

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E
INFORMÁTICA INDUSTRIAL – CPGEI

DANIELLE CRISTINE NARLOCH

**ANÁLISE ELEMENTAR DOS COSMÉTICOS: ESMALTES DE UNHA
E ARGILAS**

TESE

CURITIBA

2021

DANIELLE CRISTINE NARLOCH

**ANÁLISE ELEMENTAR DOS COSMÉTICOS: ESMALTES DE UNHA E
ARGILAS**

Elementary analysis of cosmetics: nail polishes and clays

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de “Doutora em Ciências” - Área de Concentração: Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Sergei Anatolyevich Paschuk.

CURITIBA

2021



4.0 Internacional

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es).

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Curitiba



DANIELLE CRISTINE NARLOCH

ANÁLISE ELEMENTAR DOS COSMÉTICOS: ESMALTES DE UNHA E ARGILAS

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutora Em Ciências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Área de concentração: Engenharia Biomédica.

Data de aprovação: 26 de Março de 2021

Prof Sergei Anatolyevich Paschuk, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Janine Nicolosi Correa, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Lucia Regina Rocha Martins, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Marcelino Jose Dos Anjos, Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro (Ufrj)

Prof Valeriy Denyak, Doutorado - Instituto de Pesquisa Pele Pequeno Principe - Ipppp

Prof Walmor Cardoso Godoi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 16/03/2021.

Dedico este trabalho àqueles que mais estiveram presentes na minha vida durante toda a trajetória acadêmica, meus pais Daniel e Elizabeth e irmão Alysson. Agradeço por todo apoio, atenção, dedicação, conselhos, companheirismo e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela presença constante em minha vida e por me dar forças nos momentos de desafios e dificuldades.

À minha família por acreditar em mim e por dar apoio, amor e incentivo.

Ao meu namorado Rafael Guilherme Dangui de Carvalho pelo companheirismo, amor e carinho.

À UTFPR pelo curso e equipamentos ofertados.

Ao CPGEI pelos docentes e apoio financeiro em viagens para congressos na área da pesquisa.

Ao meu orientador professor Dr. Sergei A. Paschuk pela confiança e orientação.

À professora Dra. Janine N. Corrêa, pela ajuda com seus conhecimentos e conselhos.

Ao professor Dr. Walmor Godoi e a Fernanda B. Auffinger pela parceria no trabalho com as argilas cosméticas.

Ao técnico de laboratório Alexandre e ao mestrando Lucas, ambos do CMCM, por realizarem as medidas das amostras de argilas cosméticas e dos esmaltes com as técnicas do MEV-EDS e DRX.

Ao técnico do LAMIR da UFPR Bruno Barros pela análise das argilas com DRX.

Ao professor Irineu Mazzaro pelo treinamento fornecido na UFPR sobre DRX.

Aos professores Dr. Guilherme Zahn e Dr. Paulo Sergio Cardoso da Silva do IPEN por ajudar na realização das medidas com a técnica de espectrometria gama e ativação neutrônica.

Aos professores que compõe esta banca por terem aceitado o convite e pelas sugestões apresentadas.

A Catarina A. M. P. Torres, minha querida amiga, por me ensinar a operar o equipamento de EDXRF e ajudar nos momentos de dificuldades das análises dos resultados.

Ao Alessandro L. Lara por compartilhar seus conhecimentos sobre a técnica de EDXRF no início do doutorado.

Aos meus colegas do laboratório e os que conheci por meio das disciplinas durante o curso, agradeço imensamente pela ajuda, conselhos e companhia. E todos os amigos e familiares pela torcida durante esses anos.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento (001).

RESUMO

NARLOCH, Danielle C. **Análise elementar dos cosméticos: esmaltes de unha e argilas**. 2021. 98 f. Tese – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define os cosméticos como sendo produtos compostos por substâncias naturais ou sintéticas, de aplicação na superfície externa do corpo. Na Resolução RDC nº 83, de junho de 2016, há 1373 substâncias proibidas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, com base na lista de substâncias proibidas no documento da União Europeia. Elementos como Cl, Ni, As, Be, Cd, Cr, I, P, Pb, Hg, Se, Zr, Co, Te, Tl e substâncias radioativas estão presentes na lista. A legislação canadense estabelece que os elementos tóxicos como Pb, As, Cd, Hg e Sb não devem ser utilizadas como ingredientes. O objetivo deste trabalho foi caracterizar e quantificar os elementos químicos presentes em esmaltes de unha e argilas cosméticas por meio de algumas técnicas analíticas instrumentais. A metodologia aplicada consistiu nas medidas das amostras com diversas técnicas de caracterização elementar. O equipamento de EDXRF utilizado é composto por tubo de raios X modelo MINI-X e detector *silicon drift*, modelo 123SDD. Outras análises dessas amostras foram realizadas com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) da marca Zeiss, modelo EVO MA 15 e com o Difratorômetro de Raios X da Shimadzu XRD 7000. Além dessas técnicas, as argilas foram submetidas às análises com espectrometria gama e ativação neutrônica, para verificar os radionuclídeos presentes. Os resultados obtidos indicam a presença dos seguintes elementos nos esmaltes analisados: Mg, Al, P, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Bi. As argilas cosméticas apresentaram os elementos Mg, Al, P, As, Se, Ba, Co, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Sb, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Zr, Sr, Th, U, Pb e Ra. Alguns elementos encontrados, como As, Cl, P, Cr, Sb, Ni, Zr e Pb são proibidos ou restritivos segundo a legislação da ANVISA e as legislações internacionais. A bioacumulação dessas substâncias no organismo pode ocasionar distúrbios metabólicos.

Palavras chave: Análise com ativação com nêutrons. Difração de raios X. Espectrometria gama. Fluorescência de raios X. Metais tóxicos.

ABSTRACT

NARLOCH, Danielle C. **Elementary analysis of cosmetics: nail polishes and clays**. 2021. 98 f. Thesis – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

In Brazil, The Brazilian Health Regulatory Agency (ANVISA) defines cosmetics as being composed of natural or synthetic substances, which are applied to the external surface of the human body. In the Resolution RDC No. 83 of 28 June 2016 there are 1373 prohibited substances in personal hygiene products, cosmetics and perfumes, based on the list of prohibited substances in the European Union document. Elements such as Cl, Ni, As, Be, Cd, Cr, I, P, Pb, Hg, Se, Zr, Co, Te, Tl and radioactive substances are present in the list. Canadian legislation establishes that toxic elements such as Pb, As, Cd, Hg and Sb should not be used as ingredients. The objective of this work was to characterize and quantify the chemical elements present in nail polishes and cosmetic clays by means of some instrumental analytical techniques. Measurements of the samples with the equipment of EDXRF of AMPTEK were performed. This equipment model MINI-X contains two detectors *silicon drift*, model 123SDD. Other analyzes of these samples were carried out using the Scanning Electron Microscope (SEM) together Dispersive Energy Spectrometer (DES), both Zeiss brand, EVO MA 15 model and Shimadzu XRD 7000 X-Ray Diffractometer (XRD). In addition to these techniques some clays were subjected to gamma spectrometry analysis at the Nuclear and Energy Research Institute (IPEN) to verify the radionuclides present. Obtained results indicated the presence of the following elements in the nail polishes analyzed: Mg, Al, P, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba and Bi. The cosmetic clays presented the Mg, Al, P, As, Se, Ba, Co, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Sb, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Zr, Sr, Th, U, Pb and Ra elements. Some detected elements are prohibited and restrictive according to ANVISA and international legislation such as As, Cl, P, Cr, Sb, Ni, Zr and Pb. The bioaccumulation of these substances in the body can cause metabolic disorders.

Keywords: Gamma Spectrometry. Neutron activation analysis. Toxic metals. X-ray fluorescence. X-ray diffraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Espectros de emissão de raios X	19
Figura 2 - Probabilidade da ocorrência (σ) das interações de acordo com o número atômico do objeto absorvedor e a energia do fóton	20
Figura 3 - Componentes do sistema de detecção por EDXRF	22
Figura 4 - Componentes do MEV.....	24
Figura 5 - Interação do feixe primário com a amostra	25
Figura 6 -Desenho esquemático dos componentes do detector	26
Figura 7 - Difração de raios X por um cristal.....	27
Figura 8 - Componentes do equipamento de difração de raios X	28
Figura 9 - Espectrômetro gama	31
Figura 10 - Equipamento de EDXRF e a amostra de argila preta posicionada abaixo do arranjo tubo-detector.....	44
Figura 11 - Espectro de energia do recipiente de acetato proveniente da análise de EDXRF com tubo de Au	46
Figura 12 - Amostras de esmaltes (A) e exposição das amostras de esmaltes com o equipamento de EDXRF	49
Figura 13 - Prensa hidráulica manual e amostra sendo prensada.....	52
Figura 14 - Argilas cosméticas branca (A1), preta (A2), vermelha (A3), amarela (A4) e verde (A5) em formato de pastilhas delgadas	52
Figura 15 - Pastilha de argila preta posicionada para medida com o equipamento de EDXRF	53
Figura 16 - Amostras de argilas cosméticas em pó	54
Figura 17 - Amostras de esmaltes depositadas nos porta amostras prontas para serem revestidos com ouro	56
Figura 18 - Imagem da argila A1 obtida pelo MEV	57
Figura 19 - Espectros de energia do polivitamínico proveniente da análise de EDXRF com tubo de Ag. A- espectro até 25 kV; B-espectro até 10 kV	60
Figura 20 - Espectros sobrepostos do esmalte de unha incolor e branco	62
Figura 21 – Espectro de energia dos esmaltes brancos provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag	64
Figura 22 - Espectro de energia dos esmaltes cinzas provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag.....	65
Figura 23 - Espectro de energia dos esmaltes rosas provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag	66
Figura 24 - Espectro de energia do esmalte F7 (rosa) proveniente da análise de EDXRF com tubo de Ag	67
Figura 25 - Espectro de energia dos esmaltes marrons provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag	68
Figura 26 - Espectro de energia dos esmaltes vermelhos provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag	69

Figura 27 - Espectro de energia dos esmaltes vermelhos provenientes da análise de EDXRF demonstrando as linhas $K\alpha$ do elemento Ba	69
Figura 28 - Espectro de energia dos esmaltes roxos provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag	70
Figura 29 - Espectro de energia do esmalte de unha roxo B16 provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag	71
Figura 30 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas brancas com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.	80
Figura 31 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas pretas com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.	81
Figura 32 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas vermelhas com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.	82
Figura 33 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas amarelas com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.	83
Figura 34 - Espectro de energia da argila A5 (verde) proveniente da análise de EDXRF com tubo de Ag.	84
Figura 35 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas verdes com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Séries radioativas.....	29
Tabela 2 - Quantidade permitida dos elementos presentes em cosméticos.....	38
Tabela 3 - Especificações do tubo MINI-X.....	45
Tabela 4 - Composição da amostra de referência feita de polivitamínico.....	48
Tabela 5 - Composição das argilas cosméticas da marca A, segundo informações contidas nas embalagens.....	50
Tabela 6 - Composição da argila cosmética D5, segundo informações contidas nas embalagens.....	51
Tabela 7 - Elementos menores e concentrações presentes no NIST Typical Diet 1548a.....	59
Tabela 8 - Elementos traço e concentrações presentes no NIST Typical Diet 1548a.....	59
Tabela 9 – Resultado da análise com EDS dado em porcentagem (%) e quantitativa com EDXRF (em W%) de esmaltes de unha.....	61
Tabela 10 - Fração de massa de cada elemento presente nos esmaltes de unha, em porcentagem.....	63
Tabela 11 - Resultado das medidas das concentrações dos elementos presentes nas argilas cosméticas da marca A com ativação neutrônica.....	74
Tabela 12 - Resultados das medidas das concentrações dos elementos presentes nas argilas cosméticas da marca A e as incertezas por meio da espectrometria gama em Bq/kg.....	75
Tabela 13 - Minerais presentes nas argilas cosméticas identificados por meio da difração de raios X.....	76
Tabela 14- Composição mínima e máxima das argilas cosméticas analisadas com MEV- EDS.....	78

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ABIHPEC – Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Bq – Becquerel

BSE – *Backscattering Electron*

CMCM – Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

DPP – Processador de Pulso Digital

DRX – Difração de Raios X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

EDXRF – Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia

END – Ensaio Não Destrutivo

EUA – Estados Unidos da América

eV – Elétron Volt

FDA - *Federal Food and Drugs Administration*

FD&C Act – *Federal Food, Drug, Cosmetic Act.*

HPGe – Germânio Hiperpuro

IPEN – Instituto de Pesquisa e Energia Nuclear

keV – Quilo Elétron Volt

kg – Quilograma

kV – Quilovolt

MCA – Analisador Multicanal

MeV – Mega elétron Volts

mg - Milígrama

mSv – Mili Sievert

NIST – *National Institute of Standards and Technology* (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)

μA – Micro Ampere

nm – Nanometro

NORM – Materiais Radioativos de Ocorrência Natural

ppm – Partes por Milhão

SDD – *Silicon Drift Detector*

SE – *Secondary Electron* (Elétron secundário)

SI – Sistema Internacional

TSFR – Resina Formaldeído Tolueno Sulfonamida

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation

UTFPR -Universidade Tecnológica Federal do Paraná

XRF – *X-ray Fluorescence* (Fluorescência de Raios X)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 MOTIVAÇÕES	15
1.2 OBJETIVOS	17
1.2.1 Objetivo Geral	17
1.2.2 Objetivos específicos	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	18
2.1.1 Produção de raios X	18
2.1.2 Interação da radiação eletromagnética com a matéria	20
2.1.3 Sistema de detecção por EDXRF	21
2.1.4 Comparação da EDXRF com outras técnicas de análise elementar	23
2.1.5 Preparo das amostras analisadas com EDXRF	23
2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	23
2.2.1 Funcionamento do MEV	24
2.2.1.1 Elétrons Secundários (“ <i>secondary electron</i> ” SE)	25
2.2.1.2 Elétrons Retroespalhados (“ <i>backscattering electron</i> ” BSE)	26
2.3 MICROANÁLISE ELETRÔNICA POR EDS	26
2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	27
2.5 RADIOATIVIDADE	29
2.5.1 Espectrometria gama	31
2.5.2. Análise por Ativação com nêutrons (NAA)	31
2.6 COSMECÊUTICOS VS COSMÉTICOS	32
2.6.1 Toxicidade dos cosméticos	33
2.6.2. Metais e semimetais	35
2.7 LEGISLAÇÃO NACIONAL E INTERNACIONAL PARA COSMÉTICOS	37
2.8 ESMALTES DE UNHA	39
2.8.1 Breve histórico	39
2.8.2 Composição química	39
2.8.3 Áreas de aplicação da técnica XRF na análise de esmaltes de unha	41
2.9 ARGILAS COSMÉTICAS	42
2.9.1 Breve histórico	42
2.9.2 Composição das argilas cosméticas	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44

3.1 EXPERIMENTOS COM EDXRF	44
3.1.1 Equipamento de EDXRF	44
3.1.2 Esmaltes de unha	45
3.1.2.1 Preparo das amostras de esmaltes de unha	46
3.1.2.2 Preparo da amostra de referência	47
3.1.2.3 Medidas dos esmaltes de unha	48
3.1.2.4 Análise quantitativa dos esmaltes de unha	49
3.1.3 Argilas cosméticas	50
3.1.3.1 Preparo das amostras de argilas cosméticas	51
3.1.3.2 Preparo da amostra de referência	53
3.1.3.3 Medidas das argilas cosméticas com EDXRF	53
3.2 EXPERIMENTO DE DRX	54
3.2.1 Argilas cosméticas	54
3.3 ESPECTROMETRIA GAMA	55
3.4 ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA	55
3.5 TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV) ACOPLADA AO EDS	55
3.5.1 Esmaltes de unha	56
3.5.2 Argilas cosméticas	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ESMALTES DE UNHAS	58
4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ARGILAS COSMÉTICAS	73
4.2.1 Argilas brancas	79
4.2.2 Argilas pretas	80
4.2.3 Argilas vermelhas	81
4.2.4 Argilas amarelas	83
4.2.5 Argilas verdes	84
5 CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS	89
APÊNDICE - RESULTADO DA ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ESMALTES DE UNHA COM EDXRF (TUBO DE Ag)	95
ANEXO - RELATÓRIO DE CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR EM AMOSTRAS DE ARGILAS COSMÉTICAS PELOS MÉTODOS DE ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS E ESPECTROMETRIA GAMA	97

1 INTRODUÇÃO

Um produto é classificado como cosmético de acordo com sua finalidade, ou seja, a forma como é aplicado no corpo humano e se tem como objetivo limpar, embelezar, ocasionar atratividade ou modificar a aparência. Dessa forma, pode-se afirmar que os cosméticos são produtos destinados ao uso externo com o objetivo de proteger, perfumar e embelezar diversas regiões do corpo. As maquiagens, tinturas capilares, esmaltes de unha, máscaras argilosas, cremes de beleza, talcos são alguns exemplos de cosméticos (US FDA, 2020; BRASIL, 1976; ANVISA, 2000).

A formulação dos cosméticos pode conter elementos que ocasionem reações adversas em indivíduos com hipersensibilidade. Dentre essas reações estão o prurido, eritema, ressecamento e descamação, queimação, edema, pápulas, acne, urticária, manifestações alérgicas respiratórias e anafiláticas, como asma, rinite e pneumonia por hipersensibilidade, além daquelas correlacionadas com o uso crônico (COSTA, 2012).

Devido aos riscos causados pela bioacumulação de metais e outras substâncias químicas no organismo humano, existem resoluções nacionais e internacionais sobre limites para composições cosméticas e lista de substâncias proibidas e restritivas (ANVISA, 2006; ANVISA, 2016; UNIÃO EUROPEIA, 2009; CANADA, 2007).

Atualmente, a Resolução RDC nº 83 da ANVISA, de junho de 2016, invalida algumas disposições da Resolução RDC nº 48 (ANVISA, 2006, 2016). Nessa Resolução atualizada há maior quantidade de substâncias proibidas em produtos cosméticos, com base na lista de elementos proibidos no documento da União Europeia. Elementos como Cl, Ni, As, Be, Cd, Cr, I, P, Pb, Hg, Se, Zr, Co, Te, Tl e substâncias radioativas estão na lista (ANVISA, 2016; UNIÃO EUROPEIA, 2009).

Por outro lado, a legislação canadense afirma que elementos como Pb, As, Cd, Hg e Sb oferecem perigo à saúde por apresentarem toxicidade e, conseqüentemente, não permite que sejam utilizados como ingredientes. Entretanto, como esses metais e semimetais são impurezas presentes no ambiente, a legislação estabelece o limite de 10 partes por milhão (ppm) para essas impurezas (CANADA, 2007).

Devido à importância em verificar a qualidade de produtos de beleza, este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização elementar de esmaltes de unha e argilas cosméticas, bem como comparar os resultados com as normas nacionais e internacionais vigentes. Para a

análise desses produtos foram utilizados os seguintes métodos: espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF), microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) e difração de raios X (DRX). Para a análise de radionuclídeos naturais presentes nas argilas cosméticas foi utilizada a espectrometria gama e a ativação de nêutrons.

1.1 MOTIVAÇÕES

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), em 2019, o Instituto de pesquisa estratégica para mercados consumidores (o Euromonitor) classificou o Brasil como o 4º maior mercado mundial de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. Essa colocação foi atingida pelo fato de o país faturar 30 bilhões de dólares em vendas ao consumidor, representando 6,2% do consumo global. Os três países que mais vendem cosméticos são os Estados Unidos (18,3%), a China (12,7%) e o Japão (7,7%), respectivamente (ABIHPEC, 2019).

