidrocarbonetos em alcanos	Pavia (p.32)
2916	Estiramento C-H sp ³ de hidrocarbonetos	Pavia (p.32)
2845	Estiramento C-H sp ³ de hidrocarbonetos	Pavia (p.32)
1739	Vibração de ácido carboxílico C=O	Pavia (p.61)
1563	Anel aromático C=C	Pavia (p.42)
1469	Anel aromático C=C	Pavia (p.42)
1263	Vibração de ácido carboxílico C-O	Pavia (p. 61)
1024	C-O álcool primário, ligação simples, deformidade axial	Pavia (p.48)
889	C-H anéis meta-dissubstituídos	Pavia (p.44)
799	C-H anéis meta-dissubstituídos e/ou	Pavia (p.44) Nakamoto (p. 245)
669	Estiramento da ligação do Fe-O C-H anéis meta-dissubstituídos	Pavia(p.44)
577	Estiramento de ligação de metal – oxigênio (Fe-O)	Nakamoto (p. 245)
552	Estiramento de ligação de nanopartículas de metal – Oxigênio (Fe-O)	Nakamoto(p. 245) K. Sathya, R. Saravanathamizhan, G. Baskar 2019
457	Estiramento de ligação de nanopartículas de metal – oxigênio (Fe-O)	Nakamoto (p.245) K. Sathya, R. Saravanathamizhan, G. Baskar 2019

Fonte: Autor (2018)

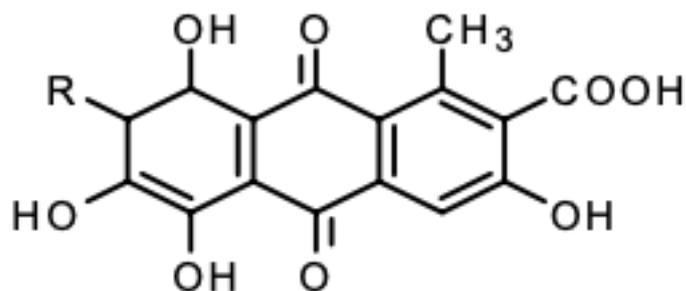
Nas amostras A.M1 e A.M2 observa-se a banda na região de 889 cm⁻¹ que é referente a C-H anéis meta-dissubstituídos (PAIVA, 2010). Isto se correlaciona com os grupos funcionais do corante vermelho (ci 75470) que está presente nas amostras de coloração marrom.

Percebe-se que, para todas as amostras, as bandas nas regiões 2968, 2915 e 2845 cm⁻¹ são referentes à estiramentos C-H sp³ de hidrocarbonetos em alcanos e estão presentes em todas as amostras, apenas nas amostras A.P1 e A.P2 não aparece a banda na região de 799 cm⁻¹ referente à C-H anéis meta-dissubstituídos (PAIVA, 2010). No restante todas as outras bandas são encontradas.

As bandas em 1739 e 1263 cm⁻¹ estão relacionadas à vibração de C=O e C-O respectivamente, referentes ao ácido carboxílico que apresentam-se no corante

ci75470, também observam-se bandas de anel aromático, estiramento C-H de hidrocarboneto e deformação axial de álcool, que sugerem a presença do corante ácido carmínico (PAVIA, 2010). Os grupos funcionais podem ser observados para o corante ci 75470 na Figura 3.

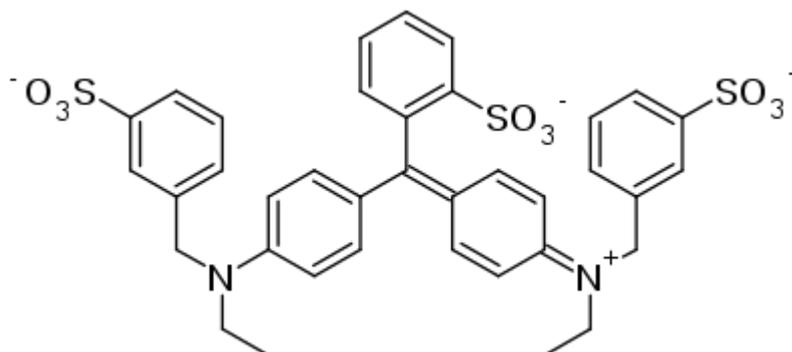
Figura 3. Estrutura do ácido carmínico



Fonte: Constante et al. (2002)

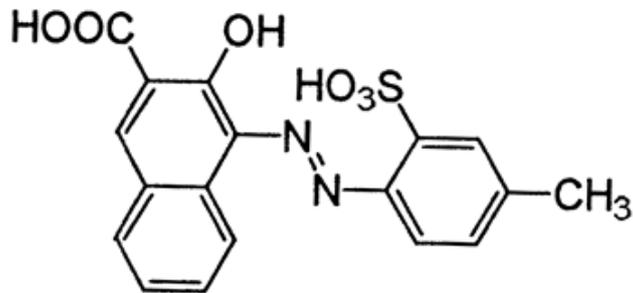
Segundo o fabricante, os possíveis corantes contidos nos pigmentos são apresentados nas Figuras 3 à Figura 11. Após análise dos espectros de FTIR, procurou-se a presença de alguns grupos funcionais característicos dos corantes. Para os corantes azul brilhante FCF código ci 42090, apresentado na Figura 4, Vermelho 6 código ci 15850, apresentado na Figura 5, Amarelo 5 código ci 19140, apresentado na Figura 6 e amarelo 6 código ci 15985, apresentado da Figura 7, não foi observada a presença de grupos sulfonatos (S=O; S-O), nos espectros de FTIR, para todas as amostras analisadas. Sugere-se então que este corante não foi utilizado nas cores estudadas (PAVIA, 2010).

Figura 4. Estrutura do corante azul brilhante FCF



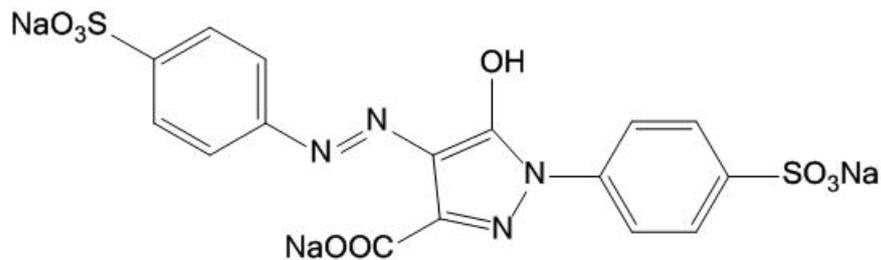
Fonte: Dotto e Pinto(2011)

Figura 5. Estrutura do corante vermelho 6



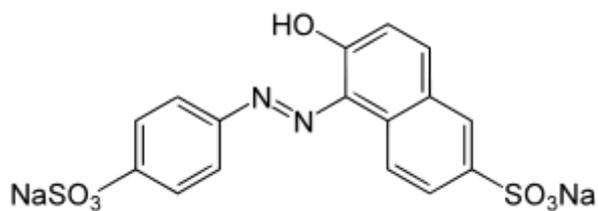
Fonte: Silva (2008)

Figura 6. Estrutura do corante amarelo 5



Fonte: Vidotti e Rollenberg(2006)

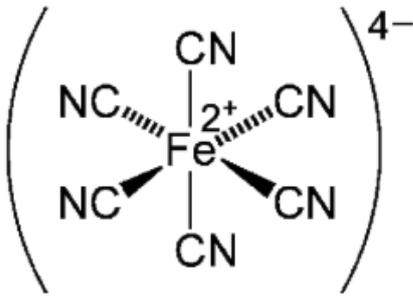
Figura 7. Estrutura do corante amarelo 6



Fonte: Vidotti e Rollenberg (2006)

Para o corante ferrocianeto férrico, ci 77510, apresentado na Figura 8, os espectros não apresentam bandas na região de 2100 a 2030 cm^{-1} , que são as bandas presentes para a ligação $\text{Fe-C}\equiv\text{N}$ que possui coloração azul, sugere-se então que este corante não foi utilizado na formulação de tais amostras (NAKAMOTO).

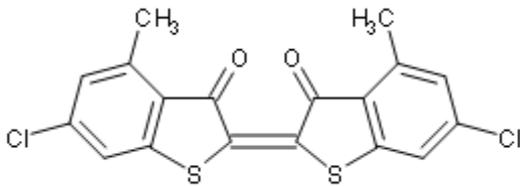
Figura 8. Estrutura do Ferrocianeto férrico



Fonte: Souza (2014)

Para o corante Vermelho 30, ci 73360 apresentado na Figura 9, existiria uma ligação C-S-C e obtém-se pouca informação no FTIR. Já C-Cl, apresenta um estiramento forte, que ocorre em $785-540\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA, 2010).

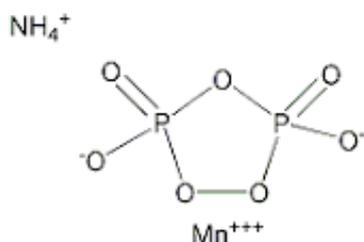
Figura 9. Estrutura do corante Vermelho 30



Fonte: Dotto e Pinto (2011)

Observa-se, de acordo com a literatura e a estrutura do corante Violeta de Manganês, ci 77742, apresentado na Figura 10, que os espectros das amostras não apresentam vibrações nas regiões correspondentes ao íon fosfato.

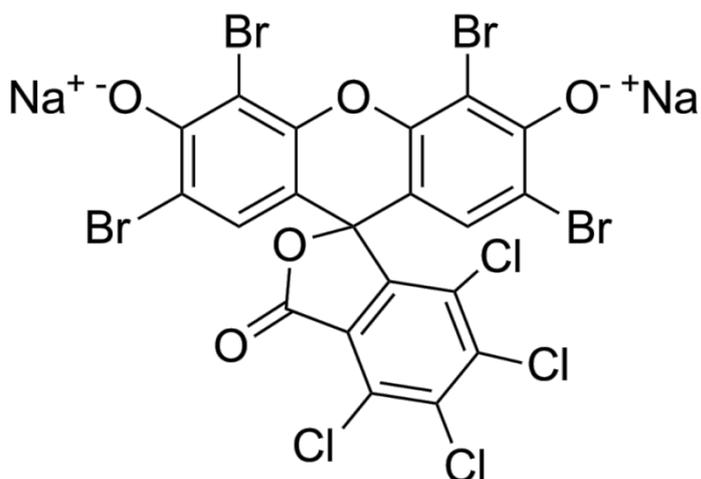
Figura 10. Estrutura do corante Violeta de Manganês.



Fonte: Silva (2008)

O mesmo ocorre para a Floxina B, ci 45410, apresentado na Figura 11, os dados bibliográficos (PAVIA, 2010), não mostram bandas intensas para as ligações de C-Br e C-Cl, sugere-se, portanto, a ausência deste corante nas amostras.

Figura 11. Estrutura da Floxina B



Fonte: Porto (2012)

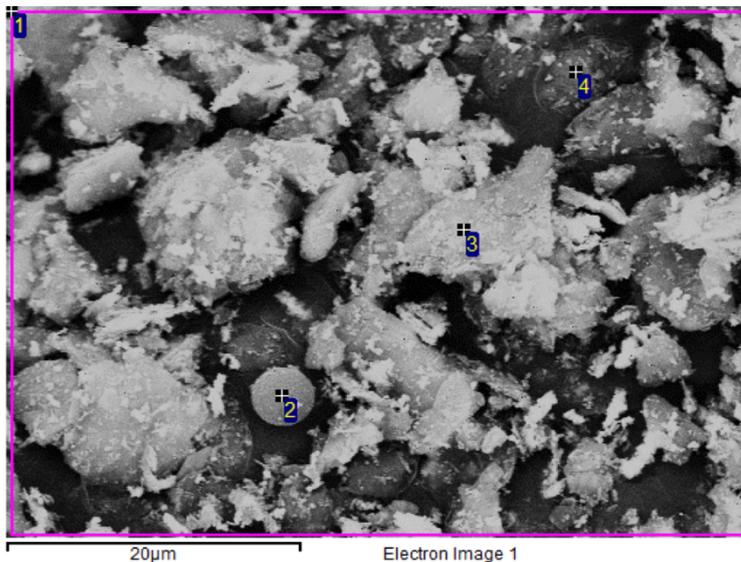
Para o óxido de cromo, que estaria presente nos corantes ci 77288 e ci 77289, esperaria-se um estiramento na região de 830 cm^{-1} e para o dióxido de titânio, que estaria presente no corante ci 77891, esperaria-se um estiramento em 1005 cm^{-1} , ambos nas análises do FTIR não foram observadas, sugerindo que para as amostras analisadas tais corantes não estavam presentes nas formulações.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) E MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)

Observa-se para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pelas análises de EDS que a amostra A.M1 Figura 12 e Tabela 5, apresenta morfologia irregular, e observa-se esferas. A literatura traz informações de óxidos de Ferro com morfologia esférica, dependendo do método de síntese (ASSIS et al, 2017). As substâncias encontradas por EDS foram C, O, Mg, Si, Ca e Fe, estes dados se correlacionam com os dados encontrados por DRX, segundo Assis et. al, o Óxido de Ferro pode apresentar forma esférica.

O Al não aparece por EDS mas pode ter na argila, pois são selecionados pontos por EDS, e é uma análise qualitativa. Por DRX observa-se picos referentes à presença de caulinita que também é adicionado pelo fabricante.

Figura 12. MEV da amostra A.M1



Fonte: Autor (2018)

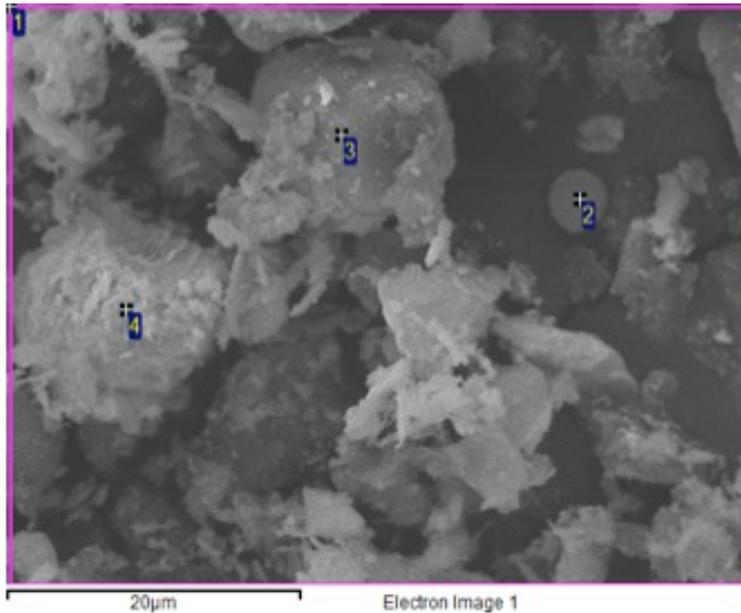
Tabela 5. Resultado do EDS da amostra A.M1

Spectrum	C	O	Mg	Si	Ca	Fe	Total
1	32.98	39.13	4.23	4.63	0.11	18.92	100.00
2	60.12	31.23	1.07	1.65		5.93	100.00
3	26.34	41.74	5.46	5.76		20.69	100.00
4	36.09	44.68	4.55	4.98		9.70	100.00
Max.	60.12	44.68	5.46	5.76	0.11	20.69	
Min.	26.34	31.23	1.07	1.65	0.11	5.93	

Fonte: Autor (2018)

As substâncias encontradas por EDS para a amostras A.M2, Figura 13 e Tabela 6, foram C, O, Mg, Al, Si, Cl e Fe. Estes dados se correlacionam com os dados encontrados por DRX, que serão discutidos no item 5.3, juntamente com a Figura 22 e 23 e Tabela 14.

Figura 13. MEV da amostra A.M2



Fonte: Autor (2018)

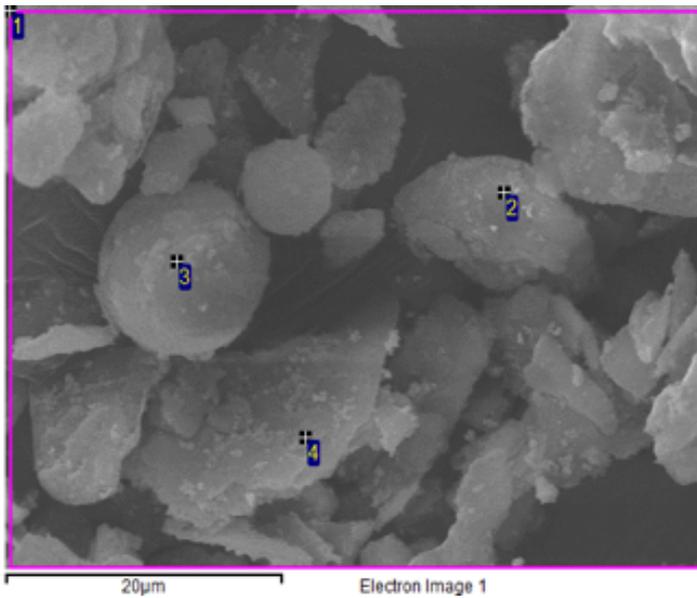
Tabela 6. Resultado do EDS da amostra A.M2

Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Fe	Total
1	34.35	38.50	3.43		3.69		20.04	100.00
2	68.31	23.86	0.59		1.10		6.15	100.00
3	50.25	39.79	0.56	0.12	0.53	0.13	8.64	100.00
4	42.76	31.84	4.12	0.12	2.20		18.96	100.00
Max.	68.31	39.79	4.12	0.12	3.69	0.13	20.04	
Min.	34.35	23.86	0.56	0.12	0.53	0.13	6.15	

Fonte: Autor (2018)

As substâncias encontradas por EDS para a amostras B.M1, Figura 14 e Tabela 7 foram C, O, Mg, Si e Fe. Estes dados se correlacionam com os dados encontrados por DRX, que serão discutidos no item 5.3, juntamente com a Figura 24 e 25 e Tabela 15.

Figura 14. MEV da amostra B.M1



Fonte: Autor (2018)

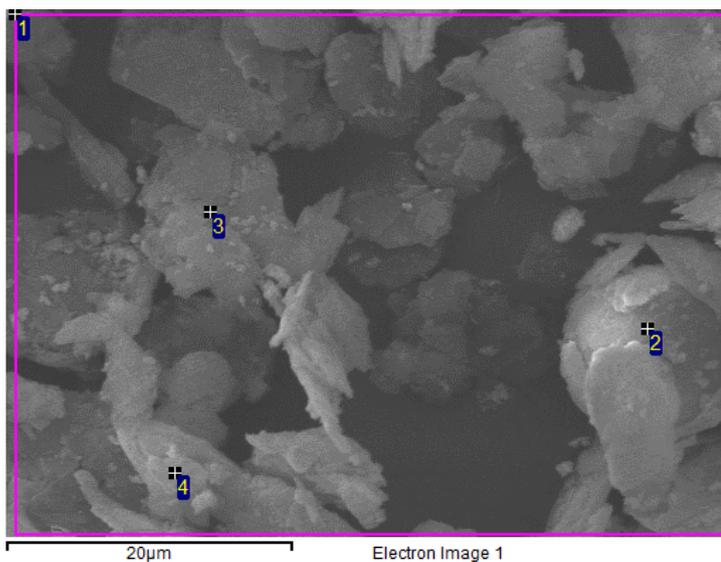
Tabela 7. Resultado do EDS da amostra B.M1

Fonte: Autor (2018)

Spectrum	C	O	Mg	Si	Fe	Total
1	26.85	42.48	6.14	10.49	14.04	100.00
2	12.48	54.60	11.57	14.16	7.19	100.00
3	28.11	47.12	0.82	18.94	5.01	100.00
4	11.60	40.80	9.56	13.88	24.16	100.00
Max.	28.11	54.60	11.57	18.94	24.16	
Min.	11.60	40.80	0.82	10.49	5.01	

As substâncias encontradas por EDS para a amostras B.M2, Figura 15 e Tabela 8 foram C, O, Mg, Si e Fe. Estes dados se correlacionam com os dados encontrados por DRX, que serão discutidos no item 5.3, juntamente com a Figura 26 e 27 e Tabela 16.

Figura 15. MEV da amostra B.M2



Fonte: Autor (2018)

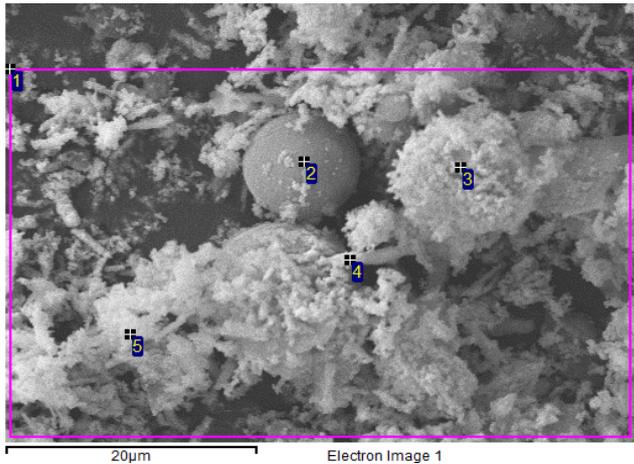
Tabela 8. Resultado do EDS da amostra B.M2

Spectrum	C	O	Mg	Si	Fe	Total
1	29.91	41.89	5.74	8.52	13.94	100.00
2	24.88	41.77	1.00	26.96	5.40	100.00
3	37.36	39.62	6.27	8.71	8.06	100.00
4	12.16	52.70	10.35	12.31	12.47	100.00
Max.	37.36	52.70	10.35	26.96	13.94	
Min.	12.16	39.62	1.00	8.52	5.40	

Fonte: Autor (2018)

As substâncias encontradas por EDS para a amostra A.P1, Figura 16 e Tabela 9 foram C, O, Mg, Al, Si, Ca e Fe. Estes dados se correlacionam com os dados encontrados por DRX, que serão discutidos no item 5.3, juntamente com a Figura 28 e 29 e Tabela 17.