Devido ao aumento do consumo de cosméticos, torna-se mais importante conhecer sobre a composição e a segurança no uso desses produtos. Embora, o uso de cosméticos seja seguro e existem legislações as quais os fabricantes devem seguir, há estudos que comprovam a presença de metais (Pb, Ni, Cd) e de semimetais (As e Sb) em diversos tipos de cosméticos como batons, sombras de olhos, pó compacto, lápis de olho, rímel, hidratante labial, argilas cosméticas e esmaltes de unha (SOGUT *et al.*, 2016; GROSSER, DAVIDOWSKI E THOMPSON, 2011; IWEGBUE, 2016; UKONAKU *et al.*, 2020; KILIC, KILIC E SOYLAK, 2021).

A presença dos metais e semimetais quando entram em contato com sistemas biológicos podem se tornar tóxicos dependendo da dose, da via, da duração e da frequência da exposição (LIU, GAYER e WAALKES, 2012).

No caso dos esmaltes de unha os indivíduos são expostos durante a sua aplicação por meio da inalação dos componentes voláteis e do contato com as unhas e a pele (GROSSER, DAVIDOWSKI e THOMPSON, 2011). Dessa forma, o contato do organismo com alguns elementos presentes na formulação dos esmaltes como o Ni, por exemplo, pode ocasionar dermatite de contato (BOLOGNIA, JORIZZO E SCHAFFER, 2015; COSTA, 2012; OGA,

CAMARGO e BATISTUZZO, 2008). Elementos tóxicos como Ni, As, Cd, Cr, Hg e Co foram encontrados em cosméticos (SANI, GAYA e ABUBAKAR, 2016; SOGUT *et al.*, 2016).

As argilas minerais são amplamente utilizadas como matéria prima de diversos produtos, como medicamentos e produtos de cuidado e higiene pessoal, incluindo os cosméticos. As argilas cosméticas e máscaras argilosas são aplicadas na pele e a sua função ocorre devido a absorção na pele. Por isso, é essencial conhecer mais propriedades desse cosmético, pois há poucas informações sobre os efeitos que causam no corpo humano, bem como compreender sobre a estabilidade físico-química, a permeabilidade e a citotoxicidade (MORAES *et al.*, 2017).

Do mesmo modo que os esmaltes, segundo ANVISA (2000), as argilas podem conter metais tóxicos em sua formulação. Neste contexto, devido a matéria-prima empregada na fabricação desses produtos, faz-se necessário verificar a composição elementar e, também, dos radionuclídeos ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K que os compõe (TOEDT, KOZA E CLEEF-TOEDT, 2005 e SILVA *et al.*, 2011).

Existem poucos estudos referentes a composição elementar de esmaltes de unha e de argilas cosméticas, os quais repostaram elementos tóxicos como Ni, As, Cd, Cr, Hg, Pb e Co (GROSSER, DAVIDOWSKI e THOMPSON, 2011; MELQUIADES *et al.*, 2015; MISRA *et al.*, 1992; SHIMAMOTO, TERRA e BUENO, 2013; MORAES, *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2011). Dessa forma, torna-se relevante realizar mais análises desses cosméticos.

O método de EDXRF é amplamente utilizado para a análise qualitativa e quantitativa de diversos tipos de materiais, sejam sólidos, líquidos, metálicos ou não metálicos. Uma das vantagens dessa técnica é não necessitar, geralmente, de preparo das amostras, sendo uma análise não-destrutiva (VERMA, 2007). Embora apresentem diferenças, os métodos de DRX e a EDS também podem ser escolhidas para a caracterização de materiais (WILLIAMS e CARTER, 2009; CULLITY, 1978).

A espectrometria gama pode contribuir para as análises pertinentes as argilas, pois detecta e quantifica elementos naturalmente radioativos (SANTOS, 2010). Por sua vez a técnica de ativação de nêutrons quantifica os seguintes elementos Na, K, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, La, Hf, Ta, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu (SILVA *et al.*, 2011).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é realizar a caracterização elementar de amostras de esmaltes de unha e argilas cosméticas.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta tese são:

- Estabelecer uma metodologia na análise dos esmaltes e das argilas cosméticas com EDXRF;
- Preparar amostra de referência para a análise quantitativa dos esmaltes de unha e de argilas cosméticas em estudo com EDXRF;
- Caracterizar e quantificar elementos químicos presentes nas amostras de esmaltes de unha e argilas cosméticas comercializadas no Brasil por meio da técnica de EDXRF;
- Analisar as amostras de argilas com a técnica de DRX a fim de obter os minerais presentes;
- Caracterizar as amostras com o EDS com a finalidade de esclarecer a presença dos elementos encontrados em algumas amostras;
- Realizar a análise qualitativa e quantitativa dos radioisótopos e dos elementos presentes nas argilas cosméticas por meio da espectrometria gama e da ativação de nêutrons, respectivamente;
- Comparar os resultados obtidos com a legislação nacional e internacional.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF – *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*) possibilita rápidas análises elementares qualitativas e quantitativas de diversos tipos de amostras, como as sólidas, líquidas, metálicas e não metálicas. O equipamento utilizado para a realização dessas análises contém basicamente um tubo de raios X e um detector, os quais possibilitam ensaios não-destrutivos (VERMA, 2007).

A radiação X produzida no interior do tubo de raios X interage com os átomos da amostra fazendo com que haja emissão de radiação com energia característica de cada elemento. Esse fóton interage com o detector, o qual está conectado ao computador onde ocorre o processamento de dados. O resultado das medidas é demonstrado no monitor em espectros de fluorescência de raios X (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002; WILLIANS e CARTER, 2009).

2.1.1 Produção de raios X

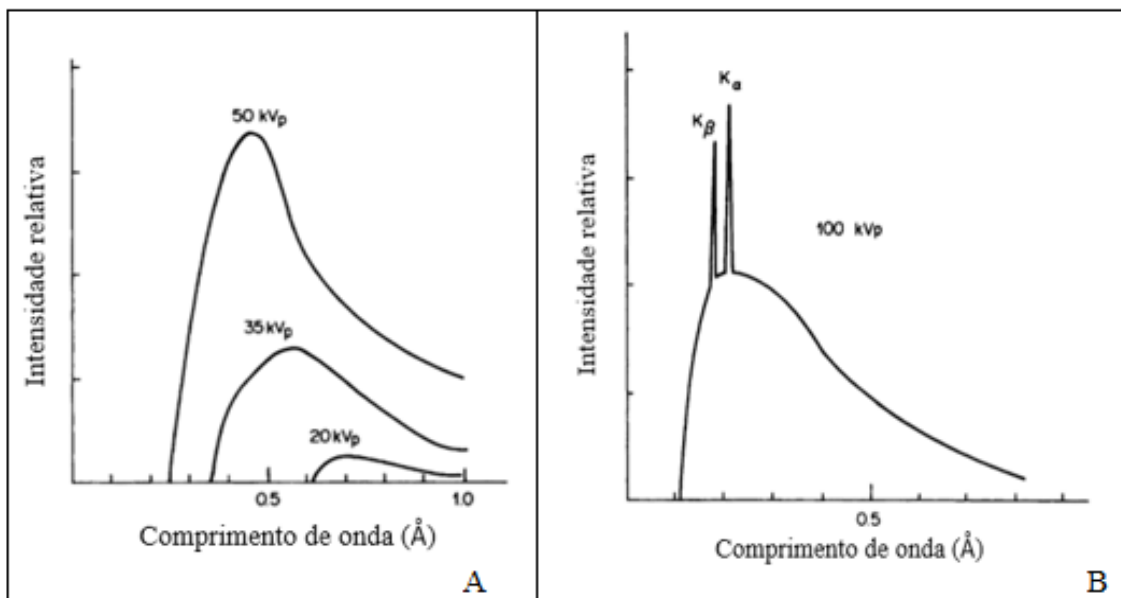
A radiação X é uma onda eletromagnética a qual pode ser produzida a partir da interação de elétrons com o alvo do tubo de raios X. A diferença de potencial no tubo de raios X faz com que os elétrons presentes no catodo se movimentem de forma ordenada, ocasionando a corrente elétrica. Devido a passagem dessa corrente ocorre o aquecimento do filamento e, conseqüentemente, a liberação dos elétrons que seguem até o anodo (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002).

A interação dos elétrons com o alvo ocasiona a produção de raios X de duas formas: raios X de freamento, também denominado *Bremsstrahlung*, e raios X característico ou radiação fluorescente (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002).

Os elétrons acelerados passam pelo campo Coulombiano do núcleo perdendo energia e sendo desacelerados, nesse momento há emissão de raios X polienergético o qual é denominado radiação de freamento. Na Figura 1 podem ser observados os espectros de raios X com a superposição de um espectro contínuo e de linhas espectrais características do alvo do tubo de

raios X. A Figura 1 representa o espectro produzido por um equipamento operado por energias diferentes (20, 35 e 50 kVp) com corrente constante. Quando a energia dos elétrons é maior ocorre maior produção de raios X de freamento. A Figura 1B apresenta a radiação característica do material do anodo sobreposto ao espectro contínuo. As linhas de emissão $K\alpha$ e $K\beta$ são assim denominadas devido ao preenchimento da vacância por um elétron da camada L, camada M e assim sucessivamente. Durante a transição eletrônica é produzida a radiação característica (TURNER, 2007).

Figura 1– Espectros de emissão de raios X



Fonte: TURNER (2007).

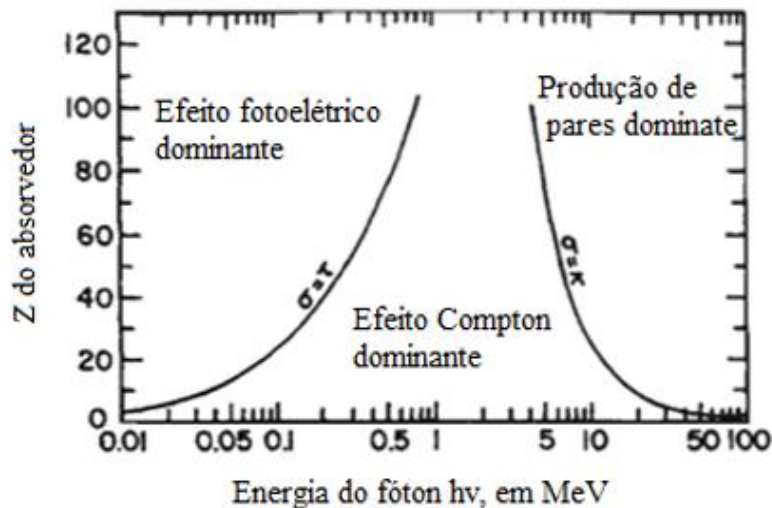
Durante a transição de níveis de energia são liberados fótons de energia característica, ou seja, serão produzidos os raios X característicos. Essa radiação pode ser proveniente da vacância na camada K preenchida pelo elétron da camada L. Nesse caso, a linha de emissão é chamada $K\alpha$. Entretanto, se a vacância na camada K é preenchida pelo elétron da camada M, então a linha de emissão é $K\beta$ (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002).

Essa radiação proveniente do tubo de raios X é a radiação primária que ao interagir com a amostra produz a radiação secundária ou feixe de fluorescência (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002).

2.1.2 Interação da radiação eletromagnética com a matéria

Quando a radiação X ou gama interage com uma amostra podem ocorrer os seguintes tipos de interação da radiação com a matéria: efeito Compton, efeito fotoelétrico, produção de pares, espalhamento Rayleigh ou coerente (ATTIX, 1986). A probabilidade da ocorrência das interações depende da energia do fóton incidente, além de duas características do material, tais como densidade e número atômico, como pode ser observado na Figura 2 (PODGORSAK, 2006).

Figura 2 - Probabilidade da ocorrência (σ) das interações de acordo com o número atômico do objeto absorvedor e a energia do fóton



Fonte: Adaptado de ATTIX (1986).

Os efeitos que podem ocorrer durante a interação da radiação com a amostra são:

Efeito Compton: ocorre quando o fóton incidente, ao interagir com a amostra, transfere energia para o elétron fracamente ligado. Este elétron é ejetado (elétron Compton) e o fóton é espalhado com energia e momento menor que o fóton incidente (ATTIX, 1986).

Espalhamento Rayleigh: é um espalhamento elástico e ocorre quando o fóton é apenas redirecionado em um ângulo pequeno sem ejetar elétrons e, conseqüentemente, sem perder energia (ATTIX, 1986). Na espectroscopia a soma dos espalhamentos Compton e Rayleigh

produzem radiação de fundo ou denominado de *background*. A intensidade do *background* depende do tipo de amostra analisada.

Efeito fotoelétrico: a probabilidade de ocorrência desse efeito é maior em interações de fótons de baixa energia ($h\nu$) e que ocorrem em materiais com alto número atômico. Esse processo é o mais importante para a espectroscopia de raios X e ocorre quando os fótons incidentes são totalmente absorvidos por elétrons mais ligados do átomo com energia potencial E_b . Os fótons absorvidos, portanto, desaparecem e o elétron é ejetado (ATTIX, 1986; VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002). É importante ressaltar que embora a energia $h\nu$ apresente um valor baixo, esta deve ser maior que a energia E_b para que o elétron seja ejetado e, conseqüentemente, o efeito fotoelétrico aconteça. O elétron ejetado sai na direção do fóton incidente, carregando o momento p . Diferente do efeito Compton, não há fóton espalhado (ATTIX, 1986).

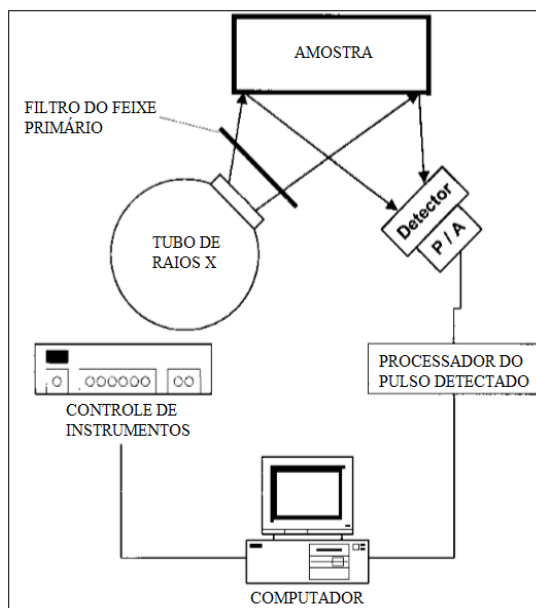
2.1.3 Sistema de detecção por EDXRF

Para realizar a análise elementar de diversos tipos de amostras com a técnica de fluorescência de raios X é possível encontrar equipamentos com características diferentes. Uma das diferenças pode ser o material em que o alvo (anodo) é feito. De acordo com alguns autores o alvo pode ser composto de Mo, Ag, Au, Gd ou Ta (SOGUT *et al.*, 2016; MELQUIADES e SILVA, 2016; TORRES, 2015; SHIMAMOTO, TERRA e BUENO, 2013; VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002).

O detector é a parte do equipamento o qual detecta feixes de radiação, independente da energia, pois o sistema de EDXRF não discrimina fisicamente a radiação secundária proveniente da amostra (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002). O detector pode ser do tipo Si (Li), Ge (Li) ou SDD, por exemplo. A radiação que atinge esse sistema é convertida para pulso de tensão. No canal de energia, ou seja, no analisador multicanal (MCA) a amplitude do pulso é analisada e a informação posteriormente é armazenada, formando um histograma referente a contagem versus energia originando o espectro de emissão de raios X que pode ser observado no monitor do computador (WILLIAMS e CARTER, 2009; BECKHOFF *et al.*, 2006).

O sistema de detecção por EDXRF está exposto no desenho esquemático da Figura 3. Os componentes demonstrados são o conjunto tubo-detector, o controle de instrumentos e o analisador multicanal (processador do pulso) (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002).

Figura 3 - Componentes do sistema de detecção por EDXRF



Fonte: Adaptado de VAN GRIEKEN E MARCOWICZ (2002).

O filtro do feixe primário é acoplado ao tubo de raios X, e tem a função de modificar o espectro de energia dos raios X. Dessa forma, é essencial que a energia (kV) e o filtro sejam adequados para obter os melhores dados do sistema de EDXRF, pois o filtro controla o *background* do sistema (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002). Alguns autores confeccionaram seus próprios filtros de acordo com a necessidade da análise. No trabalho de Santos (2014) foi feita uma pastilha de TiO_2 porque o titânio é um material com características vantajosas para filtrar energias na faixa de 3 a 16 keV, fazendo com que os fótons com energia acima de 20 keV sejam fracamente absorvidos.

O pulso detectado passa pelo processador o qual garante uma resolução de energia no espectro. Com isso, o espectro apresentado no monitor não se mostra com pico deslocado e nem distorcido, inclusive nos casos de altas taxas de contagem fornecendo resultados fidedignos para as análises (WILLIAMS e CARTER, 2009).

O método de EDXRF é capaz de detectar elementos traços e abranger quase todos os elementos da tabela periódica a partir do flúor que possui $Z=9$. A sensibilidade desse método depende de alguns fatores como a energia da radiação incidente, da geometria do equipamento (tubo-detector) e da eficiência do detector (AHUJA *et al.*, 2015).

2.1.4 Comparação da EDXRF com outras técnicas de análise elementar

Em comparação com outros métodos de caracterização de amostras como AAS (*Atomic Absorption Spectrometry* – Espectrometria por absorção atômica), NAA (*Neutron Activation Analysis* – Análise por ativação de nêutrons), PIXE (*Proton induced X-Ray Technique*) a EDXRF faz análise não destrutiva, por isso esse foi o método escolhido para esse trabalho. Todos esses instrumentos fornecem a identificação de elementos, bem como a concentração total de cada um. Portanto, a EDXRF apresenta maior facilidade na realização das análises, pois não necessita de reator nuclear como a NAA e pode analisar diversos elementos simultaneamente, diferente do AAS (AHUJA *et al.*, 2015).

Outro método utilizado para a caracterização elementar é o EDS (espectroscopia por dispersão de energia), o qual é utilizado para análise semiquantitativa desde que os elementos presentes na amostra contêm concentração mínima de 1000 ppm (0,1%) (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

2.1.5 Preparo das amostras analisadas com EDXRF

Para que o sistema de detecção forneça bons resultados a etapa de preparo adequado das amostras é fundamental. A análise da composição elementar de materiais é algo rápido e simples, entretanto é importante que o preparo da amostra seja feito de forma que reduza os erros nos resultados. Para isso o profissional deve ter cuidado durante o preparo e isso pode requerer mais tempo. O ideal é que a amostra analisada apresente distribuição homogênea de todos os elementos na superfície (VAN GRIEKEN e MARCOWICZ, 2002).

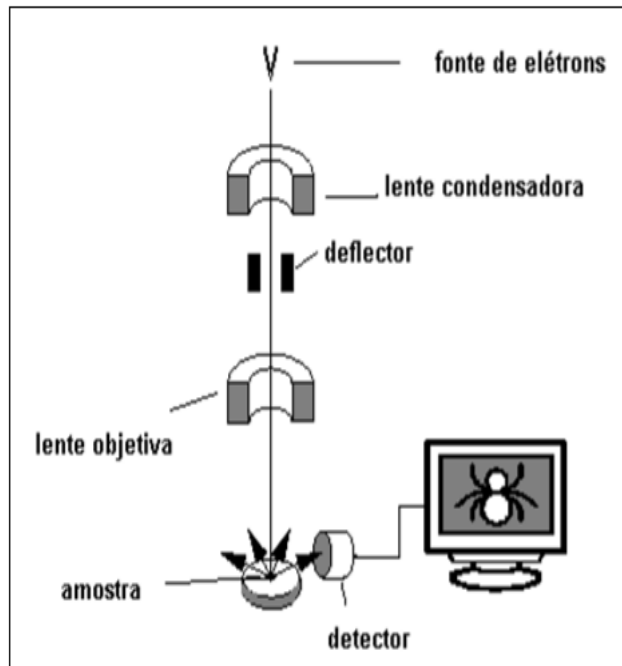
2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado para a análise rápida, morfológica e da composição elementar de amostras sólidas de forma semiquantitativa (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

2.2.1 Funcionamento do MEV

O MEV funciona a partir da emissão de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, com a finalidade de percorrer ponto a ponto da superfície da amostra estudada. Na Figura 4 podem ser observados os componentes do MEV (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

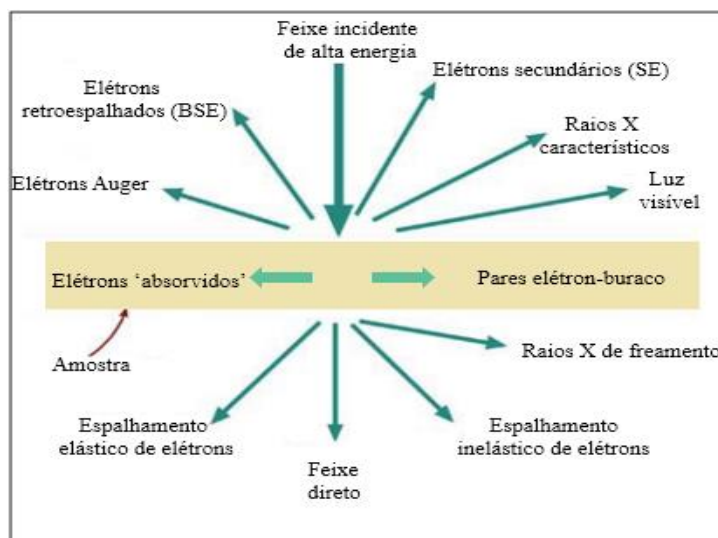
Figura 4 - Componentes do MEV



Fonte: Adaptado de DEDAVID *et al.* (2007).

O equipamento é composto pela fonte de elétrons geralmente feita por um filamento de tungstênio (W). A alta tensão entre o filamento e o anodo ocasiona a aceleração dos elétrons. Posteriormente, os elétrons são focalizados pelas lentes eletromagnéticas e ao colidirem com a amostra produzem elétrons e fótons (Figura 5), os quais são coletados pelo detector e transformados em sinal de vídeo (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

Figura 5 - Interação do feixe primário com a amostra



Fonte: Adaptado de WILLIANS e CARTER (2009).

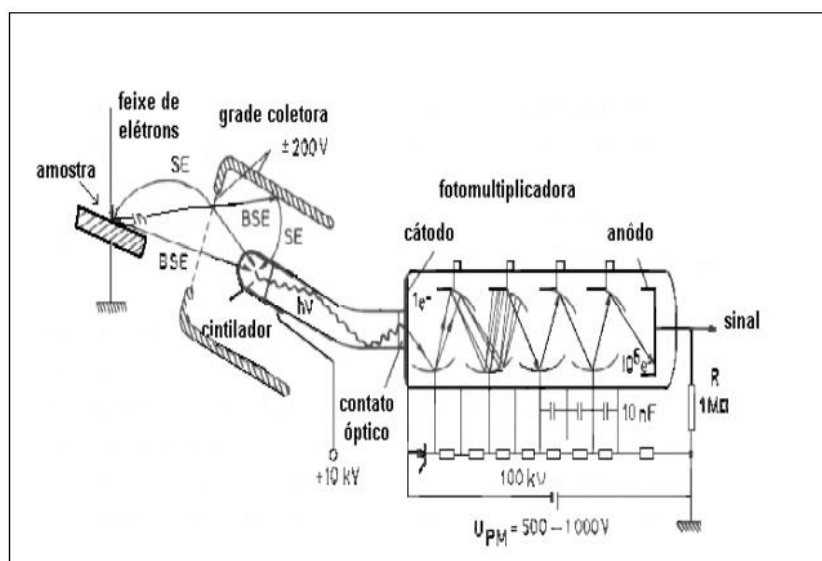
A imagem é adquirida principalmente pelos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados, bem como dos elétrons transmitidos, elétrons absorvidos e dos elétrons Auger (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

2.2.1.1 Elétrons Secundários (“secondary electron” SE)

Os elétrons secundários (“secondary electron” SE) têm baixa energia, ou seja, inferior a 50 eV e produzem imagens com alta resolução. O contraste na imagem com a técnica de MEV é obtido principalmente pelo relevo da amostra (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

O detector de elétrons secundários acelera os elétrons com energia até 10 kV, direcionando-os para um guia de luz de quartzo revestido com material cintilador. Devido a essa aceleração ocorre a emissão de fótons, os quais alcançam o fotomultiplicador que gera uma corrente de elétrons e, por fim, um ponto é produzido na tela. O esquema de funcionamento do detector pode ser observado na Figura 6 (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

Figura 6 -Desenho esquemático dos componentes do detector



Fonte: DEDAVID, GOMES E MACHADO (2007)

2.2.1.2 Elétrons Retroespalhados (“backscattering electron” BSE)

Os elétrons retroespalhados (“backscattering electron” BSE) têm energia variável de 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Se os elétrons retroespalhados tiverem energia quase igual à dos elétrons primários irá ocorrer o espalhamento elástico. Quando isso ocorre há maior produção de sinal de elétrons retroespalhados (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

O detector mais utilizado para capturar os elétrons retroespalhados é o detector de estado sólido, o qual é constituído por um par de semicondutores. A imagem produzida apresenta tons de cinza que dependem da composição da superfície da amostra estudada (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

2.3 MICROANÁLISE ELETRÔNICA POR EDS

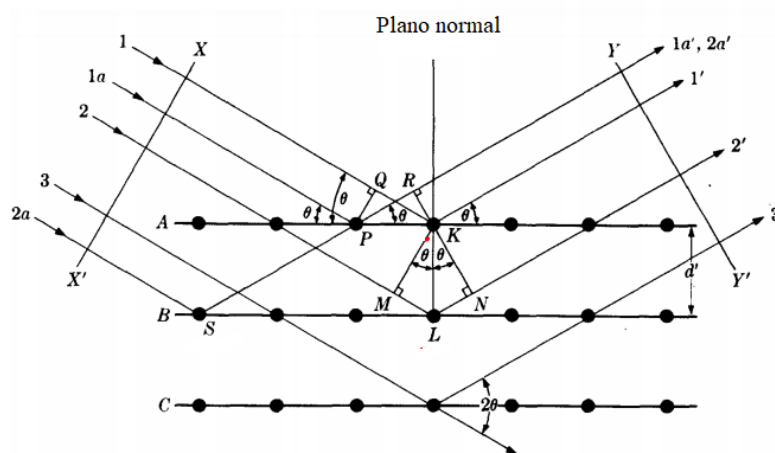
A microanálise eletrônica tem princípios similares a técnica de EDXRF, como já mencionada, pois utiliza a energia dos raios X característicos emitidos da amostra quando esta é irradiada por feixe de elétrons. Dessa forma, são obtidos espectros da amostra para todos os elementos contidos na tabela periódica (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

Os equipamentos são constituídos pelo detector de raios X e pelo MEV acoplados. O detector de raios X característicos utilizado é detector para a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) (DEDAVID, GOMES E MACHADO, 2007).

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Quando há duas ou mais ondas que encontram um obstáculo, transparente ou opaco, no caminho, ocasiona a mudança da amplitude ou da fase da frente de onda. Nesse momento ocorre o fenômeno da difração (CULLITY, 1978; HECTH, 2002).

Os raios X que incidem em uma amostra cristalina podem difratar, ou seja, ocorrem diferenças no comprimento da trajetória de diversos raios conforme pode ser visto na Figura 7 (CULLITY, 1978).



Fonte: Adaptado de CULLITY (1978).

A Lei de Bragg descreve a difração quando esta apresenta comprimento de onda (λ) é da mesma ordem de magnitude que a distância de repetição entre os centros de dispersão. A equação é representada por $\lambda = 2d \sin \theta$; onde d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de difração (CULLITY, 1978).

Portanto, a técnica de difração de raios X utiliza um tubo de raios X com mesmo funcionamento como mencionado anteriormente no item 2.1.1. Comumente, o alvo do tubo de

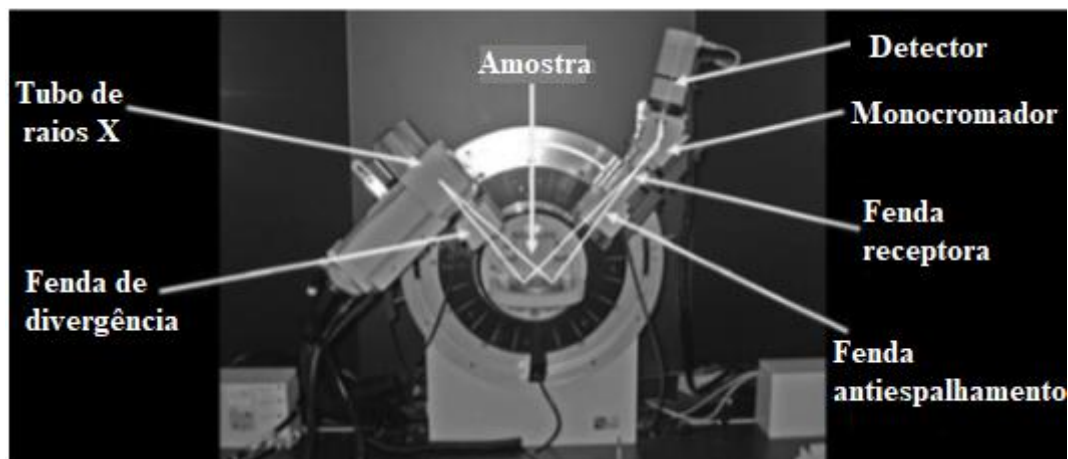
raios X presente em laboratórios é feito de Cu (1.54184 Å) ou Mo (0.71073 Å) (BLAKE *et al.*, 2009).

O alvo de Cu é melhor se comparado ao de Mo devido a capacidade de aumentar o fluxo de fótons gerados. Por outro lado, o alvo de Mo tem a vantagem de obter maior resolução que o alvo de Cu. Portanto, é recomendável que os laboratórios tenham os dois ou mais tipos de alvos para direcionar as análises de acordo com o objetivo do estudo (BLAKE *et al.*, 2009).

Na Figura 8 é possível observar a posição do tubo de raios X, onde o feixe primário passa através da fenda de divergência, a qual controla a área de iluminação da amostra mantendo o feixe menor que o tamanho da amostra. A fenda de antiespalhamento, localizada ente a amostra e o detector, tem a função de minimizar os efeitos da divergência axial. Posteriormente, a radiação passa pelo monocromador pirolítico de grafite, o qual reduz os efeitos de fluorescência (BLAKE *et al.*, 2009).

Por fim, a varredura da amostra é realizada em um ângulo θ durante o movimento de 2θ do detector. O detector capta a radiação e o sinal é convertido possibilitando a análise dos espectros em um monitor (BLAKE *et al.*, 2009; CULLITY, 1978).

Figura 8 - Componentes do equipamento de difração de raios X



Fonte: Adaptado de BLAKE *et al.* (2009).

2.5 RADIOATIVIDADE

A radioatividade é um processo que ocorre quando um elemento com núcleo instável (núcleo pai) decai para outro elemento denominado núcleo filho, o qual pode ou não ser estável. Isso ocorre sucessivamente até que o núcleo atinja a estabilidade. O decaimento radioativo baseia-se na definição da atividade $A(t)$ e da constante de decaimento radioativo λ . A atividade é dada pelo SI em Bq (Becquerel). Portanto, a atividade de uma substância radioativa com um número $N(t)$ de átomos radioativos idênticos decai em um intervalo de tempo t , como observa-se na equação (PODGORSAK, 2006):

$$A(t) = \lambda N(t) \quad (1)$$

Os elementos radioativos têm origem artificial e natural. A radiação artificial é produzida pelo homem por meio do bombardeamento de núclídeos estáveis ou núclídeos de vida longa com partículas energéticas provenientes de diversos tipos de equipamento como, por exemplo, os reatores nucleares, ciclotrons ou aceleradores lineares, tal processo é denominado como radioativação (PODGORSAK, 2006).

A radiação natural pode ocorrer devido aos elementos radioativos que são originados das quatro séries de decaimento. Os elementos provenientes dessas séries apresentam curta duração e estão em equilíbrio temporário ou secular com seus núcleos pais. O rádio-226 é um exemplo, pois tem tempo de meia vida de 1600 anos e ainda está presente no ambiente devido a constante reposição ocasionada pela série de decaimento do urânio-238. A Tabela 1 apresenta as informações das quatro séries radioativas (PODGORSAK, 2006).

Tabela 1 - Séries radioativas

Nome da série	Núcleo pai	Primeiro decaimento	n_{α}	Encontrado hoje na natureza	Tempo de meia-vida	Produto final estável
Tório	^{232}Th	$^{228}\text{Ra} + \alpha$	6	sim	14,05	^{208}Pb
Actínio	^{235}U	$^{231}\text{Th} + \alpha$	7	sim	0,704	^{207}Pb
Neptúnio	^{237}Np	$^{233}\text{Pa} + \alpha$	7	não	$2,144 \times 10^{-3}$	^{209}Bi
Urânio	^{238}U	$^{234}\text{Th} + \alpha$	8	sim	4,47	^{206}Pb

Fonte: Adaptado de PODGORSAK (2006).

Os seres humanos estão constantemente expostos a radiação por meio dos materiais radioativos de ocorrência natural (NORM). Estes encontram-se no ar, no solo, na água e nos alimentos. Dessa forma, a exposição acontece durante a inalação, a ingestão e pelo contato com a pele (PODGORSAK, 2006 e UNSCEAR, 2000).

De acordo com a UNSCEAR (2008), as concentrações médias de radionuclídeos presentes no solo, em diferentes países, é de 33 Bq/kg para ^{238}U , 45 Bq/kg ^{232}Th , 32 Bq/kg para ^{226}Ra e 412 Bq/kg para ^{40}K . No entanto, esses valores são bastante variáveis. Existem áreas onde as concentrações médias atingem valores maiores como, por exemplo, 1000 Bq/kg para ^{238}U , 360 Bq/kg para ^{232}Th e 3200 Bq/kg para ^{40}K (UNSCEAR, 2008).

No corpo humano, o ^{40}K está naturalmente distribuído devido a ingestão de alimentos e de água, correspondendo a 0,18% nos adultos e 0,02% nas crianças. A dose equivalente anual nos tecidos para o ^{40}K no corpo é de 165 $\mu\text{Sv/a}$ para os adultos e 185 $\mu\text{Sv/a}$ para as crianças. Devido a homogeneidade na distribuição do ^{40}K no organismo, considera-se a dose efetiva apropriada para esses mesmos valores. Por outro lado, os elementos ^{230}Th , ^{232}Th , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{210}Po ficam retidos principalmente nos ossos (UNSCEAR, 2000).

Os radionuclídeos podem ser encontrados, também, em argilas minerais utilizadas para fins farmacêuticos e cosméticos. A concentração de ^{226}Ra nessas argilas varia de 27 ± 2 Bq/kg a $59,7\pm 1,87$ Bq/kg. Além desse elemento outros também foram encontrados, como ^{238}U , ^{232}Th , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K . Esses resultados foram obtidos por meio das técnicas de espectrometria alfa e gama, as quais se complementam (ROSELLI *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2011). A técnica de espectrometria gama será discutida no tópico seguinte.

Portanto, a presença de radionuclídeos no corpo ocorre de forma natural e a quantidade desses elementos depende da região geológica em que os indivíduos vivem e da alimentação (UNSCEAR, 2000).

Embora existam trabalhos que relatam a presença de radionuclídeos em argilas cosméticas, não há legislação específica que estabeleça o limite de uso de radionuclídeos nesses produtos (ROSELLI *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2011). Portanto, os autores utilizam como referência o limite permitido pela UNSCEAR (2000) (SILVA *et al.*, 2011). A CNEN (CNEN NN-3.01, 2014) e a UNSCEAR (2000) estabelecem o valor de 1 mSv/ano para a dose efetiva máximo para o corpo inteiro dos indivíduos do público.

A exposição às radiações ionizantes pode ocasionar os efeitos biológicos, ou seja, se o DNA das células for atingido e houver a quebra das fitas podem ocorrer as aberrações cromossômicas. O organismo apresenta um sistema de reparo, porém quando esse reparo ocorre de forma errônea surgem a morte celular, a carcinogênese ou a mutação (HALL E GIACCIA, 2006).

2.5.1 Espectrometria gama

O método de espectrometria gama tem como objetivo detectar os radionuclídeos provenientes da série do ^{238}U e do ^{232}Th e o ^{40}K os quais emitem raios gama originados das amostras estudadas. Os elementos podem ser identificados por meio da radiação gama pelo fato dos espectros de energias e intensidades serem características. Dessa forma, a espectrometria é fundamental para a quantificação e caracterização das amostras que emitem radiação (SANTOS, 2010). O espectrômetro pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - Espectrômetro gama



Fonte: Del Claro (2013).

O equipamento é constituído por um detector semicondutor de germânio hiper puro (HPGe) envolvido por uma blindagem de chumbo. Apresenta alta eficiência de 15% e resolução, possibilitando a detecção de pequenas quantidades de radionuclídeos que estão contidos em uma amostra (DEL CLARO, 2013; SANTOS, 2010).

2.5.2. Análise por Ativação com nêutrons (NAA)

O método de análise por ativação com nêutrons (NAA) ocorre quando a amostra estudada é inserida no reator nuclear e posteriormente é bombardeada por um fluxo de nêutrons. Esse processo de bombardeamento ocasiona reações nucleares características de cada elemento químico, permitindo a caracterização elementar. Os elementos presentes na amostra liberam radiação gama, proveniente das reações nucleares, a qual é coletada por um detector

semicondutor de HPGGe (IAEA, 2001). O método permite a realização de análise não destrutiva da amostra (BODE *et al.*, 2000).

É possível quantificar, principalmente, os seguintes elementos presentes na tabela periódica: Na, K, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, La, Hf, Ta, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu (SILVA *et al.*, 2011). Essas análises podem ser utilizadas em diversas áreas como arqueologia, biomedicina, industrial, forense, geologia, ambiente, garantia de qualidade e análise de materiais de referência (IAEA, 2001).

2.6 COSMECÊUTICOS VS COSMÉTICOS

O termo cosmecêutico surgiu nos anos 80 com o Dr. Albert M. Kligman. Ele utilizou esse termo pela primeira vez durante uma reunião da Sociedade de Químicos de Cosméticos e, atualmente, é empregado como vocabulário comum. Entretanto, a maioria das normas não utiliza a palavra cosmecêutico (COSTA, 2012; MARQUES e SANTOS, 2013). Mundialmente, existem outros sinônimos adotados como, por exemplo, dermacêuticos, ativos cosméticos, cosméticos funcionais e dermocosméticos (COSTA, 2012).