Figura 16. MEV da amostra A.P1



Fonte: Autor (2018)

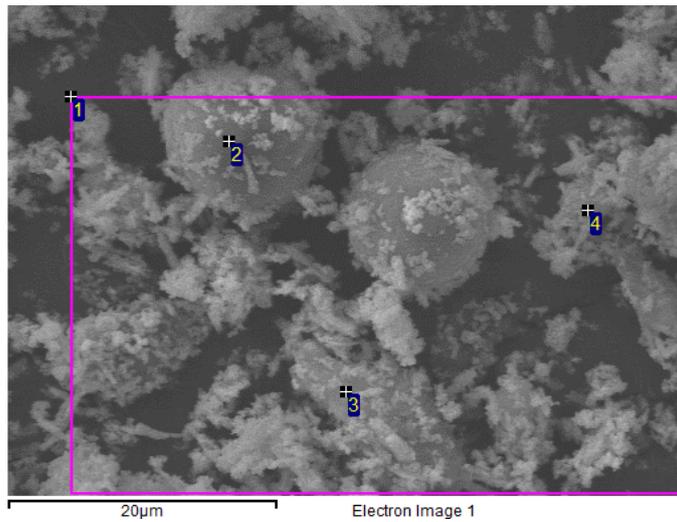
Tabela 9. Resultado do EDS da amostra A.P1

Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Total
1	29.44	31.64	0.93	0.19	1.10		36.71	100.00
2	63.48	24.77	0.18	0.11	0.59		10.87	100.00
3	12.78	34.58	2.08	0.42	1.84		48.30	100.00
4	16.32	33.26	0.83	0.47	0.84		48.28	100.00
5	15.66	29.72	1.63	0.31	1.51	0.09	51.07	100.00
Max.	63.48	34.58	2.08	0.47	1.84	0.09	51.07	
Min.	12.78	24.77	0.18	0.11	0.59	0.09	10.87	

Fonte: Autor (2018)

As substâncias encontradas por EDS para a amostra A.P2, Figura 17 e Tabela 10 foram C, O, Mg, Al, Si e Fe. Estes dados se correlacionam com os dados encontrados por DRX, que serão discutidos no item 5.3, juntamente com a Figura 30 e 31 e Tabela 18.

Figura 17. MEV da amostra A.P2



Fonte: Autor (2018)

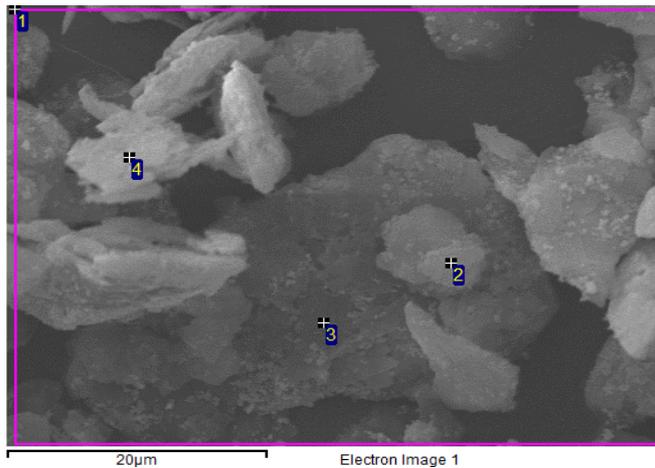
Tabela 10. Resultado do EDS da amostra A.P2

Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	Fe	Total
1	34.17	31.21	0.89	0.20	0.95	32.58	100.00
2	52.43	35.70	0.26		0.25	11.37	100.00
3	21.19	32.93	3.38	0.20	4.62	37.67	100.00
4	19.19	32.55	1.03	0.40	1.20	45.63	100.00
Max.	52.43	35.70	3.38	0.40	4.62	45.63	
Min.	19.19	31.21	0.26	0.20	0.25	11.37	

Fonte: Autor (2018)

As substâncias encontradas por EDS para a amostra B.P1, Figura 18 e Tabela 11 foram C, O, Mg, Al, Si e Fe. Estes dados se correlacionam com os dados encontrados por DRX, que serão discutidos no item 5.3, juntamente com a Figura 32 e 33 e Tabela 19.

Figura 18. MEV da amostra B.P1



Fonte: Autor (2018)

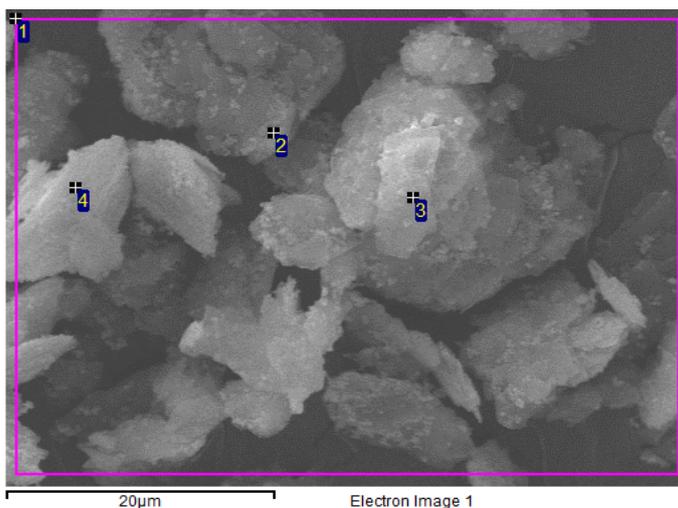
Tabela 11. Resultado do EDS da amostra B.P1

Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	Fe	Total
1	24.32	42.23	7.06	0.25	9.10	17.05	100.00
2	11.99	43.99	8.32		10.33	25.37	100.00
3	10.36	49.15	11.08		15.81	13.59	100.00
4	13.56	43.56	11.39	0.26	16.88	14.34	100.00
Max.	24.32	49.15	11.39	0.26	16.88	25.37	
Min.	10.36	42.23	7.06	0.25	9.10	13.59	

Fonte: Autor (2018)

As substâncias encontradas por EDS para a amostra B.P2, Figura 19 e Tabela 12 foram C, O, Mg, Al, Si e Fe. Estes dados se correlacionam com os dados encontrados por DRX, que serão discutidos no item 5.3, juntamente com a Figura 34 e 35 e Tabela 20.

Figura 19. MEV da amostra B.P2



Fonte: Autor (2018)

Tabela 12. Resultado do EDS da amostra B.P2

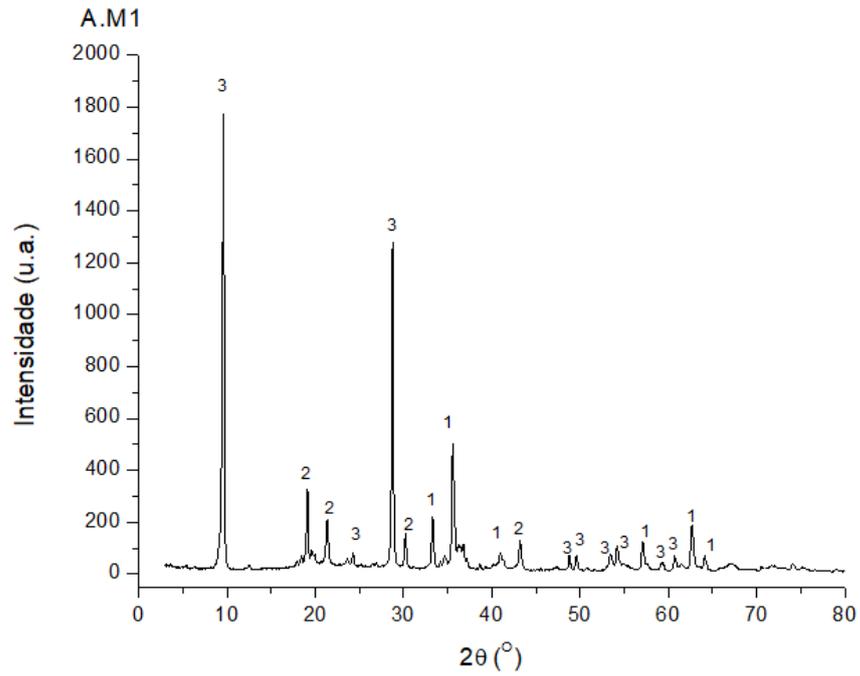
Spectrum	C	O	Mg	Al	Si	Fe	Total
1	29.95	42.16	5.74		8.19	13.98	100.00
2	22.27	42.80	5.73	0.29	10.61	18.29	100.00
3	12.81	46.27	9.97		12.59	18.35	100.00
4	18.41	44.51	7.53		9.61	19.94	100.00
Max.	29.95	46.27	9.97	0.29	12.59	19.94	
Min.	12.81	42.16	5.73	0.29	8.19	13.98	

Fonte: Autor (2018)

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

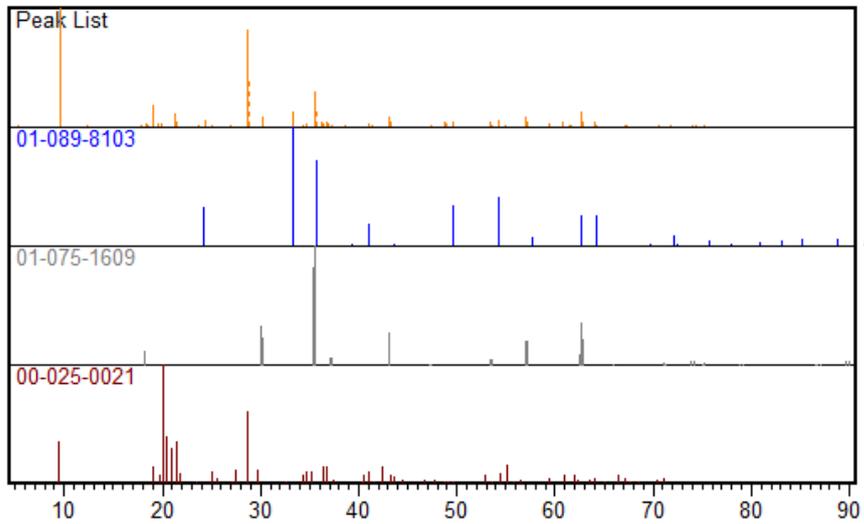
Todas as amostras analisadas apresentam-se cristalinas e com sinais bem definidos. Abaixo são descritas e comparadas com cartas cristalográficas obtidas pelo International Centre for Diffraction Data(ICDD).

Figura 20. Difratoograma DRX amostra AM.1



Fonte: Autor (2018)

Figura 21. Difratoograma da amostra A.M1, com as cartas cristalográficas 01-089-8103; 01-075-1609; 00-025-0021



Fonte: Autor (2018)

Tabela 13. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra AM.1 apresentado na Figura 5.