Os cosmecêuticos são definidos como produtos tópicos, os quais podem alterar a estrutura e/ou as funções da pele, dos anexos cutâneos e mucosas quando em contato com essas regiões, sem função terapêutica, porém com objetivos de prevenção. Entretanto, não são utilizados apenas para fins de embelezamento (COSTA, 2012).

Comumente, a maioria dos países classificam os produtos de uso tópico em duas categorias, conhecidas como cosméticos e medicamentos. Isso devido a influência da *Food and Drugs Administration (FDA)* que utilizou como base o documento aprovado pelo Congresso norte-americano, em 1938 (COSTA, 2012).

De acordo com a FDA, os cosméticos são definidos conforme a sua finalidade, pois podem ser produtos indicados a serem friccionados, derramados, borrifados ou pulverizados, introduzidos ou aplicados ao corpo humano com o objetivo de limpar, embelezar, ocasionar atratividade ou modificar a aparência. Além da definição, a FDA cita quais são os produtos classificados como cosméticos, os quais são hidratantes da pele, perfumes, batons, esmaltes para unhas, maquiagem para os olhos e rosto, xampus, permanentes para tornar os cabelos cacheados ou crespos, tinturas e desodorantes, assim como todas as substâncias que compõe

um produto cosmético e apresentam mesma finalidade. Nessa lei, não há a categoria “cosmecêuticos”, pois afirma que um produto pode ser uma droga, um cosmético ou uma combinação de ambos (US FDA, 2020).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define os cosméticos como sendo produtos compostos por substâncias naturais ou sintéticas, de aplicação na superfície externa do corpo humano, como por exemplo, pele, cabelos, unhas, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade bucal. A finalidade do uso de cosméticos é limpar, perfumar, modificar a aparência e/ou corrigir os odores do corpo, bem como proteger ou manter as partes corporais de aplicação em bom estado (ANVISA, 2000)

Da mesma forma que a FDA, a ANVISA não apresenta a categoria “cosmecêutico” em seus regulamentos (ANVISA, 2000). Por isso, neste trabalho o termo utilizado tanto para esmaltes de unha quanto para as argilas será cosmético.

2.6.1 Toxicidade dos cosméticos

No início do século XX, grupos dos EUA tentaram criar uma regulamentação de produtos de consumo que incluísse os cosméticos devido a exposição ocasionada por elementos tóxicos como chumbo, arsênico, mercúrio e tálio na composição desses produtos. No entanto, a proposta não foi aceita pelo fato de a utilização de cosméticos ser considerada como comportamento social impróprio. Dessa forma, o consumidor era o responsável por aceitar os riscos provenientes desses produtos. Portanto, como a regulamentação não os incluiu, em 1906, surgiu a *Food & Drug Act* (COSTA, 2012).

Logo após essa tentativa, ocorreram muitos relatos sobre o perigo do uso desses produtos. Um dos casos graves que foi relatado referiu-se a uma senhora que perdeu a visão ao utilizar uma máscara para cílios. Após esse ocorrido, as autoridades política e sanitária perceberam a importância em garantir a segurança na fabricação dos cosméticos (COSTA, 2012).

Atualmente, o uso de cosméticos é seguro e existem legislações as quais os fabricantes devem seguir de acordo com o país (ANVISA, 2016). Há estudos que reportam a presença de metais (Pb, Ni, Cd) e de semimetais (As e Sb) em diversos tipos de cosméticos como batons,

sombras de olhos, pó compacto, lápis de olho, rímel, hidratante labial, argilas cosméticas e esmaltes de unha (SOGUT *et al.*, 2016; GROSSER, DAVIDOWSKI E THOMPSON, 2011; IWEGBUE, 2016; UKONAKU *et al.*, 2020; KILIC, KILIC E SOYLAK, 2021)

A importância em estudar as características dos metais é o fato de poderem apresentar toxicidade quando entram em contato com sistemas biológicos. Isso ocorre porque os metais perdem um ou mais elétrons transformando-se em cátions. Dentre os metais tóxicos os de maior importância do ponto de vista da toxicologia são o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd). Dos metais considerados pouco tóxicos podem ser citados o índio (In) e o urânio (U); e os semimetais tóxicos são o arsênio (As) e o antimônio (Sb) (LIU, GAYER e WAALKES, 2012).

Considerando que não é possível evitar a exposição do ser humano aos metais tóxicos, independente dos cuidados com segurança realizados nos processos industriais ou nos produtos de consumo é necessário conhecer os fatores que interferem na toxicidade desses metais (LIU, GAYER e WAALKES, 2012).

O grau de toxicidade de cada metal depende da dose, da via, da duração e da frequência da exposição, pois os metais não são biodegradáveis. Esses fatores e a capacidade de bioacumulação favorecem a ação tóxica dos metais (LIU, GAYER e WAALKES, 2012). Por exemplo, os produtos cosméticos podem conter Pb desde que apresentem concentrações inferiores a 10 ppm, pois foram avaliadas amostras de sangue de indivíduos que utilizam batons e a concentração estava abaixo do limite de detecção. Portanto, se em batons em que a exposição é maior devido a ingestão, nos outros cosméticos em que o uso é tópico a exposição é ainda menor devido a pequena quantidade de Pb absorvido pelo tecido cutâneo (US FDA, 2021).

O uso de cosméticos pode ocasionar reações adversas como o prurido (> 80%), eritema (70%), ressecamento e descamação (40%), queimação (40%), edema (30%), pápulas (30%), acne (25%) e urticária (20%), além de outras reações incomuns. Neste contexto, os produtos de uso tópico também podem ocasionar manifestações alérgicas respiratórias e anafiláticas, como asma, rinite e pneumonia por hipersensibilidade, além daquelas correlacionadas com o uso crônico (COSTA, 2012).

Segundo Fiore *et al.* (2020), em sua pesquisa, realizada na Itália, coletaram amostras de cabelos de crianças portadoras de autismo e analisaram os níveis de metais e semimetais tóxicos presentes por meio do espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Os resultados mostraram que há uma grande relação entre os sinais de autismo e a presença de elementos tóxicos como Pb, Al, As e Cd nos cabelos avaliados.

De acordo com essas literaturas reportadas nesse item o próximo assunto abordado será referente as características dos metais e semimetais.

2.6.2. Metais e semimetais

Abaixo são apresentadas as características de alguns metais e semimetais estudados nesse trabalho.

Selênio: é um nutriente essencial para os processos celulares pois está presente em proteínas e enzimas. Entretanto, quando em excesso pode ser citotóxico e ocasionar o câncer (SELVARAJ *et al.*, 2013). De acordo com Grosser, Davidowski e Thompson (2011) os esmaltes de unha analisados apresentaram selênio (^{82}Se) em concentrações que variaram de 0,0477 $\mu\text{g/g}$ a 128 $\mu\text{g/g}$.

Alumínio: está presente no solo, nos alimentos e na água. Dessa forma, é considerado o terceiro elemento de maior quantidade na natureza. O alumínio é muito utilizado como agente corante, agente adstringente, antitranspirante, espessante e despigmentante (COSTA, 2012). É utilizado como ingrediente em cosméticos. De acordo com ATSDR (2008) o excesso de ingestão de alumínio pode ocasionar a doença de Alzheimer. Entretanto, altos níveis de alumínio no encéfalo de portadores da doença podem ser a consequência e não o motivo, embora exista uma relação da presença de alumínio e as doenças neurodegenerativas (LIU, GAYER e WAALKES, 2012).

Titânio: é um metal de transição amplamente utilizado nas indústrias farmacêutica e cosmética como dióxido de titânio (TiO_2). Os cosméticos que apresentam esse composto são os pós compactos, os blushes, as sombras de olho, os esmaltes de unha e, essencialmente, os bloqueadores solares. O dióxido de titânio é associado com outros pigmentos para deixar o produto com aspecto perolado, acetinado, entre outros (COSTA, 2012).

Chumbo: o metal que mais ocasiona intoxicação quando entra em contato com o organismo humano é o chumbo. Atualmente, o corpo humano tem mais chumbo acumulado do que o corpo

dos ancestrais pré-históricos, sendo em torno de 500 a 1000 vezes mais. O sistema nervoso central pode ser gravemente afetado quando há grandes concentrações de chumbo no corpo. O fígado, os rins, órgãos reprodutores e trato gastrointestinal também são afetados (COSTA, 2012). Níveis de concentração 80-100 µg/dL de chumbo no sangue de um adulto pode ocasionar encefalopatia ou anemia e níveis de 10-15 µg/dL de chumbo pode gerar efeitos no útero (LIU, GAYER e WAALKES, 2012). Alguns trabalhos reportaram a presença de Pb em alguns cosméticos como batons (UKONAKU et al., 2020; KILIC, KILIC E SOYLAK, 2021) e esmaltes de unha (SOGUT *et al.*, 2016).

Mercúrio: esse elemento pode ser metálico (mercúrio elementar), orgânico e inorgânico. O mercúrio metálico apresenta coloração branco prateado (ATSDR, 1999). As partes do corpo mais comuns de acumularem mercúrio são os rins. No entanto, pode ocorrer também no fígado, nos ossos, no baço, no cérebro e no tecido adiposo. Há estudos que apontam a relação entre o mercúrio e a esclerose múltipla (COSTA, 2012). Nos esmaltes analisados no trabalho de Sogut *et al.* (2016) foi detectado o elemento Hg em apenas uma amostra com concentração de 0.998 ± 0.004 ppm.

Arsênio: é um semimetal e pode ser encontrado em quantidade expressiva na crosta terrestre. Em contato com a pele, o arsênio inorgânico pode causar irritação e dermatite de contato. Os efeitos podem ser leves e graves, podendo cessar quando a exposição for interrompida. Os efeitos leves são eritema e edema e os graves são pápulas, vesículas ou lesões necróticas (ATSDR, 2007). O arsênio apresenta carcinogenicidade humana e está relacionado com as neoplasias cutâneas, pulmonares e vesicais e provavelmente renais, hepáticas e prostáticas LIU, GAYER e WAALKES, 2012). No trabalho de Sogut *et al.* (2016) das cinco amostras de esmaltes de unha analisadas três contêm arsênio em quantidades inferiores a 10 ppm. Em argilas cosméticas foi detectado o arsênio em concentrações que variaram de 0,6-8,9 µg/g (Silva *et al.*, 2011).

Antimônio: é um metal branco prateado. Os indivíduos são expostos ao Sb por meio do solo, água e alimentos. Ainda não se sabe se esse elemento pode atravessar a barreira cutânea. A inalação do antimônio pode causar problemas pulmonares e cardíacos, se ocorrer a ingestão o indivíduo pode apresentar vômito e dores abdominais (ATSDR, 2017). De acordo com a legislação canadense os cosméticos podem apresentar o elemento Sb, como impureza, com concentração até 10 ppm pois pode apresentar propriedade tóxica para o organismo (CANADA, 2007).

Cádmio: É um metal presente na crosta terrestre, apresenta coloração branca prateada e é utilizado como pigmento, dentre outras aplicações. O Cd é um elemento tóxico e possível causador de câncer em humanos (ATSDR, 2012). Esse elemento não pode ser utilizado em formulações cosméticas conforme as legislações da ANVISA (2016) e da União Europeia, (2009), entretanto a análise realizada por Grosser, Davidowski e Thompson (2011) comprovou a presença de ^{111}Cd em concentrações que variaram de 0,0110 $\mu\text{g/g}$ a 0,0832 $\mu\text{g/g}$.

Níquel: é um metal branco prateado. É utilizado para pinturas de cerâmica, fabricação de algumas baterias, bem como é encontrado em moedas e joias. A exposição ao níquel pode ocasionar comumente reações alérgicas, em torno de 10% a 20% das pessoas são sensíveis ao níquel. Alguns compostos de níquel podem ser carcinogênicos aos humanos (ATSDR, 2005; LIU, GAYER e WAALKES, 2012) Conforme afirma Iwegbue (2016) 56% dos esmaltes de unha analisados apresentaram níquel em sua composição.

2.7 LEGISLAÇÃO NACIONAL E INTERNACIONAL PARA COSMÉTICOS

As máscaras argilosas e os esmaltes ou verniz encontram-se na categoria cosmético de grau 1, ou seja, são produtos que apresentam propriedades básicas ou elementares, as quais não necessitem inicialmente de comprovação e nem informações minuciosas a respeito da forma e restrições de uso, por causa das características intrínsecas do cosmético, pois apresentam risco mínimo (ANVISA, 2000).

A Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000, permite que cosméticos sejam constituídos por corantes orgânicos artificiais desde que as quantidades máximas de impurezas de metais estabelecidas sejam respeitadas como observa-se na Tabela 2. Além disso, esta resolução estabelece que lacas insolúveis de Bário (Ba), Estrôncio (Sr) e Zircônio (Zr), sais e pigmentos provenientes destes corantes também devem ser permitidas, contanto que se comprove sua insolubilidade por meio de teste adequado (ANVISA, 2000).

Tabela 2 - Quantidade permitida dos elementos presentes em cosméticos

Elemento	Quantidade (ppm)
bário solúvel em ácido clorídrico 0,001N (expresso em cloreto de bário)	500
arsênico (expresso em As ₂ O ₃)	3
chumbo (expresso em Pb)	20
metais tóxicos	100

Fonte: ANVISA (2000).

A RDC nº 79 foi atualizada, em 2006, para Resolução nº 48, de 16 de março de 2006, que propôs uma lista mais completa de substâncias proibidas e restritivas para a composição dos cosméticos por serem tóxicas e cancerígenas. Os elementos proibidos pertencentes à essa lista são Be, Br, Cd, Cl, Cr, I, Hg, P e fosfetos metálicos, Pb e substâncias radioativas. O cloreto de bário, arsênico, selênio e zircônio são restritivos. O selênio (Se) e seus compostos são restritivos exceto o dissulfeto de selênio contanto que estejam em conformidade com as outras listas de substâncias. No caso do Zr e seus compostos são elementos proibidos, exceto os complexos permitidos em outras listas de substâncias (ANVISA, 2006; ANVISA 2013).

Atualmente, a Resolução RDC nº 83, de junho de 2016, invalida algumas disposições da Resolução RDC nº 48 (ANVISA, 2006, 2016). Nessa Resolução atualizada, há 1373 substâncias proibidas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, com base na lista de substâncias proibidas no documento da União Europeia. Elementos como Cl, Ni, As, Be, Cd, Cr, I, P, Pb, Hg, Se, Zr, Co, Te, Tl e substâncias radioativas estão presentes na lista (ANVISA, 2016; UNIÃO EUROPEIA, 2009).

Conforme a legislação do Canadá, os metais pesados como Pb, As, Cd, Hg e Sb são consideradas perigosos por apresentarem propriedades toxicológicas ao organismo. Desse modo, esses elementos não devem ser utilizados como ingredientes no Canadá. Entretanto, como esses metais estão presentes no ambiente podem aparecer como impurezas. Portanto, a legislação estabelece o limite de 10 partes por milhão (ppm) para as impurezas. Esse valor é muito menor que os limites conhecidos por causar danos à saúde dos indivíduos (CANADA, 2007).

2.8 ESMALTES DE UNHA

2.8.1 Breve histórico

Os esmaltes de unha têm origem na China, em aproximadamente 5000 anos, o que significa cerca de 3000 aC. No período da dinastia Ming, os esmaltes e “lacquers” chineses eram compostos pela mistura dos seguintes ingredientes: cera de abelha, clara de ovo, gelatina, corantes vegetais e goma arábica. No entanto, os egípcios eram conhecidos por manchar as unhas com hena alaranjada. Em ambos países, o hábito de pintar as unhas significava a classe social a qual os indivíduos pertenciam. Durante a dinastia Chou (600 aC), as cores ouro e prata foram escolhidas, mais tarde, a realeza adotou as cores preto e vermelho nas unhas para indicar sua classe social (TOEDT, KOZA E CLEEF-TOEDT, 2005).

2.8.2 Composição química

O esmalte possui uma camada de pigmento que tem a finalidade de cobrir temporariamente a lâmina ungueal natural (BOLOGNIA, JORIZZO E SCHAFFER, 2015). O pigmento é um corante o qual fornece cor ao esmalte, podendo ser classificado como orgânico e inorgânico. Os pigmentos orgânicos são melanina, carotenos, negro-de-fumo e lacas (exemplo o sulfato de bário e de cálcio). Os pigmentos inorgânicos são os óxidos metálicos de ferro, titânio, cobre e cromo; cromatos de chumbo e ferrocianetos férricos. No caso de cosméticos cintilantes podem ser inseridas na formulação as pérolas em pó, as quais ficam em dispersões oleosas ou em nitrocelulose. A mica (silicato de alumínio e magnésio) e oxiclreto de bismuto são exemplos de pérolas (REBELLO, 2017).

Além do pigmento, o esmalte consiste de solvente volátil adicionado a agentes formadores de um filme. O filme primário é produzido a partir da nitrocelulose, o qual é geralmente encontrado no fixador de unha, responsável por fornecer brilho ao esmalte. Uma das características do filme é a permeabilidade ao oxigênio, possibilitando a troca de gás entre a atmosfera e a lâmina ungueal e, dessa forma, garantir a resistência e a hidratação da unha (BOLOGNIA, JORIZZO E SCHAFFER, 2015).

Dois componentes podem ser adicionados a nitrocelulose com o objetivo de reduzir o enfraquecimento da unha, são eles: a resina e a tosilamida formaldeído, ou também denominada resina de tolueno sulfonamida formaldeído. Ambos componentes podem desencadear dermatite de contato alérgica em alguns indivíduos. Desse modo, os esmaltes hipoalergênicos não

apresentam em sua composição esses dois componentes, sendo substituídos pela resina de poliéster ou acetato butirato de celulose o que ocasiona menor durabilidade do esmalte. Entretanto, ainda é possível que alguns indivíduos desenvolvam dermatites. (BOLOGNIA, JORIZZO E SCHAFFER, 2015). O elemento níquel pode ocasionar reações adversas aos indivíduos (COSTA, 2012). Atualmente, a regulamentação não permite a presença de níquel em cosméticos (ANVISA, 2016).

Em alguns indivíduos a aplicação de esmaltes nas unhas pode ocasionar a descoloração da lâmina ungueal e a dermatite de contato alérgica. Geralmente o uso de esmaltes vermelhos escuros podem deixar as unhas manchadas. Após 7 dias de uso contínuo desse esmalte, a lâmina ungueal torna-se amarelada, porém se removido, após 14 dias, a mancha desaparece sem a necessidade de tratamento (BOLOGNIA, JORIZZO E SCHAFFER, 2015).

De acordo com *North American Contact Dermatitis Group* 4% dos casos de dermatite de contato alérgica, como mencionada anteriormente, é proveniente do contato de indivíduos sensíveis ao tolueno sulfonamida formaldeído com o esmalte. As reações desencadeadas são o eritema e o edema na dobra proximal da unha, além de dor na ponta do dedo e edema e/ou dermatite na pálpebra (BOLOGNIA, JORIZZO E SCHAFFER, 2015).

As embalagens contem a composição dos esmaltes, entretanto não informa a quantidade desses elementos. No trabalho de Sogut *et al.* (2016) a análise foi realizada com a técnica de EDXRF, sendo o alvo do tubo de raios X de gadolínio (Gd), em que cinco marcas de esmaltes, comercializados no Peru, foram avaliadas. A técnica permitiu encontrar os seguintes elementos V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Br, Ag, I, Ba, Hg, Pb e Bi. A análise quantitativa foi realizada sem padrão de calibração (SOGUT *et al.*, 2016).