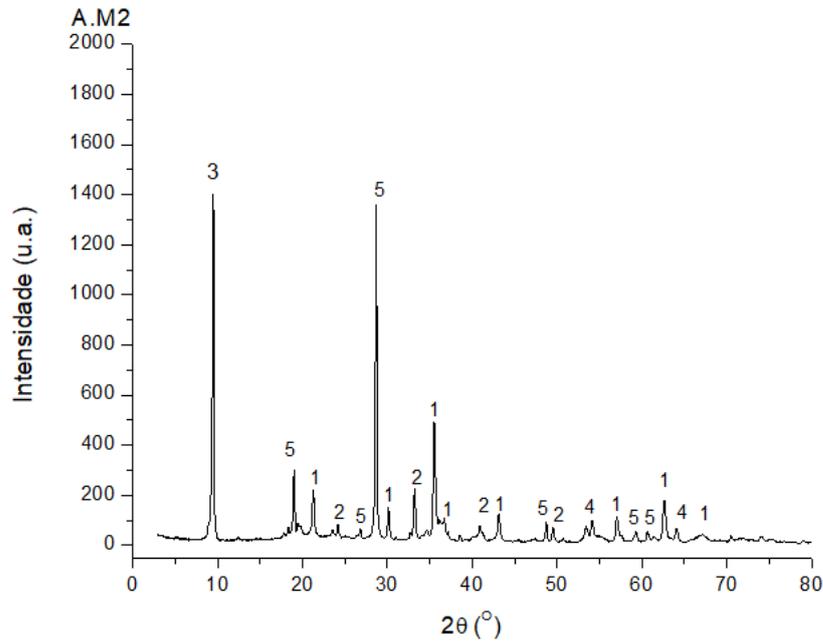
Legenda da figura	ICDD	Nome	Fórmula Química	Score
1	01-089-8103	Óxido de Ferro	Fe_2O_3	51
2	01-075-1609	Óxido de Ferro	Fe_3O_4	61
3	00-025-0021	Silicato de Alumínio	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	41

Fonte: Autor (2018)

Na Figura 20 e Tabela 13, observam-se picos referente ao Óxido de Ferro (Fe_2O_3), numerados como 1, também é conhecido como Óxido de Ferro (III) ou ainda como Hematita, possui coloração avermelhada (DELLA, 2005). Ao Óxido de Ferro (Fe_3O_4) numerados como 2, também é conhecido como Óxido de Ferro (II, III) ou ainda como Magnetita, possuindo coloração preta (BLANEY). Ao Silicato de alumínio, numerados como 3, também é conhecido por Caulinita e possui coloração branca (MICHALUN, 2010). Os picos característicos são apresentados no difratograma da Figura 5. O Al não aparece na análise realizada por EDS, mas pode conter a argila, pois são selecionados pontos por EDS, já que a análise é qualitativa.

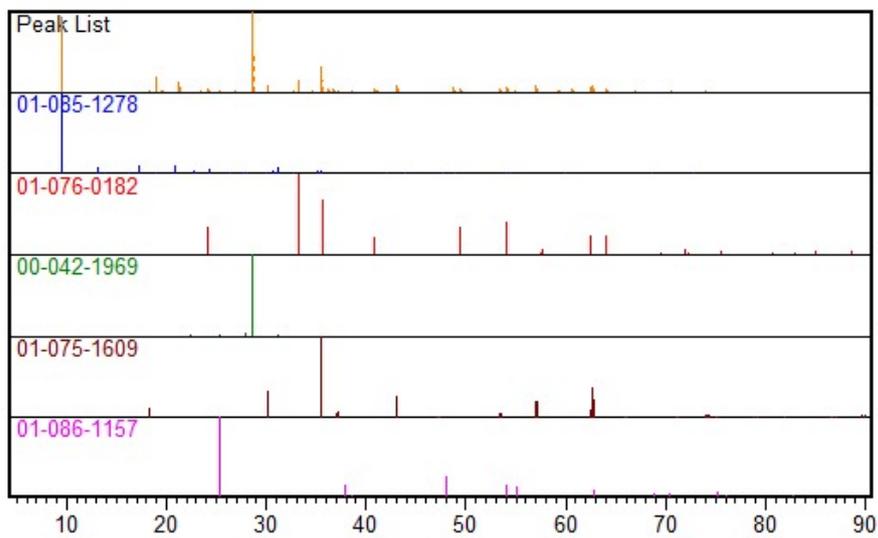
A Caulinita é nanométrica e possui forma hexagonal planar, o que não é possível observar na resolução utilizada na para a análise do MEV.

Figura 22. Difratoograma DRX da amostra A.M2



Fonte: Autor (2018)

Figura 23. Difratoograma da amostra A.M2, com as cartas cristalográficas 01-085-1278; 01-076-0182; 00-042-1969; 01-075-1609; 01-0086-1157.



Fonte: Autor (2018)

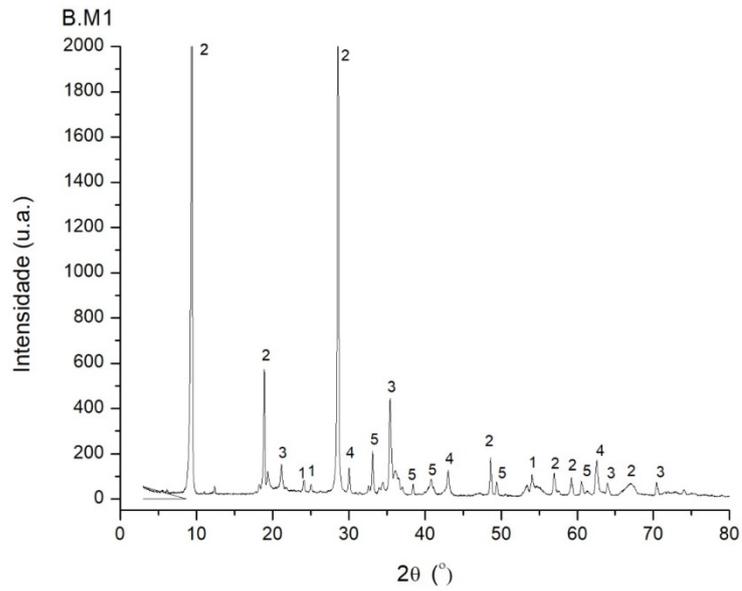
Tabela 14. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra AM.2 apresentado na Figura 22.

Legenda da figura	ICDD	Nome	Fórmula Química	Score
1	01-075-1609	Óxido de Ferro	Fe_3O_4	68
2	01-076-0182	Óxi-hidroxi de Ferro	$\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$	59
3	01-085-1278	Silicato de alumínio e manganês	$\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{3.8}\text{Si}_{8.3}\text{O}_{24}$	35
4	01-086-1157	Óxido de Titânio	$\text{Ti}_{0.72}\text{O}_2$	19
5	00-042-1969	5-Fluorouracil	$\text{C}_4\text{H}_3\text{F N}_2\text{O}_2$	46

Fonte: Autor (2018)

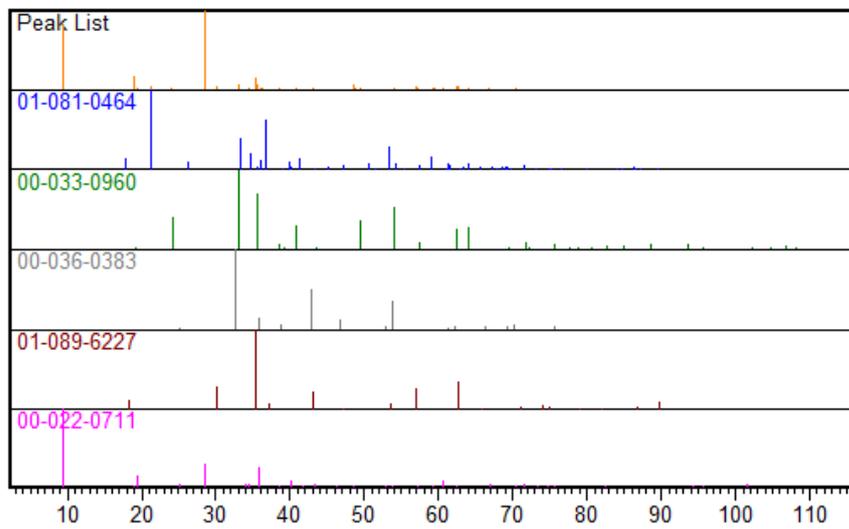
No difratograma da Figura 22 e Tabela14, observam-se picos referentes ao Óxido de Ferro (Fe_3O_4) numerados como 1 (BLANEY). Ao Óxi-hidroxi de Ferro, numerados como 2, também é conhecido como Óxido de Ferro (III) ou Goethita, mineral que pode ser encontrado em tons de castanho, laranja, amarelo e vermelho (HENRIQUES, 2012). Ao Silicato de Alumínio e Manganês, numerados como 3. Ao Óxido de Titânio, numerados como 4, também conhecido como Dióxido de Titânio, possuindo coloração branca (ARAUJO, SOUZA, 2008). E ao 5-Fluorouracil numerados como 5, que é um análogo a pirimidina (PUBCHEM⁶). As análises de EDS, para os pontos selecionados não mostraram a presença de Titânio, Manganês, Flúor e Nitrogênio, isto não quer dizer que estas substâncias não estejam presentes nas amostras, já que é uma análise qualitativa (Tabela 6). As análises de FTIR não apresentam ligação de Ti-O, e nem a presença de Flúor, sugerindo que estes elementos não estão presentes na amostra. E analisando-se o difratograma da Figura 23, não se observa os picos característicos de maior intensidade para o Oxido de Titânio na amostra.

Figura 24. Difratoograma DRX amostra B.M1



Fonte: Autor (2018)

Figura 25. Difratoograma da amostra B.M1, com as cartas cristalográficas 01-081-0464; 00-033-0960; 00-036-0383; 01-089-6227; 00-022-0711



Fonte: Autor (2018)

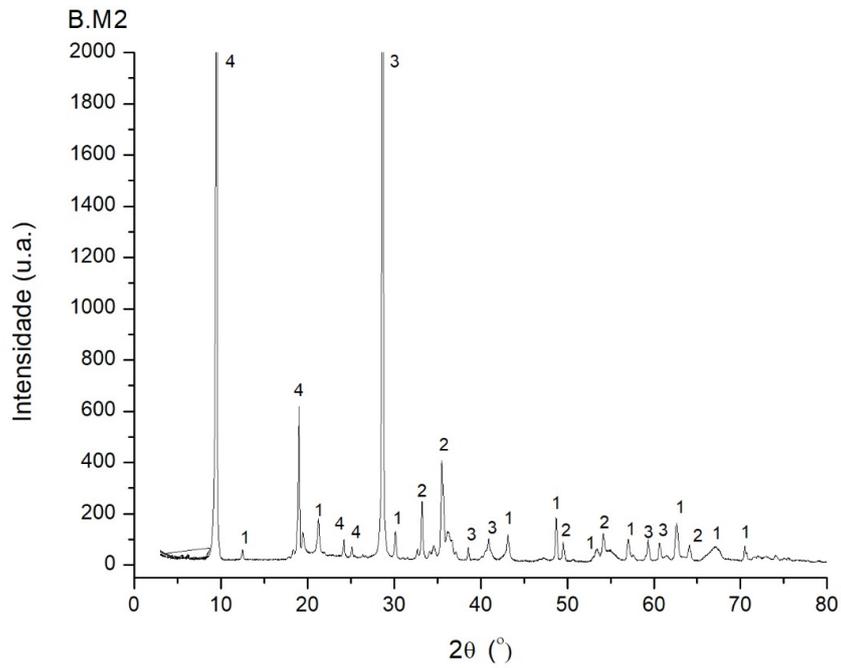
Tabela 15. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra BM.1 apresentado na Figura 24.