De acordo com Grosser, Davidowski e Thompson (2011), esmaltes de unha foram avaliados por ensaio destrutivo com método ICP-MS (*plasma mass spectrometry* – espectrometria de massa com plasma). Para a quantificação dos elementos estudados (Cr, Cd, Hg, Pb, Se, As) foi utilizado como padrão de referência NIST *Typical Diet* (1548a) digerido simultaneamente aos cosméticos. O preparo do padrão foi o mesmo que o das amostras analisadas. Embora, o padrão escolhido não apresente a mesma matriz dos cosméticos, contém alguns elementos semelhantes, já a quantidade de gordura varia de um tipo de cosmético para outro. Os esmaltes de unha apresentaram os elementos na faixa de 0,999 – 10,9 µg/g de Cr; 0,0110 – 0,0832 µg/g de Cd; <DL – 0,192 µg/g de Hg; 0,204 – 6,30 µg/g de Pb; 0,0477 – 161

$\mu\text{g/g}$ de Se e $<\text{DL} - 1,91 \mu\text{g/g}$ de As, onde DL é limite de detecção (GROSSER, DAVIDOWSKI E THOMPSON, 2011).

Na Nigéria foi realizada análise de 30 marcas de esmaltes por meio da técnica de espectrofotometria de absorção atômica (ASS). Dentre estas marcas estão os esmaltes produzidos na Nigéria e nos Estados Unidos da América (EUA). Os elementos Ni, Cr e Co foram encontrados em 56%, 33% e 17% das amostras, respectivamente. Além desses elementos, os esmaltes contêm baixas concentrações de Cu e Al. Portanto, os elementos Cr, Cu, Al, Co, Pb e Ni apresentam concentrações menores nos esmaltes nigerianos, se comparados com os esmaltes provenientes dos EUA (IWEGBUE, 2016).

No Brasil, algumas marcas foram avaliadas e foram identificados e quantificados os seguintes elementos: S (239 mg kg^{-1}), Ca ($7,4 \text{ mg kg}^{-1}$), Ti ($4,1 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($1,4 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($1,3 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$), Bi ($1,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Nesse caso, o resultado indica que todos os esmaltes analisados estão de acordo com a legislação nacional e internacional (MELQUIADES e SILVA, 2016).

2.8.3 Áreas de aplicação da técnica XRF na análise de esmaltes de unha

A técnica de XRF mostrou-se uma ferramenta eficaz para a análise de vestígios de esmaltes de unha em papel por discriminar as marcas de esmaltes brasileiros. Essa análise pode ser importante para a investigação de cenas de crimes, pois podem haver traços de esmaltes em papel, parede ou pedaços de unhas com esmalte (SHIMAMOTO, TERRA e BUENO, 2013).

No trabalho de Shimamoto, Terra e Bueno (2013) foi utilizado equipamento de XRF com alvo de tântalo e detector de diodo SiPIN. Os parâmetros técnicos utilizados foram de 40 kV de tensão e $7 \mu\text{A}$ de corrente durante 20s. Outro trabalho que reforça a importância da técnica de XRF na área forense empregou o uso de uma fonte radioativa de ^{238}Pu (30 mCi) para excitar a amostra e detector de Si (Li) (MISRA *et al.*, 1992).

A análise de esmaltes com equipamento de XRF com alvo de prata e detector SiPIN, com a seleção de 28 kV de tensão, $10 \mu\text{A}$ de corrente e tempo de exposição de 200s a 500s também apresentou resultados satisfatórios. Esses resultados sugeriram que o procedimento poderia ser empregado nas áreas forense, controle de qualidade na indústria tanto de matérias-

primas quanto de produtos finais, bem como na supervisão por órgãos reguladores (MELQUIADES *et al.*, 2015).

Portanto, é possível observar que a técnica de EDXRF apresenta vantagem na análise de esmaltes de unha e pode ser empregada com diferentes equipamentos e parâmetros técnicos.

2.9 ARGILAS COSMÉTICAS

2.9.1 Breve histórico

No Egito, surgiram as primeiras aplicações de máscaras faciais com a finalidade de tratamento cutâneo. Essas máscaras eram compostas por mel, leite e farinha de legumes. Por outro lado, os romanos utilizavam máscaras feitas de leite de asno, massa de pão úmida ou gordura de lã misturada com mel, ovos, farinha de cevada, feijões esmagados, bulbos de narciso, raiz de íris, chifres de vacas em pó e excremento de ave marinha. Na Ásia, época medieval, as máscaras apresentavam diferentes ingredientes como pó de pérola, jade branco, ginseng, sementes de lótus em pó e cânfora (TOEDT, KOZA E CLEEF-TOEDT, 2005).

Na Europa, final do século XIX e começo do século XX, as mulheres utilizavam uma mistura de levedura com água ou aplicavam na face apenas iogurte como cosmético. Nos anos 60, aconteceu o movimento volta-natureza que impulsionou o uso de ingredientes naturais nas máscaras “caseiras” como ovos, mel, leite, creme, morangos, pepinos, azeite de oliva, aveia e maionese (TOEDT, KOZA E CLEEF-TOEDT, 2005).

No período inicial do século XXI, além do uso de ingredientes naturais foram adicionados ativos quimicamente avançados e direcionados para cada tipo de pele dos consumidores, com o objetivo de tornar o mercado cosmético competitivo (TOEDT, KOZA E CLEEF-TOEDT, 2005).

De acordo com o tipo de ingrediente e composição química adicionada no produto cosmético, as máscaras faciais são caracterizadas conforme a sua função. Dentre essas máscaras estão as máscaras argilosas, removíveis, hidratantes e esfoliantes (TOEDT, KOZA E CLEEF-TOEDT, 2005).

2.9.2 Composição das argilas cosméticas

As argilas são originadas de rochas sedimentares de silicoalumínio e sua cor depende dos metais que as constituem. Devem ser aplicadas uniformemente sobre a pele limpa. O contato com a pele faz com que os componentes presentes sejam absorvidos ou adsorvidos pela pele por meio da ação capilar, agindo como um abrasivo suave e esfoliante (TOEDT, KOZA E CLEEF-TOEDT, 2005)

Para pele classificada como normal, oleosa ou com propensão a ter acne são utilizados, normalmente, finos sólidos particulados ou micronizados, como as argilas adsorventes, incluindo a bentonita, hectorita, silicato de alumínio e magnésio, caulim, argilas verde, vermelha e rosa, carbonato ou óxido de magnésio, óxido de zinco, sedimentos à base de lago ou rio, dióxido de titânio (TOEDT, KOZA E CLEEF-TOEDT, 2005).

No Brasil, argilas de uso cosmético e farmacêutico foram avaliadas quanto a composição elementar. Essas informações foram obtidas pela técnica de difração de raios X, ativação de nêutrons e espectrometria gama (SILVA *et al.*, 2011).

As argilas brancas são caulim principalmente formadas de caulinita (silicato de alumínio) bem cristalizada, com quantidades variáveis de quartzo e ilite (silicato laminar). As argilas verdes são classificadas como bentonitas contendo esmectitas de baixíssima cristalinidade, menor quantidade de caulinita, ilite e traços de quartzo (SILVA *et al.*, 2011).

Dessa forma, os resultados mostraram que as argilas são compostas por quantidades expressivas de Al, Mg, K, Ca, Na e Fe, pouca quantidade de Ti, Mn ou Li e elementos traços com quantidade variável. Quanto aos radioisótopos, as argilas avaliadas contêm ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K , os quais nas argilas brancas variaram em 134-188 Bq/kg de ^{238}U , 72-92 Bq/kg de ^{232}Th ; 40-51 Bq/kg de ^{226}Ra ; 72-80 Bq/kg de ^{228}Ra ; 167-252 Bq/kg de ^{210}Pb e 1088-1146 Bq/kg de ^{40}K . Nas argilas verdes os valores estão entre 58-123 Bq/kg de ^{238}U , 40-111 Bq/kg de ^{232}Th ; 27-54 Bq/kg de ^{226}Ra ; 64-92 Bq/kg de ^{228}Ra ; 144-252 Bq/kg de ^{210}Pb e 76-1069 Bq/kg de ^{40}K (SILVA *et al.*, 2011).

Conforme Silva *et al.* (2011), as argilas brancas e verdes foram analisadas por meio de ativação neutrônica para avaliar a quantidade dos elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Yb, Zn e Zr. As concentrações dos elementos proibidos pela ANVISA (2016) são de 0,6-8,9 $\mu\text{g/g}$ de As; 0,70-22,7 $\mu\text{g/g}$ de Co; 15-118 $\mu\text{g/g}$ de Cr; ND – 332 $\mu\text{g/g}$ de Zr, onde ND significa não determinado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

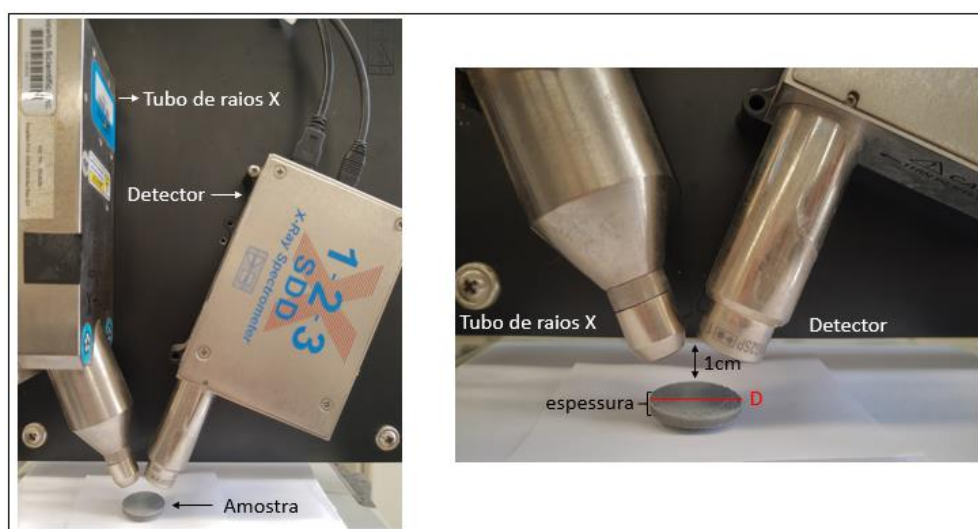
Este item aborda sobre os equipamentos, preparo das amostras e as técnicas utilizadas para a análise dos esmaltes de unha e das argilas cosméticas. As técnicas escolhidas para este trabalho foram: EDXRF, MEV/EDS, DRX, espectrometria gama e ativação de nêutrons.

3.1 EXPERIMENTOS COM EDXRF

3.1.1 Equipamento de EDXRF

Neste trabalho, a técnica de espectroscopia foi aplicada com o equipamento da AMPTEK, localizado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UTFPR. Na Figura 10, observa-se o arranjo tubo-detector e a amostra de argila cosmética em formato de pastilha.

Figura 10 - Equipamento de EDXRF e a amostra de argila preta posicionada abaixo do arranjo tubo-detector



Fonte: autoria própria.

Esse equipamento é portátil e consiste de um *kit* com dois tubos de raios X, modelo MINI-X, sendo um com alvo de prata (Ag) de espessura de 0,75 μm e outro com alvo de ouro (Au) de espessura de 1 μm . Ambos apresentam janela de berílio (Be) com espessura de 127 μm , ponto focal de aproximadamente 2 mm e potência máxima de 4W.

Os parâmetros técnicos, selecionados pelo operador, são: corrente que varia de 5 μA a 200 μA , tensão de 10-50 kV e tempo de exposição (Tabela 3).

Tabela 3 - Especificações do tubo MINI-X

Alvo	Prata (Ag)	Ouro (Au)
Espessura do alvo	0,75 μm	1 μm
Tensão do tubo	10 a 50 kV	10 a 50 kV
Corrente do tubo	5 a 200 μA	5 a 200 μA
Janela	Berílio (Be)	Berílio (Be)
Espessura da janela	127 μm	127 μm
Tamanho do ponto focal	aproximadamente 2mm	aproximadamente 2mm
Temperatura de operação	10 a 50°C	10 a 50°C
Potência	4 W	4 W

Fonte: Adaptado de CROOS, 2011

Além dos tubos de raios X e os acessórios, o equipamento tem dois detectores de *silicon drift*, modelo 123SDD, com janela de berílio. O sistema de detecção é composto, também, por pré-amplificador, Processador de Pulso Digital DP5 (DPP) com modelador de pulso, analisador multicanal (MCA) e sistema de resfriamento termoelétrico.

O programa de aquisição fornece o suporte da região de interesse (ROI), das calibrações e da visualização dos picos de energia no espectro, bem como apresenta a interface responsável pela análise dos resultados quantitativos denominada XRF-FP (*X-ray fluorescence – fundamental parameter*). Para que a análise seja feita são escolhidos os dados do equipamento como ganho, especificações do tubo de raios X e do detector e, posteriormente realizar as etapas de quantificação.

3.1.2 Esmaltes de unha

Existem diversas marcas, tipos e cores de esmaltes de unha comercializados no Brasil, desde os nacionais e os importados. Neste trabalho foram analisadas 45 amostras de esmaltes de unha, sendo 10 marcas nacionais de esmaltes do tipo cremoso de diferentes cores (9 esmaltes brancos, 4 cinzas, 10 rosas, 5 marrons, 9 vermelhos, 7 roxos e 1 incolor) com a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). As etapas

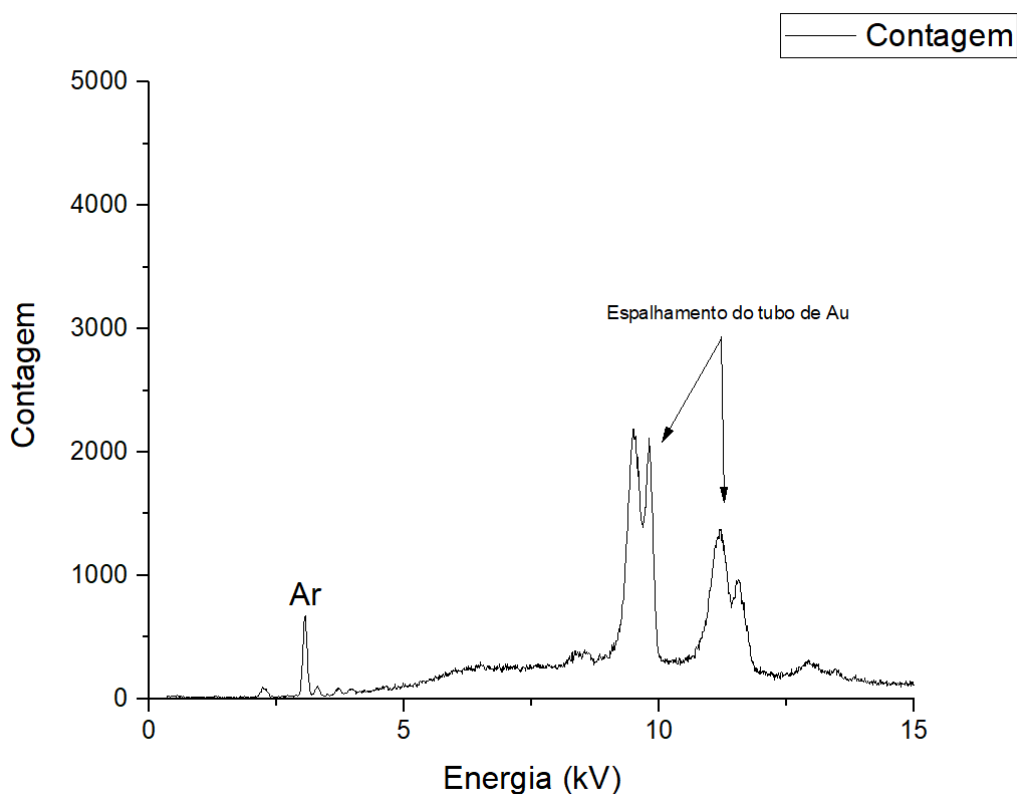
realizadas durante esse processo foram: preparo da amostra e do padrão de calibração, medidas e análise quali-quantitativa.

3.1.2.1 Preparo das amostras de esmaltes de unha

No caso dos esmaltes de unha, cada um foi depositado em um recipiente raso de acetato na quantidade de aproximadamente 0,3 ml (medido com pipeta descartável) com auxílio do pincel do próprio frasco de esmalte formando um filme de 0,3 mm de espessura (medido com um paquímetro). Após os esmaltes estarem secos (mínimo 24 horas) as medidas puderam ser realizadas, pois é melhor analisar amostras sólidas a líquidas, assim reduzindo a quantidade de *background* no espectro.

O recipiente de acetato foi previamente analisado com EDXRF, com a finalidade de garantir que não iria interferir nos resultados das medidas dos esmaltes de unha (Figura 11).

Figura 11 - Espectro de energia do recipiente de acetato proveniente da análise de EDXRF com tubo de Au



Fonte: Autoria própria

3.1.2.2 Preparo da amostra de referência

Inicialmente foi escolhido um polivitamínico em cápsula gel de 1,2 g cada, vendido em farmácia, devido aos elementos presentes em sua composição e concentrações conhecidas (Ca, Mg, I, Fe, Mn, Cu, Cr, Se, Mo, Zn). As vitaminas A, E, C, D, B5, B12, B2, B6, B1, K, biotina, niacina, ácido fólico e gordura não foram consideradas para a análise quantitativa.

A cápsula em gel foi perfurada com uma fina agulha para remover toda a polivitamina pastosa de seu interior, a qual foi depositada em um pequeno recipiente de acetato. A análise do polivitamínico foi realizada logo após a retirada do interior da cápsula, pois observou-se que se a amostra ficar dias armazenada a gordura tende a se separar e criam-se camadas que podem interferir na análise.

Portanto, a amostra de referência totalizou aproximadamente 14% da massa de todos os elementos químicos de interesse presentes na cápsula como pode ser observada na terceira coluna da Tabela 4. A composição da amostra de referência e a respectiva concentração, em W% de fração de massa, obtida pelas medidas provenientes da EDXRF podem ser observadas na quarta coluna.

Os valores obtidos pelo equipamento de EDXRF são apresentados junto com o erro do sistema de medida. O equipamento reportou para alguns elementos o valor do erro igual a zero. Dessa forma, foi estimado o erro com metade da precisão da medida resultando em 0,0005 (Tabela 4).

Entretanto, ainda faltam alguns elementos que podem estar presentes nos esmaltes. Dessa forma, optou-se por misturar o polivitamínico em gel mais o polivitamínico em pó por conter, além desses elementos o P, Cl e K; bem como as substâncias dióxido de titânio, cloreto de bário e bicarbonato de sódio e o elemento Pb acrescentados com quantidade conhecida.

Tabela 4 - Composição da amostra de referência feita de polivitamínico

Composição do padrão de calibração			
Elemento	Quantidade (mg)	Quantidade (%)	Quantidade (W%) EDXRF
Ca	50	4,2	4,095±0,009
Mg	100	8,33	7,54±0,43
I	0,033	0,003	0,003±0,0005
Fe	8,1	0,675	0,676±0,002
Mn	1,2	0,1	0,101±0,001
Cu	0,45	0,038	0,038±0,0005
Cr	0,018	0,0015	0,002±0,0005
Se	0,02	0,002	0,002±0,0005
Mo	0,023	0,002	0,003±0,0005
Zn	7	0,583	0,590±0,002
Total	166,8		

Fonte: Autoria própria

As medidas com EDXRF das amostras de referência foram realizadas e observou-se que é melhor utilizar apenas o polivitamínico em gel, pois muitos elementos em uma mesma amostra de referência ocasionaram a não detecção de todos elementos presentes, dificultando a análise dos resultados.

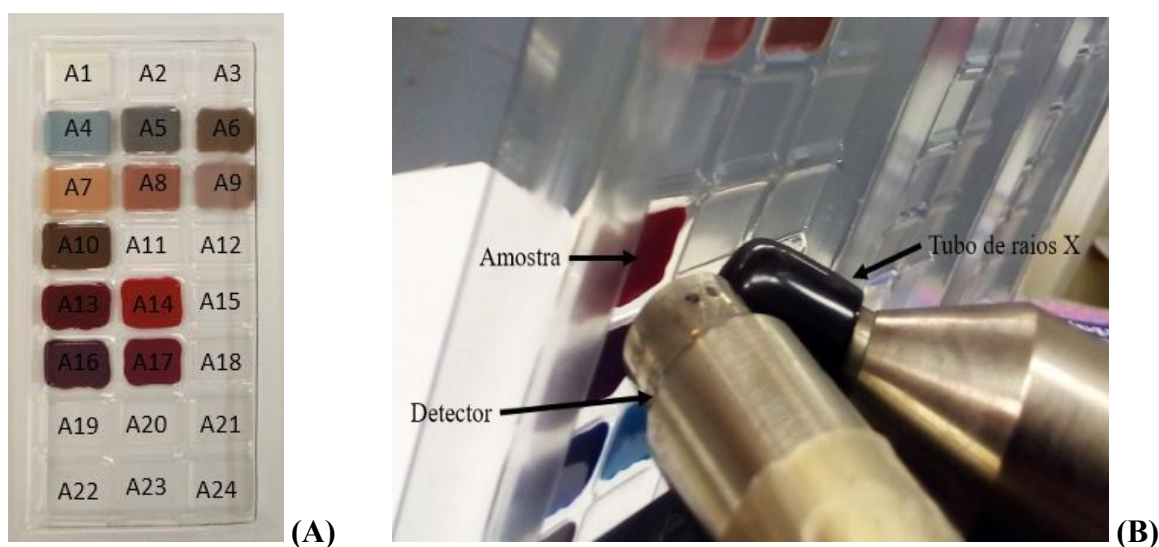
3.1.2.3 Medidas dos esmaltes de unha

Antes de iniciar as medidas das amostras de esmaltes de unha, assim como foi feito para a amostra de referência foi realizada uma exposição do padrão de calibração de aço inoxidável a fim de determinar a energia dos elementos que são identificados no espectro. A técnica aplicada nessa etapa foi de 40 kV, 5 μ A, 300s, distância de 1 cm entre a amostra e o conjunto tubo-detector, colimador de 2 mm de diâmetro interno. Ambos os tubos de raios X (Ag e Au) foram utilizados em todas medidas para a realização da análise qualitativa.

Após o sistema estar calibrado, as amostras de esmaltes foram analisadas com os parâmetros de 40 kV, 15 μ A, 900s, distância de 1 cm entre a amostra e o conjunto tubo-detector, colimador de 2 mm de diâmetro interno. O tamanho do colimador escolhido foi devido ao fato das amostras serem homogêneas. Esta técnica foi selecionada com o objetivo de abranger energia suficiente para detectar o máximo de elementos possíveis se houvesse na amostra analisada. Além disso, a corrente e o tempo de exposição foram selecionados por apresentarem espectros com melhor contagem e identificação dos picos.

A Figura 12A mostra as amostras de esmaltes de unha secas no recipiente e identificados pela marca “A” e o número representando a cor. A amostra sendo exposta pelo método de EDXRF pode ser observada na Figura 12B.

Figura 12 - Amostras de esmaltes (A) e exposição das amostras de esmaltes com o equipamento de EDXRF



Fonte: Autoria própria.

3.1.2.4 Análise quantitativa dos esmaltes de unha

A amostra de referência preparada foi medida com o tubo de raios X com alvo de Ag com a mesma técnica de exposição utilizada para as amostras de esmaltes. A partir dessa medida, foi realizada a análise com os parâmetros fundamentais do programa XRS-FP onde criou-se um arquivo *Master* com os dados dos elementos que compõe a amostra de referência, bem como a quantidade de cada elemento conhecido. O valor do coeficiente de calibração para cada elemento analisado foi obtido.

A análise das amostras foi realizada no *software* a partir dos parâmetros de ajustes do espectro como a remoção de *background*, deconvolução, pico de escape, branco, pico soma e *smoothing* e assim foi gerado um documento com a análise quantitativa.

3.1.3 Argilas cosméticas

Para a realização das medidas das amostras de argilas cosméticas (16 amostras) foi considerada a composição indicada no rótulo das embalagens (Tabela 5 e 6). As argilas vendidas a granel (amostras B) e as amostras C não apresentam a composição indicada na embalagem.

As amostras da marca A apresentam os elementos Si, Al, Fe, Ca, P, Mn, Na, Ti, Mg, K e S. O que difere as amostras A1 (branca), A2 (preta), A3 (vermelha), A4 (amarela) e A5 (verde) de acordo com as informações contidas nas embalagens é a quantidade de cada elemento. O Si, Al, Fe e Ti são os elementos mais abundantes nessas argilas (Tabela 5).

Tabela 5 - Composição das argilas cosméticas da marca A, segundo informações contidas nas embalagens

Elementos	A1 (%)	A2 (%)	A3 (%)	A4 (%)	A5 (%)
Si	60,5	45,5	53,5	65,5	62,5
Al	26,1	23,4	22	21	21,1
Fe	0,75	0,85	10	4	3,75
Ca	0,05	0,08	0,03	0,05	0,05
P	0,02	0,02	0,05	0,07	0,05
Mn	0,19	0,1	0,09	0,69	0,19
Na	0,01	0,02	0,05	0,04	0,1
Ti	0,61	1,61	1,77	1,31	1,61
Mg	0,19	0,22	0,2	0,69	0,88
K	0,7	0,5	1	2	1,7
S	<0,05	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05
P.F*	10,7	26,7	9,5	6,5	7,7

PF=Perda ao fogo

A amostra D5 é uma argila verde e contém a informação dos óxidos na embalagem, sendo que os óxidos de Si, Al e K são os mais abundantes. As concentrações em porcentagem

de cada elemento presente foram calculadas como pode ser vista na Tabela 6. A amostra E5, também argila verde, contém Al, Si e Fe. Entretanto, não indica as concentrações na embalagem.

Tabela 6 - Composição da argila cosmética D5, segundo informações contidas nas embalagens

Óxidos	D5 (%)	Elemento	D5 (%)
SiO ₂	49,1	Si	22,9
Al ₂ O ₃	19,4	Al	9,15
K ₂ O	2,44	K	2,03
Fe ₂ O ₃	8,42	Fe	5,9
MgO	2,2	Mg	1,3
Na ₂ O	0,1	Na	0,07
CaO	0,79	Ca	0,56
TiO ₂	0,84	Ti	0,5

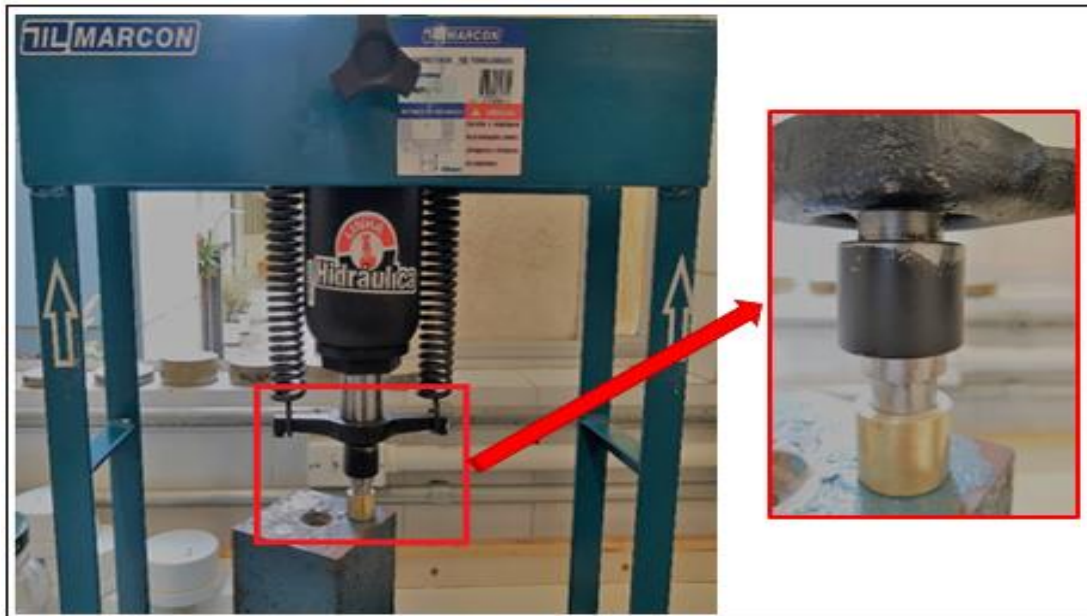
Fonte: Autoria própria

As amostras de argilas em pó passaram pelo processo de preparo em que foi realizada a compactação com a finalidade de transformá-las em pastilhas delgadas. Após essas etapas as amostras foram medidas com o método de EDXRF para identificar os elementos químicos que constituem as amostras.

3.1.3.1 Preparo das amostras de argilas cosméticas

As amostras de argilas cosméticas em pó foram transformadas em pastilhas sólidas. Primeiramente, foi utilizada a balança analítica Shimadzu, modelo AVW220D, para separar 2 gramas de cada amostra, as quais foram depositadas no porta amostra e em seguida foram compactadas com a prensa hidráulica como observada na Figura 13. A prensa manual de 10 toneladas é do fabricante Marcon Indústria Metalúrgica Ltda e está presente no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UTFPR.

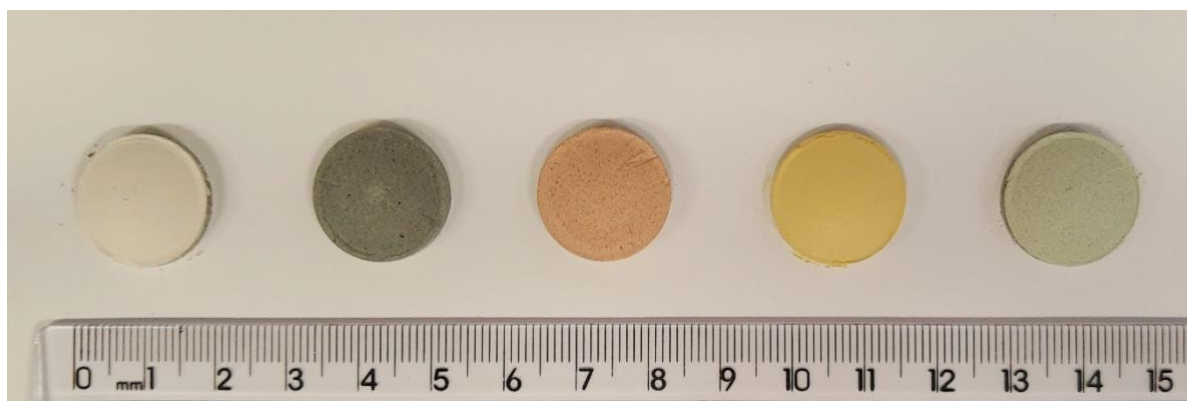
Figura 13 - Prensa hidráulica manual e amostra sendo prensada



Fonte: autoria própria

Cada amostra passou pelo mesmo processo de compactação. Utilizou-se pressão de 4 toneladas durante 15 minutos, pois pressão superior a 4 toneladas resultou em ruptura da amostra. A prensagem transformou as amostras que estavam em pó em pastilhas de aproximadamente 2 gramas de massa, 1,8 cm de diâmetro e 0,2 cm de espessura (Figura 14).

Figura 14 - Argilas cosméticas branca (A1), preta (A2), vermelha (A3), amarela (A4) e verde (A5) em formato de pastilhas delgadas



Fonte: autoria própria

3.1.3.2 Preparo da amostra de referência

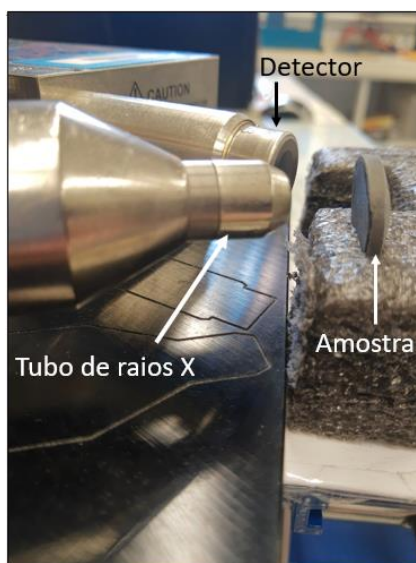
Devido ao alto custo dos padrões de calibração, para esse trabalho foi elaborada uma metodologia própria para a confecção da amostra de referência para a análise de argilas cosméticas.

Muitos componentes conhecidos da argila estão presentes na constituição dos polivitamínicos como Ca, Mg, I, Fe, Mn, Cu, Cr, Se, Mo, Zn, Cl, P e K. Dessa forma, comprimidos de polivitamínicos (0,5g) foram moídos manualmente com cadinho e pistilo. Posteriormente, 1,5g da argila branca A1, analisada pelo método de ativação neutrônica no IPEN, foi acrescentada no cadinho com o polivitamínico. Do mesmo modo que as amostras de argila a amostra de referência em pó foi compactada, resultando em uma pastilha delgada.

3.1.3.3 Medidas das argilas cosméticas com EDXRF

As medidas das pastilhas de argilas cosméticas foram realizadas na mesma etapa que as medidas dos esmaltes de unha: calibração do sistema, medida com parâmetros técnicos de 40 kV, 15 μ A, 900 s, colimador de 2 mm e distância de 1 cm entre tubo-detector e amostra (Figura 15).

Figura 15 - Pastilha de argila preta posicionada para medida com o equipamento de EDXRF



Fonte: A autoria própria

3.2 EXPERIMENTO DE DRX

O equipamento de difração de raios X (DRX) utilizado para a análise das argilas cosméticas é do fabricante Shimadzu modelo XRD-7000. Está localizado no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR.

Os parâmetros do equipamento são fonte de 60 kV e potência de 3 kW. Para análise de fases foi utilizado tubo de raios X com alvo de cobre e para análise de tensões residuais foi utilizado alvo de cromo. Além disso, o equipamento tem acessórios para a rotação de amostra em torno do eixo Z, vertical, com a finalidade de analisar textura e para a inclinação da amostra durante as medidas de tensão residual ou movimento articulado do tubo e detector para representar inclinação da superfície da amostra.

3.2.1 Argilas cosméticas

As amostras de argila em pó foram depositadas nos porta amostras do equipamento de DRX e posteriormente comprimidas. A análise foi realizada com os seguintes parâmetros técnicos: tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. O tubo de raios X com alvo de Cu ($Z=29$ e $K\alpha=8,04$) foi utilizado. A Figura 16 mostra todas as amostras que foram analisadas com a técnica de DRX.

Figura 16 - Amostras de argilas cosméticas em pó



Fonte: Autoria própria.

3.3 ESPECTROMETRIA GAMA

A técnica de espectrometria gama foi utilizada apenas para as amostras de argilas da marca A (amarela, verde, vermelha, preta e branca), com o objetivo de caracterizar e quantificar radionuclídeos como ^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{40}K presentes.

As análises foram realizadas no laboratório do IPEN, em São Paulo, onde 100g de cada amostra, em pó e sem umidade, foram analisadas. As amostras permaneceram em frasco lacrado durante quatro semanas para que o elemento ^{226}Ra entrasse em equilíbrio secular com os produtos do decaimento de curto tempo de meia-vida.

A quantificação dos radionuclídeos naturais (^{226}Ra , ^{210}Pb , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{40}K) foi feita por contagens de 86.000s em um detector HPGe de 60% de eficiência relativa – a contagem de chumbo foi corrigida.

3.4 ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

As mesmas amostras, analisadas com espectrometria gama, foram medidas com o método de ativação neutrônica com a finalidade de identificar e quantificar os elementos As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, Na, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, Zn e Zr, bem como os elementos terras raras como Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb.

Amostras com cerca de 100 mg foram irradiadas por 8 horas sob um fluxo de aproximadamente 10^{13} n.cm⁻².s⁻¹ e posterior contagem em detectores tipo HPGe. A quantificação dos elementos foi realizada pelo método comparativo, usando-se os materiais de referência certificados USGS STM-2 (Syenite, Table Mountain) e NIST-1646A (Estuarine Sediment).

3.5 TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV) ACOPLADA AO EDS

O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss, modelo EVO MA 15, localizado no laboratório denominado Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR.

3.5.1 Esmaltes de unha

Para realizar as análises com MEV-EDS em uma etapa foram depositadas finas camadas de esmaltes de unha em cinco porta amostras, sendo duas cores em cada porta amostra (10 amostras). Na segunda etapa, foram analisadas 13 amostras.

Os portas-amostra são encaixados em um suporte tipo carrossel que permite a análise de apenas nove amostras por vez dependendo do tipo de amostra. No total foram analisadas 23 amostras. Após os esmaltes secarem, foi realizado o recobrimento das amostras, com ouro, no equipamento Quanta Quorum Q150R ES (Figura 17). Durante a análise com MEV-EDS foi selecionada a área de, aproximadamente, $4,80 \text{ mm}^2$ para ser avaliada. Optou-se por apenas uma área por se tratar de amostras homogêneas.

Figura 17 - Amostras de esmaltes depositadas nos porta amostras prontas para serem revestidos com ouro



Fonte: Autoria própria

Os parâmetros técnicos utilizados foram de 20 kV, magnificação de 100 vezes e tempo de aquisição de 40 a 50 segundos. As imagens foram obtidas por meio da detecção dos elétrons secundários (SE). Todas as medidas foram realizadas pelo técnico do laboratório CMCM.

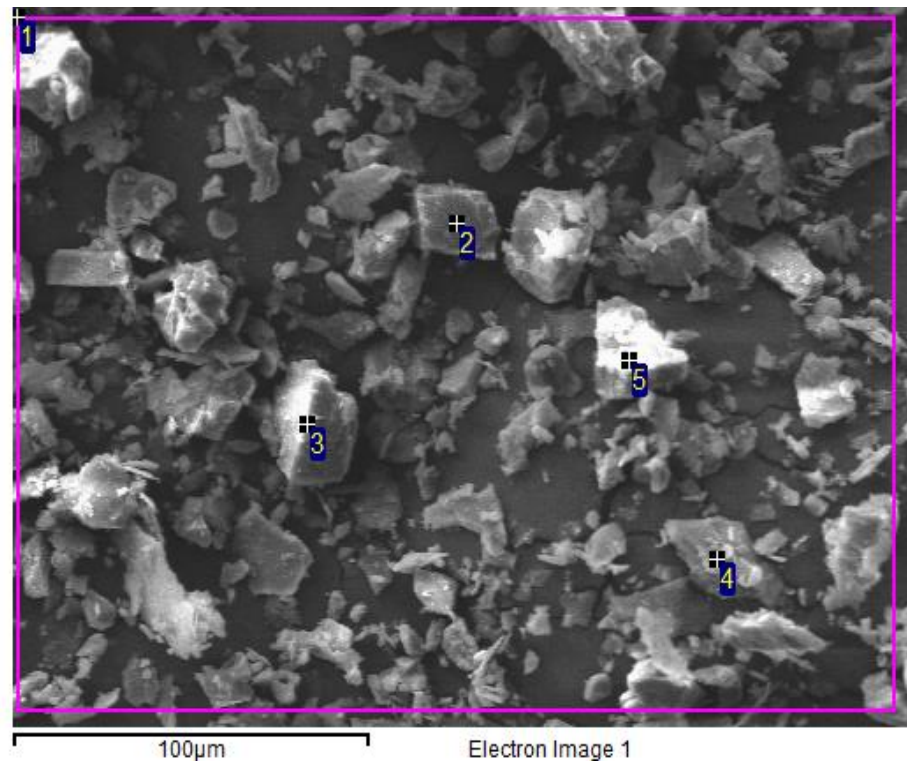
3.5.2 Argilas cosméticas

Cada amostra de argila foi depositada sobre a porta amostra e posteriormente recobertas com ouro, da mesma forma que as amostras de esmaltes.