Legenda da figura	ICDD	Nome	Fórmula Química	Score
1	00-036-0383	Carbonato de Magnésio e Ferro	$(\text{Mg, Fe})\text{CO}_3$	31
2	00-022-0711	Hidróxido de Silicato e Níquel e Magnésio	$(\text{Ni, Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	44
3	01-081-0464	Óxi-hidroxi de Ferro	$\text{FeO}(\text{OH})$	43
4	01-089-6227	Óxido de Silicato e Ferro	$(\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_{0.08})(\text{Fe}_{0.99}\text{Si}_{0.01})_2\text{O}_4$	59
5	00-033-0960	Óxido de Titânio e Níquel	NiTiO_3	52

Fonte: Autor (2018)

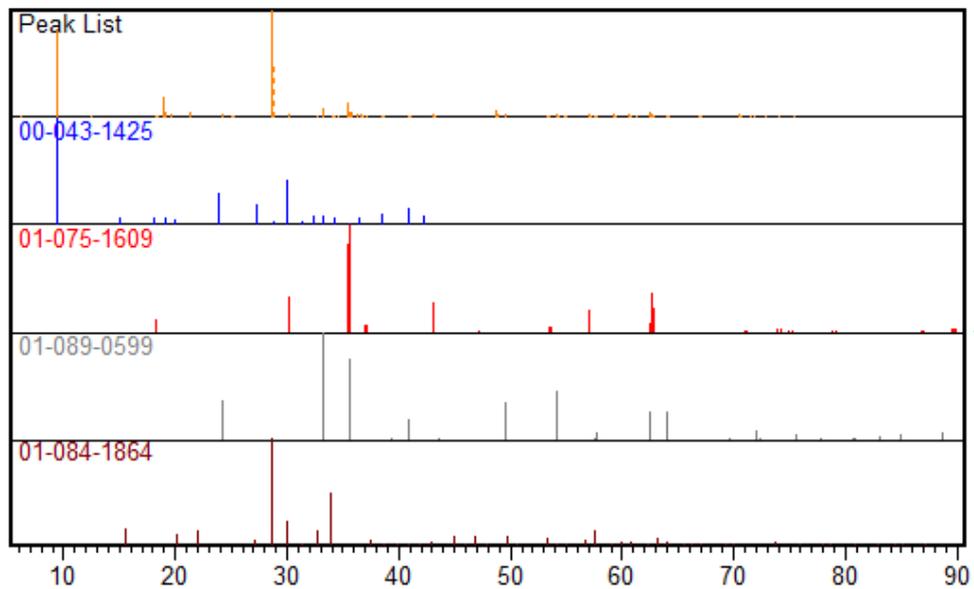
Na Figura 24 e Tabela 15, observam-se picos referente ao Carbonato de Magnésio e Ferro, numerados como 1, mineral também conhecido como Magnesita, possuindo coloração branca (GARCIA, 2008). Ao Hidróxido de Silicato Níquel e Magnésio, numerados como 2, mineral também conhecido como Garnierita, possui coloração de verde maçã à branco (BRINDLEY, 1973). Ao Óxi-hidroxi de Ferro numerados como 3. Ao Óxido de Silicato e Ferro, numerados como 4, também conhecido como Faialite, possui coloração amarelo esverdeado à amarelo acastanhado (XINGJUN et al, 2009). E ao Óxido de Titânio e Níquel, numerados como 4. As análises de EDS, para os pontos selecionados não mostraram a presença de Óxido de Titânio e Níquel, e por DRX não se observa os picos característicos de maior intensidade para o Óxido de Titânio e Níquel na amostra.

Figura 26. Difratoograma DRX amostra B.M2



Fonte: Autor (2018)

Figura 27. Difratoograma da amostra B.M2, com as cartas cristalográficas 00-043-1425; 01-075-1609; 01-089-0599; 01-084-1864



Fonte: Autor (2018)

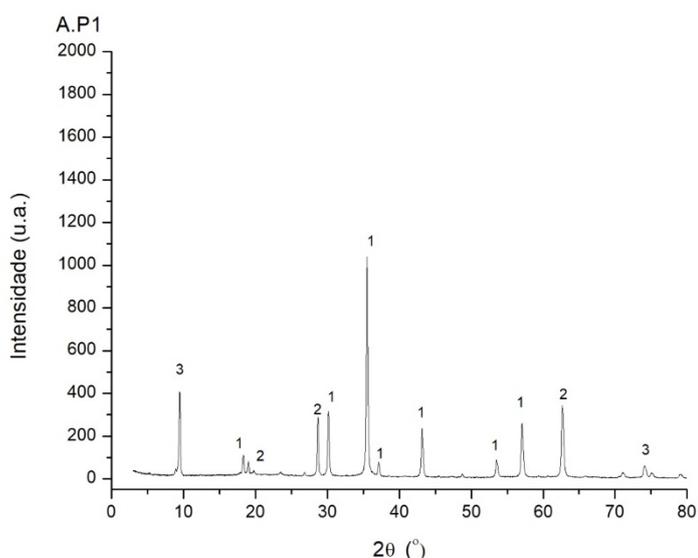
Tabela 16. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra BM.2 apresentado na Figura 26.

Legenda da figura	ICDD	Nome	Fórmula Química	Score
1	01-075-1609	Óxido de Ferro	Fe_3O_4	65
2	01-089-0599	Óxido de Ferro	Fe_2O_3	62
3	01-084-1864	Fosfato de Titânio e Potássio	$\text{K}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	36
4	00-043-1425	Fosfato de Cromo e Potássio Di-hidratado	$\text{K}_2\text{CrP}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25

Fonte: Autor (2018)

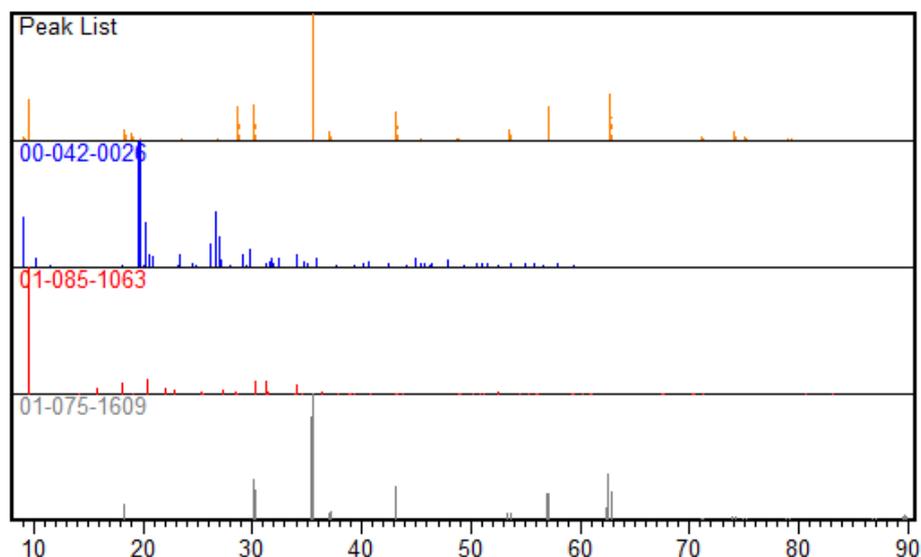
Na Figura 26 e Tabela 16, observam-se picos referente ao Óxido de Ferro (Fe_3O_4) numerados como 1 (BLANEY). Ao Óxido de Ferro (Fe_2O_3), numerados como 2 (DELLA, 2005). Ao Fosfato de Titânio e Potássio, numerados como 3. E ao Fosfato de Cromo e Potássio Di-hidratado, numerados como 4. As análises de EDS, para os pontos selecionados não mostraram a presença de Titânio, Cromo e Potássio, isto não quer dizer que estas substâncias não estejam presentes nas amostras, já que é uma análise qualitativa (Tabela 8). Por DRX, observa-se a presença na amostra da carta cristalográfica 01-084-1864, que apresenta titânio em sua composição.

Figura 28. Difratograma DRX amostra A.P1



Fonte: Autor (2018)

Figura 29. Difratoograma da amostra A.P1, com as cartas cristalográficas 00-042-0026; 01-085-1063; 01-075-1609



Fonte: Autor (2018)

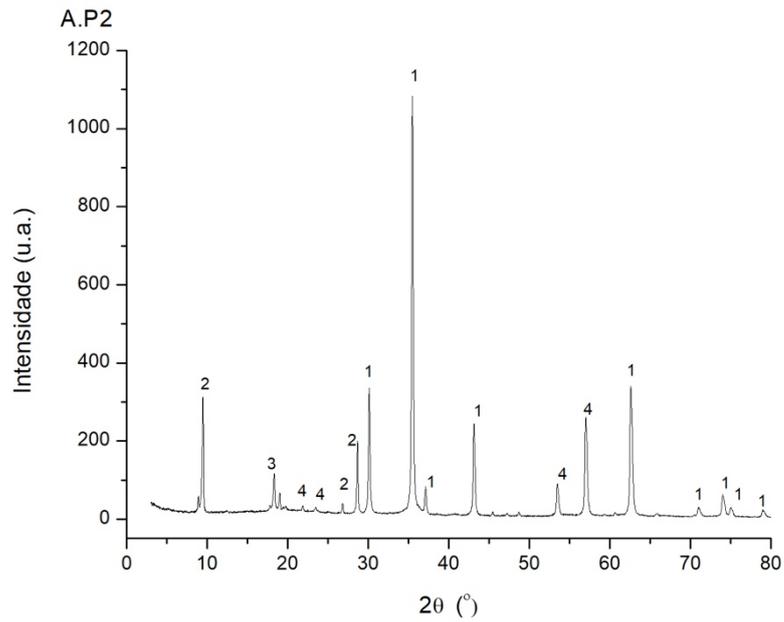
Tabela 17. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra AP.1 apresentado na Figura 28.