Os parâmetros técnicos utilizados foram de 20 kV, magnificação de 100 vezes e tempo de aquisição de 40 segundos. As imagens também foram obtidas por meio da detecção dos SE e todo o procedimento foi realizado pelo técnico do laboratório CMCM.

Diferente dos esmaltes, as argilas são materiais em pó e apresentam estrutura cristalina. Por isso, antes de realizar as medidas com EDS foram obtidas imagens das argilas. A partir das imagens dos grãos e não da área, foram identificados os elementos em cada grão analisado como observado na Figura 18, onde os números 1, 2, 3 e 4 indicam os grãos estudados.

Figura 18 - Imagem da argila A1 obtida pelo MEV



Fonte: Autoria própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico encontram-se os resultados obtidos por meio das técnicas de EDXRF, MEV-EDS, DRX, espectrometria gama e ativação de nêutrons bem como a comparação desses resultados com a legislação nacional e internacional.

4.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ESMALTES DE UNHAS

A análise principal foi realizada com o método de EDXRF, o qual permitiu a caracterização e quantificação elementar de 45 amostras de esmaltes de unha, sendo 9 esmaltes brancos, 4 cinzas, 10 rosas, 5 marrons, 9 vermelhos, 7 roxos e 1 incolor.

De modo geral, foram identificados os seguintes elementos Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Mn, Zn, Bi, Sr e Ba com os dois tubos de raios X Ag e Au. Dentre esses elementos o P, Cl, Cr e Ni não são permitidos de acordo com a Resolução RDC nº 83 (ANVISA, 2016).

Devido às limitações da técnica de EDXRF encontradas no decorrer do trabalho algumas amostras, principalmente os esmaltes brancos e vermelhos, foram analisados com a técnica de EDS para complementar os resultados.

A proposta principal do trabalho era de apenas identificar os elementos proibitivos para verificar se o cosmético pode ser comercializado de modo seguro e dentro da regulamentação, afim da EDXRF ser uma ferramenta para a realização do controle de qualidade. Durante o trabalho observou-se a necessidade de realizar a etapa de quantificação, porque, de acordo com Rebello (2017), a toxicidade dos elementos, principalmente dos metais e semimetais, depende da quantidade.

A análise qualitativa foi realizada com os dois conjuntos de tubo-detector, sendo um com alvo de Au e outro de Ag. Na análise dos resultados notou-se que foram encontrados os mesmos elementos, dessa forma a análise quantitativa foi realizada com as medidas provenientes do tubo de Ag. O objetivo dessa etapa foi verificar as concentrações dos elementos Mg, Ca, I, Fe, Mn, Cu, Cr, Se, Mo e Zn, sendo que os elementos I, Cr e Se estão presentes na lista de elementos proibidos pelas legislações (ANVISA, 2016; UNIÃO EUROPEIA, 2009).

O desenvolvimento de uma amostra de referência foi fundamental para a realização da análise quantitativa. O objetivo foi encontrar uma amostra simples, multielementar e eficaz na análise quantitativa utilizando os parâmetros fundamentais. Existe trabalho em que foi realizada a análise quantitativa sem padrão (SOGUT *et al.*, 2016) e há trabalho que utilizou como material de referência o NIST *Typical Diet* por apresentar a composição elementar de interesse (GROSSER, DAVIDOWSKI e THOMPSON, 2011). Devido à dificuldade em encontrar um material de referência para a análise de cosméticos, optou-se por confeccionar um material próprio. O material escolhido foi um polivitamínico vendido nas farmácias, porque é um material que apresenta alguns elementos semelhantes ao NIST *Typical Diet* 1548a (Mg, Ca, I, Fe, Mn, Cu, Cr, Se, Mo e Zn). Nas tabelas 7 e 8 podem ser observados os elementos na quantidade em fração de massa (mg/kg) conforme o documento da certificação NIST *Typical Diet* 1548a.

Tabela 7 - Elementos menores e concentrações presentes no NIST *Typical Diet* 1548a

Fração de massa do elemento (mg/kg)	
Ca	1967 ± 113
Cl	12078 ± 356
Mg	580 ± 27
P	3486 ± 245
K	6970 ± 125
Na	8132 ± 942
S	928 ± 150

Fonte: Adaptado de NIST (2020)

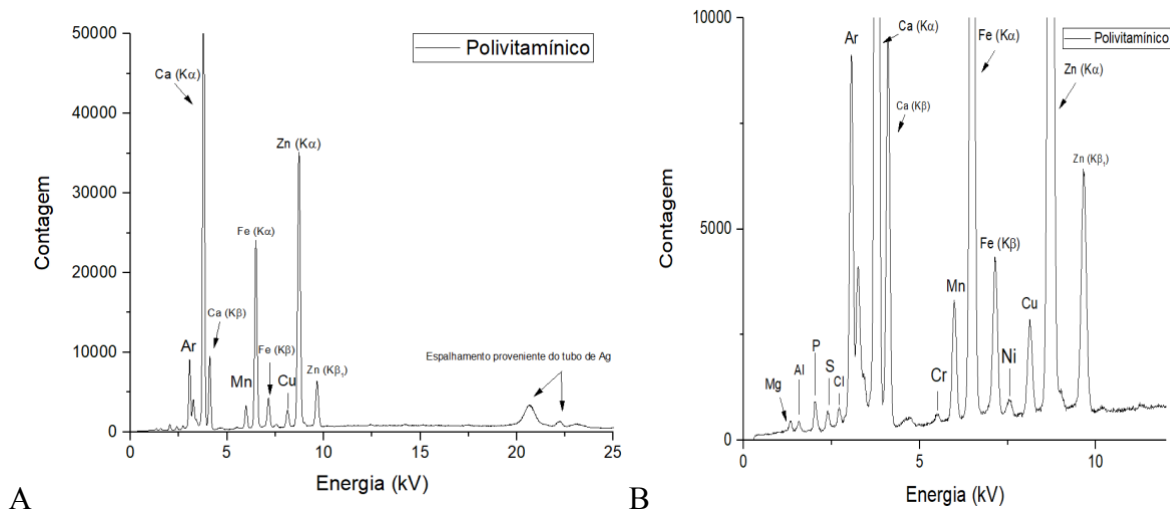
Tabela 8 - Elementos traço e concentrações presentes no NIST *Typical Diet* 1548a

Fração de massa do elemento (mg/kg)	
Al	72.4 ± 1.52
As	0.20 ± 0.01
Cd	0.035 ± 0.0015
Cs	0.0098 ± 0.0003
Cu	2.32 ± 0.16
Fe	35.3 ± 3.77
I	0.759 ± 0.103
Mn	5.75 ± 0.17
Ni	0.369 ± 0.023
Pb	0.044 ± 0.009
Se	0.245 ± 0.028
Sn	17.2 ± 2.57
Zn	24.6 ± 1.79

Fonte: Adaptado de NIST (2020)

O espectro com os elementos identificados no polivitamínico encontra-se na Figura 19, onde a Figura 19A mostra os picos até 25 kV e a Figura 19B os picos até 10 kV.

Figura 19 - Espectros de energia do polivitamínico proveniente da análise de EDXRF com tubo de Ag. A- Espectro até 25 kV; B-Espectro até 10 kV



Fonte: Autorial própria

Após a confecção da amostra de referência a análise quantitativa de todas as amostras de esmalte de unha foram realizadas. Os valores obtidos, para algumas amostras, por meio da técnica de EDXRF encontram-se na Tabela 9 juntamente com os valores obtidos por meio da técnica de EDS. Os resultados completos com as medidas realizadas com EDXRF encontram-se no Apêndice A.

Tabela 9 – Resultado da análise com EDS dado em porcentagem (%) e quantitativa com EDXRF (em W%) de esmaltes de unha

Amostra	EDS					EDXRF						
	Al	Si	S	Ti	Ca	Mg	I	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn
A1	ND	12,02	64,15	21,41	0,046±0,0005	0,517±0,041	0,002±0,0005	0,021±0,0005	0,001±0,0005	0,005±0,0005	0,001±0,0005	0,002±0,0005
A14	ND	13,92	77,5	5,53	0,032±0,0005	0,301±0,037	0,002±0,0005	0,056±0,0005	0,003±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
B1	ND	44,29	ND	38,8	0,039±0,0005	0,525±0,040	0,001±0,0005	0,026±0,0005	0,003±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,005±0,0005
B13	11,1	48,7	ND	23,95	0,090±0,001	0,480±0,040	0,003±0,0005	0,026±0,0005	0,005±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
C13	1,34	37,42	47,97	5,92	0,213±0,001	0,456±0,044	0,002±0,0005	0,039±0,0005	0,004±0,0005	0,009±0,0005	0,001±0,0005	0,005±0,0005
D1	6,06	24,69	49,3	17,03	0,125±0,001	0,614±0,047	0,002±0,0005	0,032±0,0005	0,002±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
D13	ND	28,76	66,32	ND	0,115±0,001	0,387±0,039	ND	0,039±0,0005	0,003±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
E1	ND	23,29	66,46	7,01	0,042±0,0005	0,305±0,034	0,001±0,0005	0,028±0,0005	0,003±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
E13	ND	25,32	68,88	ND	0,082±0,001	0,034±0,016	ND	0,029±0,0005	0,002±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
F1	0,92	16,04	45,95	35,27	0,023±0,0005	0,220±0,034	0,003±0,0005	0,020±0,0005	0,002±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
F13	ND	7,46	21,39	0,71	0,060±0,001	0,427±0,039	0,001±0,0005	0,029±0,0005	0,003±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
G1	ND	31,87	ND	57,34	0,122±0,001	0,266±0,037	0,002±0,0005	0,034±0,0005	0,002±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
G4	ND	34,56	ND	45,51	0,169±0,001	0,656±0,074	0,002±0,0005	0,494±0,001	0,005±0,0005	0,015±0,0005	0,001±0,0005	0,007±0,0005
G7	3,49	54,5	ND	25,26	0,213±0,001	0,863±0,057	0,001±0,0005	0,055±0,0005	0,004±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
G10	5,15	44,16	ND	25,47	0,188±0,001	1,127±0,090	0,001±0,0005	0,738±0,001	0,006±0,0005	0,014±0,0005	0,001±0,0005	0,006±0,0005
G13	ND	73,12	ND	ND	0,266±0,001	1,033±0,078	0,002±0,0005	0,467±0,001	0,007±0,0005	0,012±0,0005	0,001±0,0005	0,006±0,0005
H1	ND	ND	ND	0,25	0,004±0,0005	0,331±0,029	0,001±0,0005	0,019±0,0005	0,004±0,0005	0,005±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
H7	ND	69,13	ND	15,35	0,091±0,001	0,614±0,042	0,001±0,0005	0,039±0,0005	0,004±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
H13	ND	83,46	ND	ND	0,088±0,001	0,567±0,044	ND	0,043±0,0005	0,004±0,0005	0,007±0,0005	0,012±0,0005	0,003±0,0005
I1	ND	22,34	71,2	3,8	0,034±0,0005	0,383±0,032	0,001±0,0005	0,026±0,0005	0,003±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
I13	ND	22,61	73,02	1,69	0,030±0,0005	0,208±0,025	ND	0,012±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005	ND	0,001±0,0005
J7	ND	21,41	70,27	5,7	0,035±0,0005	0,446±0,035	0,001±0,0005	0,024±0,0005	0,002±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
J16	1,42	21,86	71,59	2,84	0,043±0,0005	0,618±0,041	0,001±0,0005	0,024±0,0005	0,002±0,0005	0,005±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005

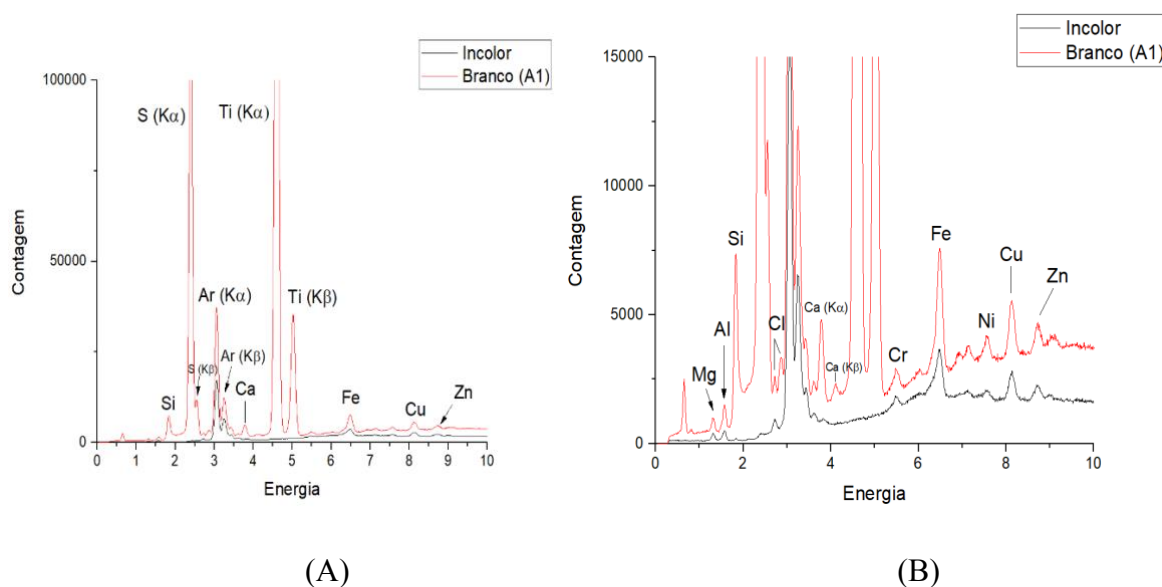
ND=NÃO DETECTADO

Fonte: Autoria própria

Era esperado que o esmalte incolor não apresentasse em sua composição os metais Mg, Al, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn, entretanto esses metais foram detectados como pode ser observado nas Figuras 20A e 20B. Supõem-se que sejam contaminantes originados do processo de fabricação.

Comparando o esmalte incolor com o esmalte branco (A1) podem ser vistos no espectro os seguintes elementos Si, S, Ca e Ti (Figura 20). Esses elementos podem ser originários do pigmento presente no esmalte branco (REBELLO, 2017).

Figura 20 - Espectros sobrepostos do esmalte de unha incolor e branco



Fonte: Autoria própria

Os esmaltes brancos apresentaram predominantemente os elementos Mg, Al, S, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn. A maioria das amostras apresentou os elementos Si, Cl e Ca (A1, B1, D1, E1 e F1) e apenas a amostra B1 contém P. Os elementos P, Cl, Cr e Ni não são permitidos pela resolução da ANVISA (2016). Os elementos Mg, Al, Si, Ti, Cr e Fe podem ser provenientes da pigmentação dos esmaltes (REBELLO, 2017).

Os resultados fornecidos pela técnica de EDS confirmaram a presença do Ti em todas as amostras analisadas (A1, B1, D1, E1, F1, G1, H1 e I1) e Mg exceto na amostra H1 conforme pode ser visto na Tabela 10 com os resultados completos obtidos pelo EDS. O alumínio e o enxofre os quais foram detectados em todas as amostras de esmaltes brancos com a técnica de EDXRF, com EDS o alumínio foi detectado em apenas duas amostras (D1 e F1) e o enxofre nas amostras A1, D1, E1, F1 e I1. O elemento Ca foi detectado na amostra G1 apenas.

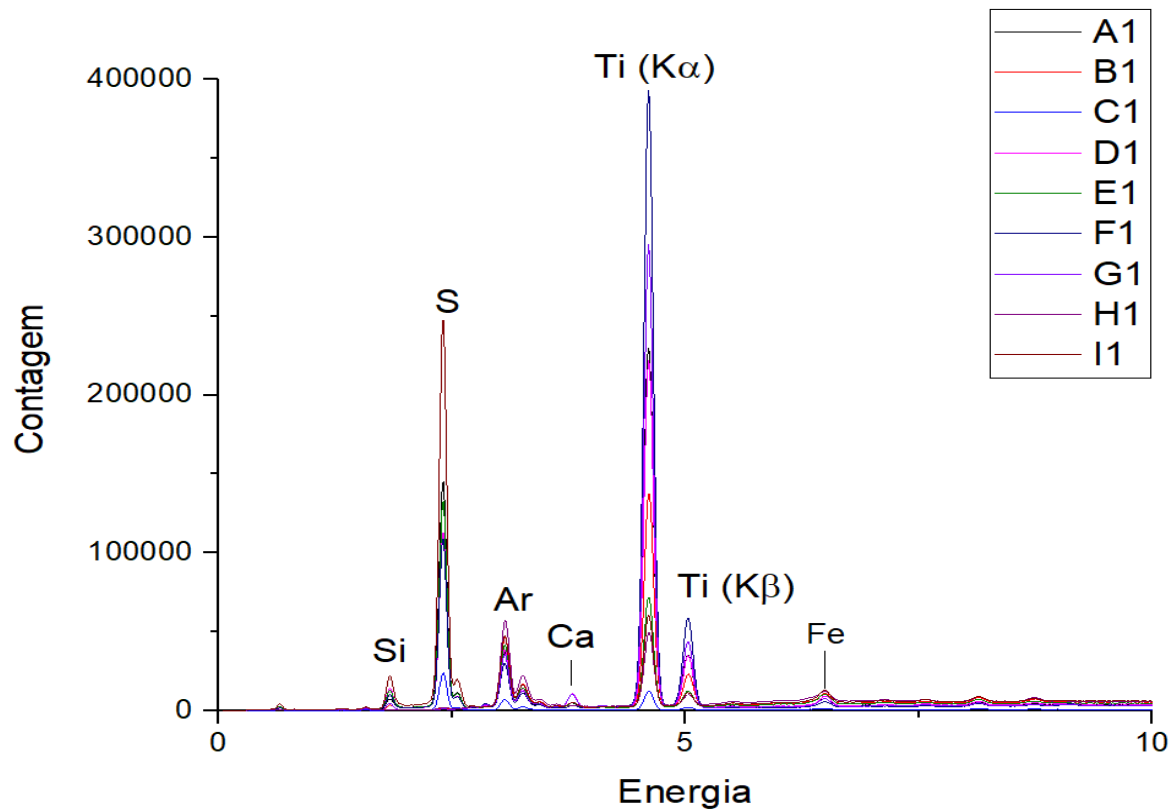
Tabela 10 - Fração de massa de cada elemento presente nos esmaltes de unha, em porcentagem

Amostra	N (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	Ca (%)	Ti (%)	Fe (%)
A1		2,42		12,02	64,15		21,41	
A14		3,05		13,92	77,5		5,53	
B1		16,91		44,29			38,8	
B13		16,25	11,1	48,7			23,95	
C13		4,45	1,34	37,42	47,97	2,9	5,92	
D1		2,92	6,06	24,69	49,3		17,03	
D5		3,6	0,82	26,85	56,84		11,89	
D13		3,33		28,76	66,32	1,6		
E1		3,16		23,29	66,46		7,01	
E13		2,92		25,32	68,88	2,88		
F1		1,82	0,92	16,04	45,95		35,27	
F13	69,26	1,19		7,46	21,39		0,71	
G1		8,53		31,87		2,26	57,34	
G4		9,79		34,56		2,69	45,51	7,44
G7		13,18	3,49	54,5		3,57	25,26	
G10		10,99	5,15	44,16			25,47	14,23
G13		16,03		73,12		10,85		
H1							0,25	
H7		15,52		69,13			15,35	
H13		16,54		83,46				
I1		2,66		22,34	71,2		3,8	
I13		2,68		22,61	73,02		1,69	
J7		2,62		21,41	70,27		5,7	
J16		2,29	1,42	21,86	71,59		2,84	

Fonte: Autoria própria

O espectro de energia dos esmaltes brancos mostra os elementos com energia de até 10 kV como o Si, S, Ca, Ti e Fe (Figura 21).