Legenda da figura	ICDD	Nome	Fórmula Química	Score
1	01-075-1609	Óxido de Ferro	Fe_3O_4	85
2	01-085-1063	Cloreto de Silicato de Alumínio e Cálcio	$\text{Ca}_{1.5}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}$	22
3	00-042-0026	Óxido de Silício 1-Aminoadamantano	$\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{128}\text{Si}_{64}$	11

Fonte: Autor (2018)

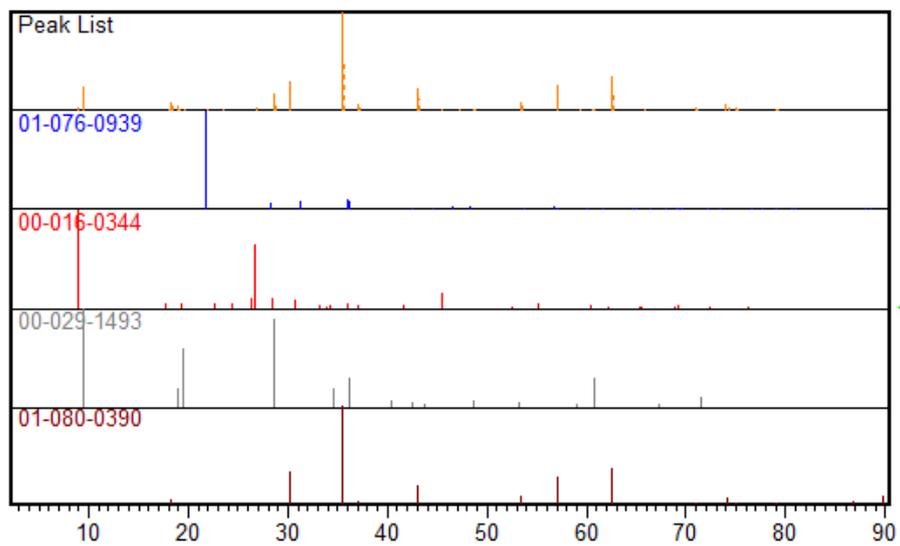
Na Figura 28 e Tabela 17, observam-se picos referente ao Óxido de Ferro (Fe_3O_4) numerados como 1 (BLANEY). Ao Cloreto de Silicato de Alumínio e Cálcio, numerados como 2. E ao Óxido de Silício 1-Aminoadamantano, numerados como 3. As análises de EDS, para os pontos selecionados não mostraram a presença de Nitrogênio, isto não quer dizer que esta substância não esteja presente nas amostras, já que é uma análise qualitativa (Tabela 9).

Figura 30. Difratoograma DRX amostra A.P2



Fonte: Autor (2018)

Figura 31. Difratoograma da amostra A.P2, com as cartas cristalográficas 01-076-0939; 00-016-0344; 00-029-1493; 01-080-0390



Fonte: Autor (2018)

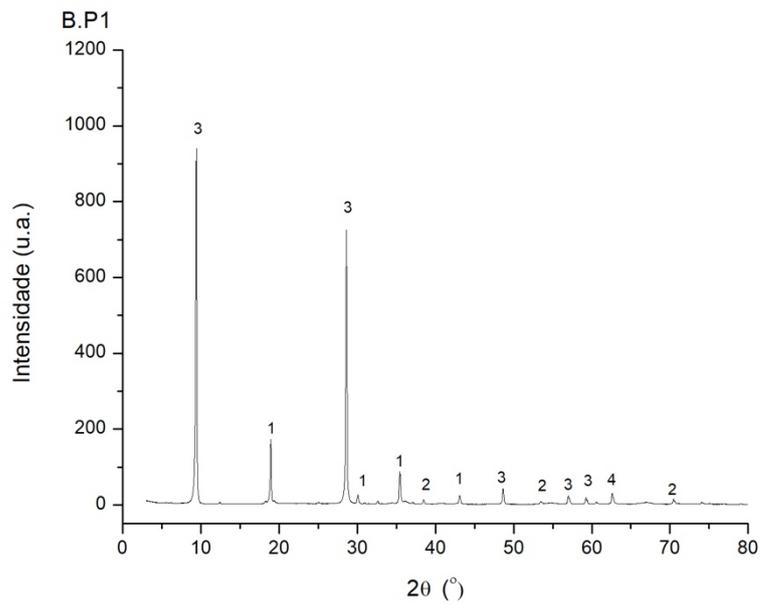
Tabela 18. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra AP.2 apresentado na Figura 30

Fonte: Autor (2018)

Legenda da figura	ICDD	Nome	Fórmula Química	Score
1	01-080-0390	Óxido contendo Titânio, Alumínio, Magnésio e Ferro	$Fe_{0.65}Fe_{1.81}Mg_{0.42}Al_{1.1}Ti_{0.03}O_4$	79
2	00-016-0344	Silicato básico de Flúor, Alumínio, Magnésio e Potássio	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}F_2$	31
3	00-029-1493	Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	38
4	01-076-0939	Óxido de Silício	SiO_2	9

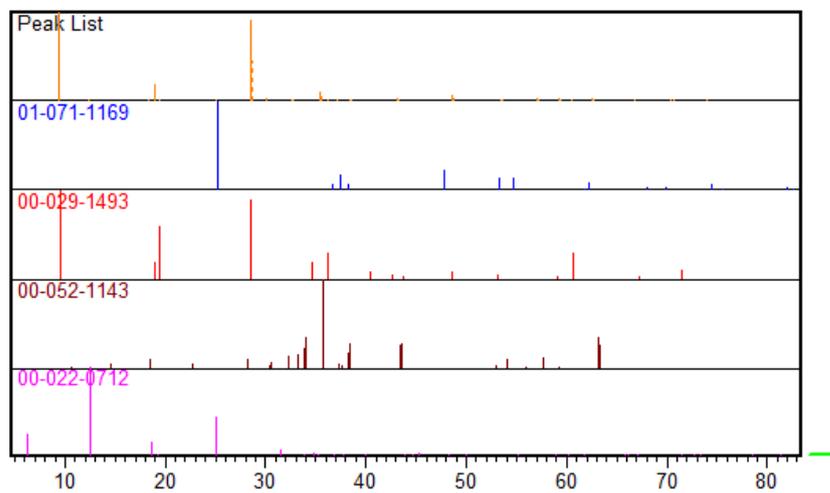
Na Figura 30 e Tabela 18, observam-se picos referente ao Óxido contendo Titânio, Alumínio, Magnésio e Ferro, numerados como 1. Ao Silicato básico de Flúor, Alumínio, Magnésio e Potássio, numerados como 2. Ao Talco, numerado como 3, também conhecido como Esteatita, possui coloração variando de branca à cinza (AGUIAR et al, 2002). E ao Óxido de Silício, numerado como 4, também conhecido como Sílica, de coloração branca, quando pura (REBELLO, 2004). As análises de EDS, para os pontos selecionados não mostraram a presença de Titânio e Potássio, isto não quer dizer que estas substâncias não estejam presentes nas amostras, já que é uma análise qualitativa (Tabela 10). As análises de FTIR não apresentam ligação de Ti-O mesmo observando os picos característicos de maior intensidade para o Óxido de Titânio, podendo sugerir que o Potássio seja um contra íon em um dos reagentes que fazem parte da composição da amostra.

Figura 32. Difratoograma DRX amostra B.P1



Fonte: Autor (2018)

Figura 33. Difratoograma da amostra B.P1, com as cartas cristalográficas 01-071-1169; 00-029-1493; 00-052-1143; 00-022-0712



Fonte: Autor (2018)

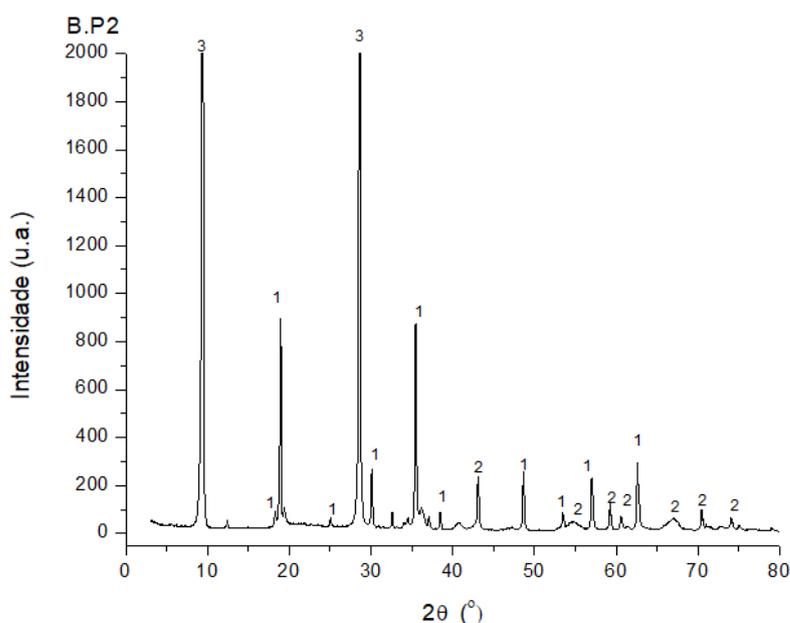
Tabela 19. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra BP.1 apresentado na Figura 32

Legenda da figura	ICDD	Nome	Fórmula Química	Score
1	00-052-1143	Óxido de Silício de Ferro	$Fe_{2.35}Si_{0.65}O_4$	30
2	01-071-1169	Óxido de Titânio	TiO_2	19
3	00-029-1493	Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	39
4	00-022-0712	Hidróxido de Silicato Alumínio Níquel e Magnésio	$(Ni, Mg, Al)_6 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_8$	35

Fonte: Autor (2018)

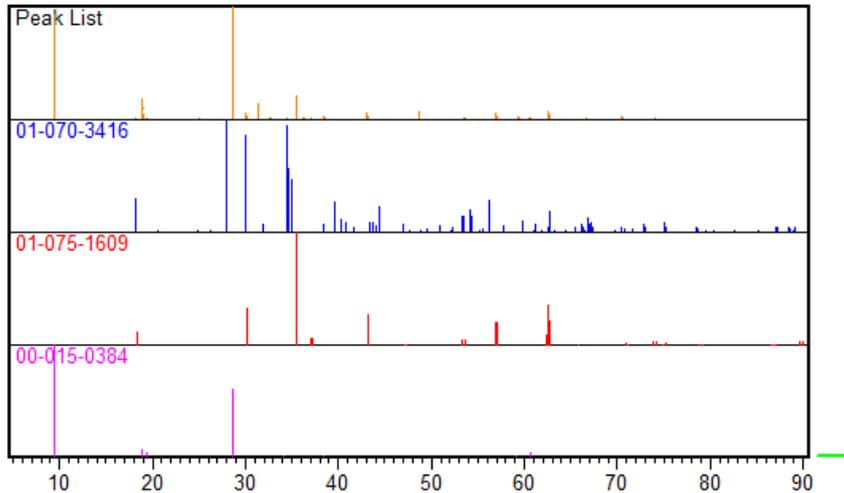
Na Figura 32 e Tabela 19, observam-se picos referentes ao Óxido de Silício de Ferro, numerados como 1 (XINGJUN et al, 2009). Ao Óxido de Titânio, numerados como 2. Ao Talco, numerados como 3 (AGUIAR et al, 2002). E ao Hidróxido de Silicato Alumínio Níquel e Magnésio, numerados como 4. As análises de EDS, para os pontos selecionados não mostraram a presença de Titânio e Níquel, isto não quer dizer que estas substâncias não estejam presentes nas amostras, já que é uma análise qualitativa (Tabela 11).

Figura 34. Difratograma DRX amostra B.P2



Fonte: Autor (2018)

Figura35. Difratoograma da amostra B.P2, com as cartas cristalográficas 01-070-3416; 01-075-1609; 00-015-0384



Fonte: Autor (2018)

Tabela 20. Cartas Cristalográficas ICDD, nomes, fórmula química do difratograma da amostra BP.2 apresentado na Figura 34.

Legenda da figura	ICDD	Nome	Fórmula Química	Score
1	01-075-1609	Óxido de Ferro	Fe_3O_4	76
2	01-070-3416	Silicato Óxido de Titânio e Cálcio	$\text{Ca}(\text{TiO})(\text{SiO}_4)$	32
3	00-015-0384	Hidróxido de Silicato de Níquel	$\text{H}_2\text{Ni}_3\text{O}_{12}\text{Si}_4$	39

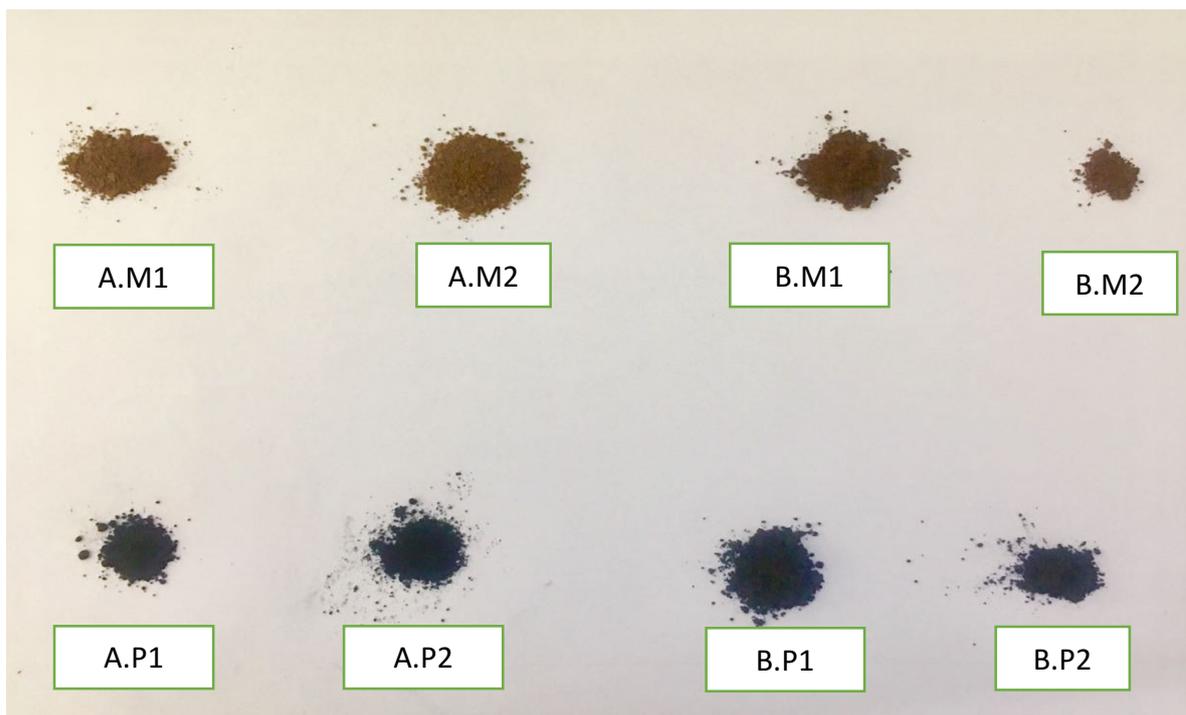
Fonte: Autor (2018)

Na Figura 34 e Tabela 20, observam-se picos referente ao Óxido de Ferro (Fe_3O_4) numerados como 1 (BLANEY). E ao Silicato Óxido de Titânio e Cálcio, numerados como 2, também conhecido como Titanita, podendo apresentar colorações amarelo avermelhado, cinza, verde ou vermelho (PUBCHEM). As análises de EDS, para os pontos selecionados não mostraram a presença de Titânio e Níquel, isto não quer dizer que estas substâncias não estejam presentes nas amostras, já que é uma análise qualitativa (Tabela 12).

5.4 COLORIMETRIA

A Figura 36 apresenta as imagens das amostras utilizadas para as análises e a Tabela 4 mostra os dados do CIELAB obtidos para todas as amostras. A cor para as amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2 é marrom e para as amostras A.P1; A.P2; B.P1; B.P2 é preta. As amostras A.M1; B.M1; A.P1 e B.P1 são do lote 1, já as amostras A.M2; B.M2; A.P2; B.P2 do lote 2. Ao analisar os dados de CIELAB, as maiores diferenças ocorreram para as amostras A.M1 E A.M2, pois de acordo com a classificação de Quindici (2013), os valores de ΔE em unidades de CIELAB entre 1,5 – 3,0 indicam diferenças claras na avaliação da cor entre dois pigmentos e tais cores são distinguíveis para o olho humano; valores que variam de 3,0 – 6,0 remetem a diferenças muito claras de cor e valores maiores que 6,0 as diferenças são fortes.

Figura 36. Fotografia das amostras.



Fonte: Autor (2018)

Tabela 21. Resultados obtidos pela técnica de Colorimetria, mostrando os valores dos parâmetros L*, a*, b* e ΔE para as amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2; A.P1; A.P2; B.P1; B.P2.

AMOSTRA	L*	a*	b*	ΔE
A.M1	36,80	2,85	4,65	3,16
A.M2	35,32	5,63	4,88	
B.M1	33,08	1,06	3,69	0,97
B.M2	33,59	1,75	3,22	
A.P1	30,89	-0,82	0,00	2,89
A.P2	29,63	-1,12	0,46	
B.P1	32,76	-0,66	0,00	1,56
B.P2	31,28	-0,51	0,49	

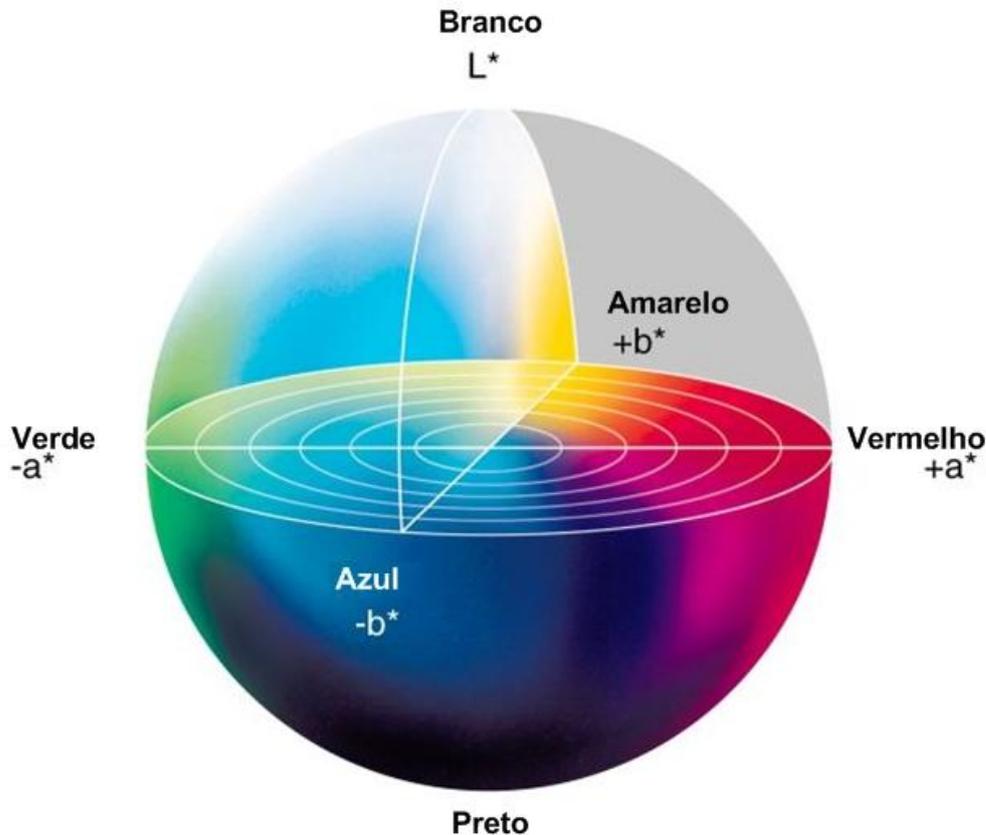
Fonte: Autor (2018)

Tabela 22- Resultados obtidos pela técnica de Colorimetria, mostrando os valores dos parâmetros L*, a*, b* e ΔE para as amostras A.M1; A.M2; B.M1; B.M2; A.P1; A.P2; B.P1; B.P2.

AMOSTRA	L*	a*	b*	ΔE
A.M1	36,80	2,85	4,65	3,89
B.M1	33,08	1,06	3,69	
A.M2	35,32	5,63	4,88	0,69
B.M2	33,59	1,75	3,22	
A.P1	30,89	-0,82	0,00	1,88
B.P1	32,76	-0,66	0,00	
A.P2	29,63	-1,12	0,46	1,66
B.P2	31,28	-0,51	0,49	

Fonte: Autor (2018)

Figura 37. Escala colorimetria CIELAB.



Fonte: Silva et. Al (2007)

Analisando-se os pares de amostras A.M1 e A.M2 e a Figura 37, percebe-se que a maior diferença é na coordenada a^* , onde a amostra A.M2 tem maior tendência à cor vermelha do que a amostra A.M1. Para as amostras B.M1 e B.M2, percebemos também que a maior diferença também está em a^* , tendo a amostra B.M2 maior tendência para o vermelho que a amostra B.M1. O mesmo se repete para as amostras A.P1 e A.P2, sendo a amostra A.P2 a que possui maior tendência para o vermelho que a amostra A.P1. Para as amostras B.P1 e B.P2 a maior diferença está na coordenada L^* ; a amostra B.P2 tem maior tendência para o azul que a amostra B.P1. As amostras A.M1; A.M2; B.M1 e B.M2, tendem ao vermelho, pelo fato do valor de a^* ser positivo e em relação a b^* as amostras tendem ao amarelo. As amostras A.P1; A.P2; B.P1; B.P2 tendem ao verde devido aos valores de a^* serem negativos e em relação ao b^* tendem também ao amarelo.

A coloração preta pode ser formada quando misturado, vermelho, amarelo e azul em proporções iguais. Para obtenção do marrom, misturam-se as cores laranja (obtido a partir do vermelho e amarelo), juntamente com o azul (SILVEIRA, 2015).

Quando observado ΔE exposto na Tabela 21, depara-se com um valor alto para os pares de amostras A.M1 e A.M2 e para A.P1 e A.P2, analisando-se juntamente com os resultados de DRX nota-se o manganês na amostra A.M2, que não é observado para a amostra A.M1, e para as amostras A.P1 e A.P2 nota-se o Óxido de Titânio, que pode ser um indicativo de diferença obtido na colorimetria.

Quando analisado para produtos de mesma coloração, porém nas diferentes linhas, exposto na Tabela 22, as amostras A.M1 e B.M1, possuem $\Delta E = 3,89$; A.M2 e B.M2, possuem $\Delta E = 0,69$; A.P1 e B.P1, possuem $\Delta E = 1,88$ e A.P2 e B.P2, possuem $\Delta E = 1,66$. De acordo com a Tabela 22 apenas o par com diferença de 0.69(A.M2 e B.M2) estaria dentro do limite de qualidade de um produto, ou seja, as diferenças de cor não são perceptíveis a olho nu. A qualidade do produto está relacionada com a cor, por isso espera-se que um padrão seja mantido, quando existe grande diferença de ΔE , significando que as sombras de mesmo lote são visualmente diferentes, podendo implicar na má qualidade do produto formado.

6 CONCLUSÃO

Pela análise de FTIR, juntamente com os grupos funcionais dos corantes, sugere-se que apenas um dos corantes foi utilizado na formulação das amostras, sendo ele o ácido carmínico, de coloração vermelha, o que pode ser confirmado pela colorimetria já que para ambas as amostras, o vermelho faz parte da formação da cor marrom e também da cor preta.

Não existem grandes diferenças dentre as quatro amostras quando analisadas pela técnica de FTIR, observou-se semelhança entre os espectros das amostras A.M1 e A.M2, dentro das amostras da cor marrom apresentam uma banda em 899 cm^{-1} , sendo que estas duas apresentam a mesma tendência de cor para o vermelho, segundo a análise colorimétrica. As amostras A.P1 e A.P2 não apresentam a banda em 799 cm^{-1} , característico de C-H anéis meta-dissubstituídos e/ou estiramento da ligação do Fe-O, que é observado para todas as outras amostras e também apresentam cores tendendo para o vermelho como observado para o parâmetro a^* segundo dados de colorimetria.

Pelas análises de colorimetria, observou-se que a cor é um dos indicativos de qualidade do produto e analisando a mesma cor, porém em lotes diferentes, foram encontradas diferenças de tonalidade, podendo significar uma baixa qualidade do produto. Pode-se sugerir que as diferenças entre a linha A e B devem ser decorrentes dos custos das matérias primas empregadas na confecção de tais sombras.

Pelas análises de EDS/ MEV para todas as amostras observa-se a presença de magnésio, ferro e silício, e nas amostras de coloração preta o alumínio também é observado. O cálcio é observado para as amostras A.M1(marrom) e A.P1 (preta), e o cloro é observado apenas para a amostra A.M2.

Pelas análises de DRX, as cartas cristalográficas mostram a presença de Óxido de Ferro em todas as amostras, além de outros metais. Todas as amostras apresentam o que foi citado pelo fabricante e as cores escolhidas não apresentam minerais classificados como tóxicos.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

As análises de EDS dão uma ideia dos possíveis metais presentes na amostra. Tendo estes valores qualitativos é possível fazer uma investigação quantitativa utilizando-se absorção atômica para se verificar se atende ou não a legislação para determinados metais.

8 REFERÊNCIAS

- ABIHPEC. **Faturamento de Higiene Pessoal, perfumaria e cosméticos**. 2018. Disponível em: < <https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/PANOMARA-DO-SETOR-2016.pdf> >. Acesso em: 20 maio 2018.
- AGUIAR M. P.; NOVAES A.; GUARINO A.; **remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Rio de Janeiro. Quim. Nova, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002.
- AMARAL NETO, R. F. **Efeitos dos Metais Pesados na Saúde Humana**. 2013. Disponível em: <<http://www.robertofrancodoamaral.com.br/blog/envelhecimento/efeitos-dos-metais-pesados-na-saude-humana>>. Acesso em: 14 outubro 2016.
- ANVISA. **Resolução - Rdc N° 211, De 14 De Julho De 2005**.
- ANVISA. **Resolução - Rdc N° 215, De 25 De Julho De 2005**.
- ANVISA. **Resolução - Rdc N° 47, De 08 De Setembro De 2009**.
- ANVISA. **Resolução RDC n° 44, de 9 de agosto de 2012**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3285555/RDC_44_2012_.pdf/a2489836-8233-40bc-b880-c7719ae356fc > Acesso em: 23 maio 2018.
- ANVISA. **Resolução RDC n° 79, de 28 de agosto de 2000**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/guia/html/79_2000.pdf>.
- APARECIDA, S.A.P.; PIRES. A.V.; ALVES, D.E.M.; CARLOSMAGNO, S.M.; LIMA, A. A.; ARÇARI, D. P. **Estudo sobre cosméticos faciais relacionados a maquiagem**. v. 1918, n. 1999, p. 1–9, 2007
- ARAUJO, T. S.; SOUZA, S. O.; **Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta**. v. 4, n.11. Scientia Plena. 2008. Acesso em: 12 novembro 2018. Disponível em: <https://scientiaplenu.emnuvens.com.br/sp/article/view/721/374>
- ASSIS, M. B. S.; REZENDE, I. H. W. S.; SEMAAN, F. S.; MAIA, R. C.; MORAES, G. N.; PEREIRA, R. P.; **Nanopartículas de óxido de ferro: efeito da síntese e funcionalização sobre o tamanho das partículas**. 2017. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/ipqm/sites/www.marinha.mil.br/ipqm/files/etmq/43.pdf>. Acesso em: 01 novembro 2018.
- BASKETTER, D. A.; SELBIE, E.; SCHOLLES, E. W.; LEES, D.; KIMBER, I. B.; A., P. **Results with OECD recommended positive control sensitizers in the maximization. Buehler and local lymph node assays. Food and Chemical Toxicology**.1993. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8444389> > Acesso em: 20 setembro 2018.
- BLANEY, L., **"Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications"** (2007). Volume 15 - 2007. Paper5. Disponível em: <http://preserve.lehigh.edu/cas-lehighreview-vol-15/5>. Acesso em 1 novembro 2018.

BRINDLEY, G. W.; PHAM, T. H.; **The Nature Of Garnierite I: Structures, chemical compositions and color characteristics.** *Clay and clay minerals*, USA, vol. 21, p 27- 40, 1973.

CLARO, F. A. **Mercúrio no amálgama odontológico: riscos da exposição, toxicidade e métodos de controle - revisão da literatura.** *Revista Biociências*, vol. 9, n. 1, p. 47-53, 2003.

CONSTANTE, F.; STRINGHETTA, P.; SANDI, D. **Corantes alimentícios.** *B.CEPPA*, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 203-220, jul./dez. 2002.

DELLA, V.P.; **Síntese e Caracterização do pigmento cerâmico de hematita, obtido a partir da carepa de aço, encapsulada em sílica amorfa obtida através da casca do arroz.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica.** *Química Nova*, v. 34, p. 1193–1199, 2011.

GARCIA, L. R. A.; **Caracterização Mineralógica dos Minerios de Magnesita do Conjunto Mineiro Pedra Preta-Jatobá-Pomba.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais. 2004

GIMBERT, F.; VIJVER, M. G.; COEURDASSIER, M.; SCHEIFLER, R; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; BADOT, P. **Environmental Toxicology & Chemistry.** 2002.

GOOSSENS, J. **Beleza - um Conjunto em Harmonia.** São Paulo: Harbra, 2004.

HAWKES, S. **“Heavy metals”—a meaningless term (IUPAC Technical Report).** *Journal of Chemical Education*, v. 74, p. 1347, 1997.

HENRIQUES. A.B.; **Caracterização E Estudo Das Propriedades Eletrocínéticas Dos Minerais De Ferro: Hematita, Goethita E Magnetita.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais. 2012.

MICHALUN, M. V.; MICHALUN, N. **Dicionário de ingredientes para a cosmética e cuidados da pele.** 3. Ed. São Paulo: SENAC, 2010.

NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds.** 2. Ed. John Wiley& Sons, Inc. 1970

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Substâncias químicas perigosas à saúde e ao meio ambiente.** São Paulo: Cultura Acadêmica, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia.** 4. Ed. Boston: Cengage Learning. 2010

PASCALICCHIO, A. **Contaminação por metais pesados: Saúde pública e medicina ortomolecular.** São Paulo: Annablume, 2002.

PORTO, B. A. A. **Influência da ação oxidante do selênio da indução de radiosensibilidade e morte celular na levedura *Saccharomyces cerevisiae***. 2012. Dissertação (Mestrado). Comissão Nacional de Energia Nuclear. Belo Horizonte. 2012.

PUBCHEN; **Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia**. Banco de Dados Composto PubChem; CID = 5483991, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5483991> (acessado em 24 de setembro de 2018).

QUINDICI, M. **O segredo das cores**. 1. ed. São Paulo: All Print, 2013.

REBELLO, Tereza. **Guia de produtos cosméticos**. 7 ed. São Paulo: SENAC, 2004.

SANTOS, A. M.P. dos. **Saiba ler o rótulo de um cosmético**. 2011. Disponível em: <http://mulher.sapo.pt/moda-beleza/corpo-estetica/saiba-ler-o-rotulo-de-um-cosme-1124947.html>. Acesso em: 16 maio 2018.

SATHYA K.; SARAVANATHAMIZHAN R.; BASKAR G.; **Ultrasound assisted phytosynthesis of iron oxide nanoparticle**. India. 2018.

SENSIENT, **Cosmetic Technologies**. 2017. Disponível em: <http://www.sensient-cosmetics.com/pageLibre000105db.aspx>. Acesso em: 27 outubro 2018

SERVICES, N. J. D. OF HEALTH AND SENIOR. (ANTIMONY TRIOXIDE) **RECOMENDACIONES MÉDICAS Exámenes médicos Exposiciones combinadas Efectos crónicos sobre la salud Riesgo de câncer Riesgo para la reproducción Otros efectos a largo plazo**. 2004.

SILVA, N.; FURLANI, D.; NETZ, D. **Uso cosmético de patches: artigo de revisão**. 2012.

SILVA. C.P; MARMITT. S; HAETINGER. C; STÜLP. S; **Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico**; Eng. sanit. ambient.; Vol.13 - Nº 1 - jan/mar 2008, 73-77. 2008.

SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. **Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas**. Rem: Rev. Esc. Minas, Ouro Preto , v. 60, n. 3, p. 477-482, Sept. 2007 . Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672007000300007&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 01 novembro 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672007000300007>.

SILVEIRA, L. M.; **Introdução à teoria da cor**. 2. ed. Curitiba: Ed. UTFPR, 2015. 169 p. : il. color.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 460pp, 2000.

SOUZA, A.; VAL, L. da C. **Mica: Balanço Mineral Brasileiro**. 2007. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=4374>. Acesso em: 16 maio 2018.

SOUZA, C. M. A. **Biodegradação de cianeto em efluente siderúrgico utilizando lodo da estação de tratamento biológico e lodo liofilizado, em escala laboratorial e planta piloto**. 2014. Dissertação (Mestrado). Escola de engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

THIVES, F. M.; CASTRO, J. C.; PIVA, M. **Maquiagem Mineral: Uma análise do produto brasileiro**. 2010. Disponível em: <<http://siaibib01.univali.br/pdf/jessica%20castro,%20monica%20piva>> Acesso em: 12 setembro 2018.

VIDOTTI, E. C; ROLLEMBERG, M. C. **Espectrofotometria derivativa: uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos**. Quim. Nova, Vol. 29, No. 2, 230-233, 2006.

VIGARELLO, G. **História da beleza**. São Paulo: Ediouro, 2006.

XINGJUN W.; MIAO G.; BINGQUING H.; GOUFENG S.; PING L.; YU L.; FUCHEN W.; ZUNGHONG Y. **Study on surface morphology and selectivity of precipitated iron catalysts of fts**. AsiaPac. J.Chem. Eng.; 4: 723-728. 2009.