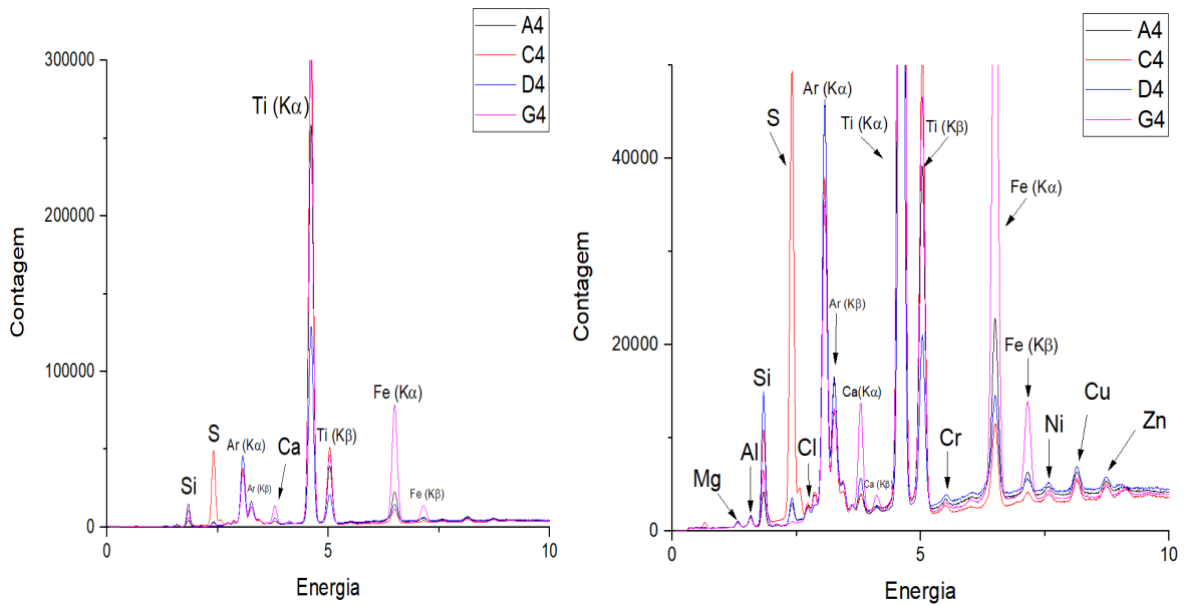
Figura 21 – Espectro de energia dos esmaltes brancos provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag



Fonte: Autoria própria

Os esmaltes de cor cinza apresentam Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn em sua constituição (Figura 22). As marcas A4 e G4 apresentaram o elemento P. A amostra G4 foi analisada por EDS para confirmar a presença dos elementos Al e P, porém foram detectados apenas o Mg, Si, Ca, Ti e Fe, provavelmente devido ao limite de detecção do equipamento.

Figura 22 - Espectro de energia dos esmaltes cinzas provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag



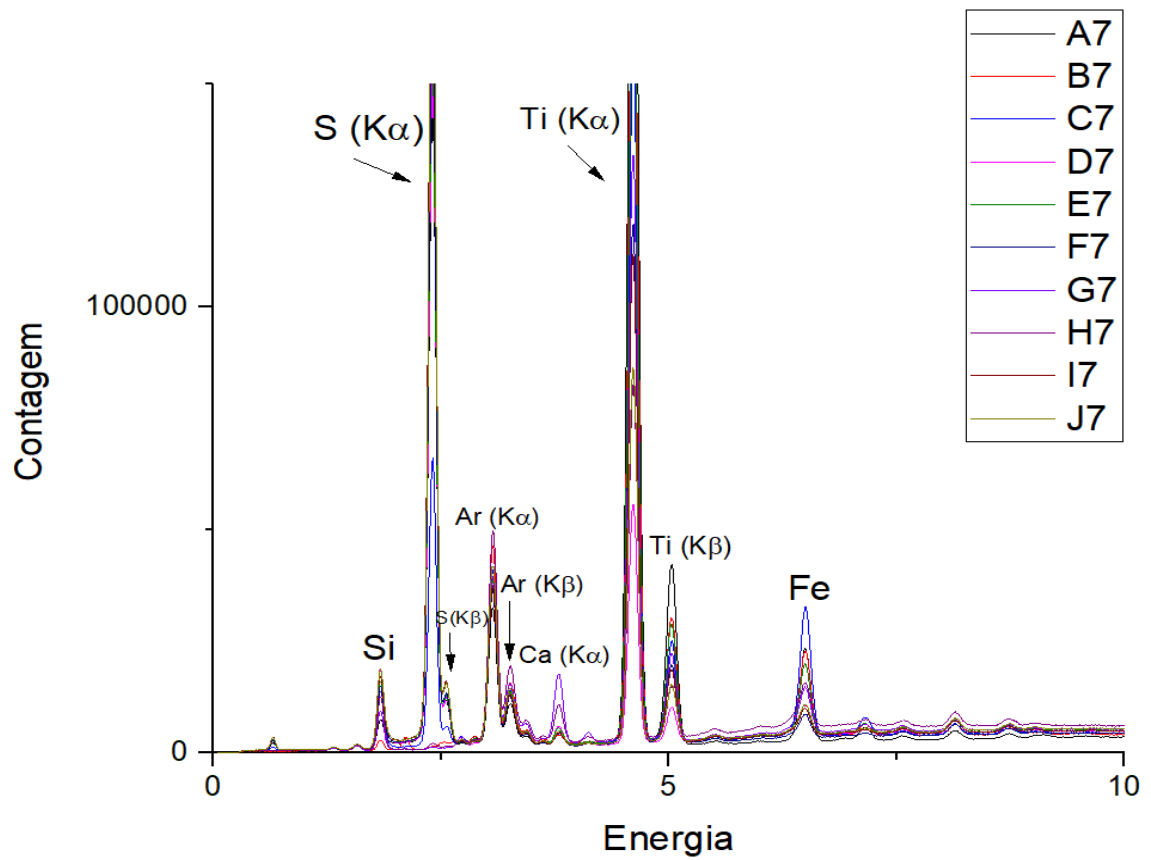
Fonte: Autoria própria

Os esmaltes cor de rosa são compostos por Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn. Na amostra B7 foi detectado o elemento P e o Bi. No trabalho de Melquiades e Silva (2016) o elemento Bi foi detectado com concentração de $1,9 \text{ mg kg}^{-1}$. A presença do bismuto pode estar relacionada com a composição do pigmento BiClO (REBELLO,2017).

A amostra G7 foi analisada pela técnica EDS a qual identificou os elementos Mg, Al, Si, Ca e Ti.

Na Figura 23 consta o espectro de energia fornecido pela análise com EDXRF das 10 amostras estudadas.

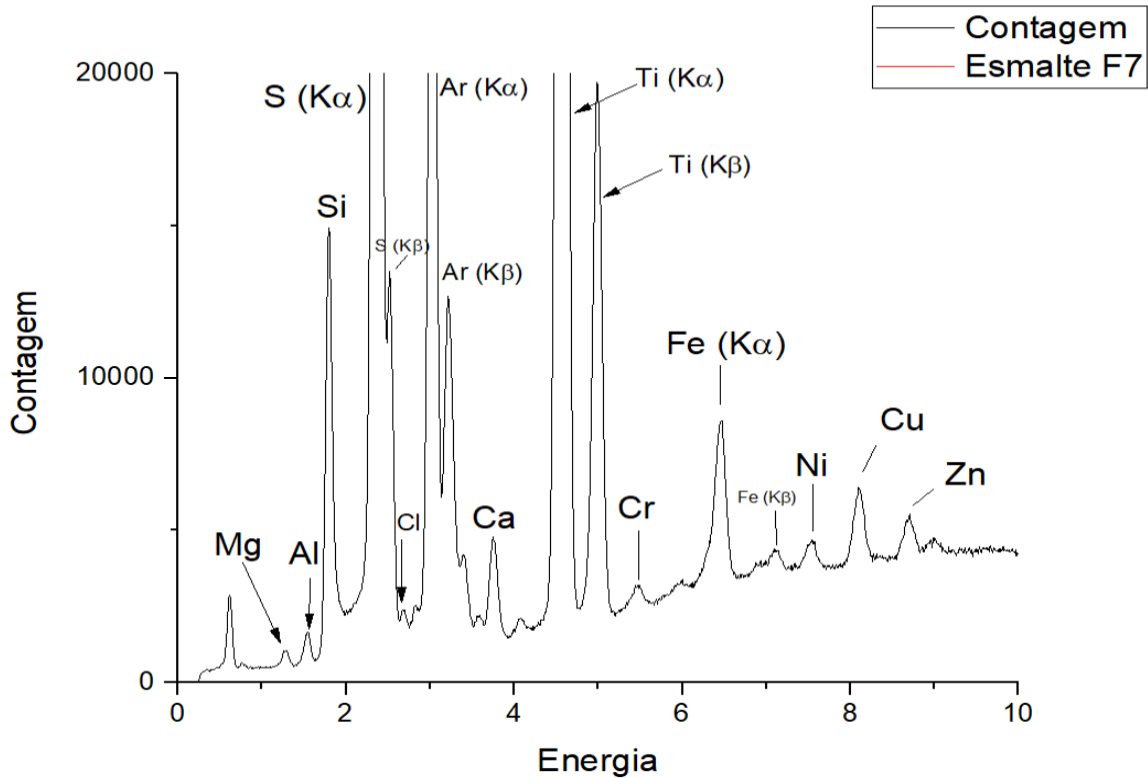
Figura 23 - Espectro de energia dos esmaltes rosas provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag



Fonte: Autoria própria

Na figura 24 podem ser vistos os elementos com até 10 kV de energia (Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn) presentes na amostra F7.

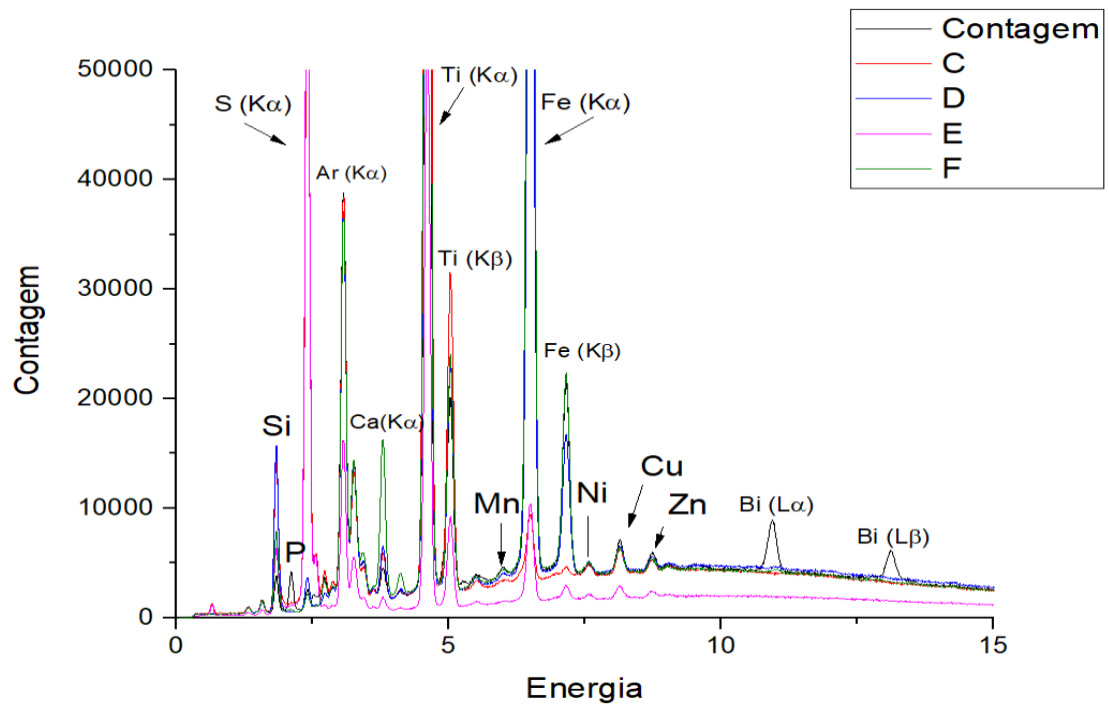
Figura 24 - Espectro de energia do esmalte F7 (rosa) proveniente da análise de EDXRF com tubo de Ag.



Fonte: Autoria própria

Os esmaltes marrons apresentam em sua formulação o Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn. As marcas B10 e G10 contêm Bi e a marca B10 contém P. A figura mostra os espectros de todos os esmaltes marrons, onde podem ser visualizados os picos do bismuto e do fósforo. A amostra G10 foi analisada com EDS a fim de verificar a presença do Bi, o qual não foi detectado, entretanto foram detectados os elementos Mg, Al, Si, Ti e Fe.

Figura 25 - Espectro de energia dos esmaltes marrons provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag



Fonte: Autoria própria

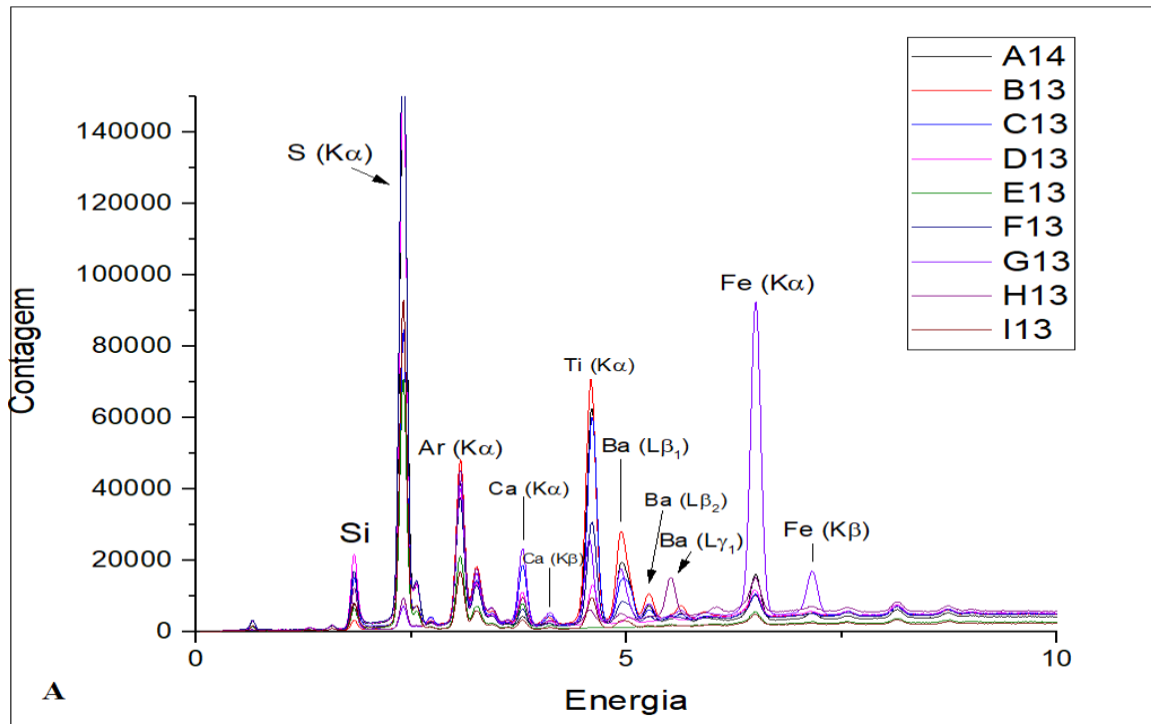
Os esmaltes vermelhos são compostos por Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Fe, Ni, Cu e Zn. Outras amostras apresentaram Sr, P, Mn, Cr, Ba e Ti.

As amostras C13, F13, G13 e I13 contém o elemento Sr; apenas na amostra G13 foi detectado o elemento P; o manganês foi detectado nas amostras C13, D13, F13 e I13; as marcas D13 e E13 apresentaram o elemento Cr.

Diferente das outras cores, o vermelho apresenta na maioria de suas formulações o elemento bário (A14, B13, C13, F13, G13, H13 e I13) o qual pode ser devido a pigmentação, pois há pigmento feito de BaSO₄ de acordo com Rebello (2017).

As linhas de energia do Ti e do Ba são muito próximas, devido a isso torna-se difícil identificar se o pico de energia 4,86 keV é a linha K β do Ti ou a L β ₁ do Ba. A linha de energia 4,49 keV pode ser a soma das linhas K α do Ti com a L α ₁ do Ba. Na Figura 26 podem ser vistos os espectros de todos os esmaltes vermelhos estudados, observa-se que há a presença do elemento Ba devido as linhas de energia L β ₂ e L λ ₁.

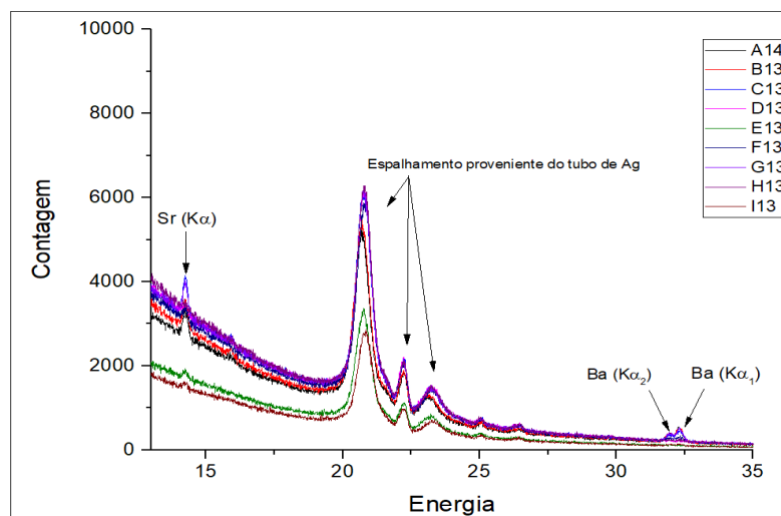
Figura 26 - Espectro de energia dos esmaltes vermelhos provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag



Fonte: Autoria própria

Na Figura 27 o espectro é demonstrado a partir da energia de 14 keV onde aparece o elemento Sr (C13, F13, G13 e I13) e as linhas de energia $K\alpha$ do elemento Ba (A14, B13, C13, F13, G13, H13 e I13).

Figura 27 - Espectro de energia dos esmaltes vermelhos provenientes da análise de EDXRF demonstrando as linhas $K\alpha$ do elemento Ba



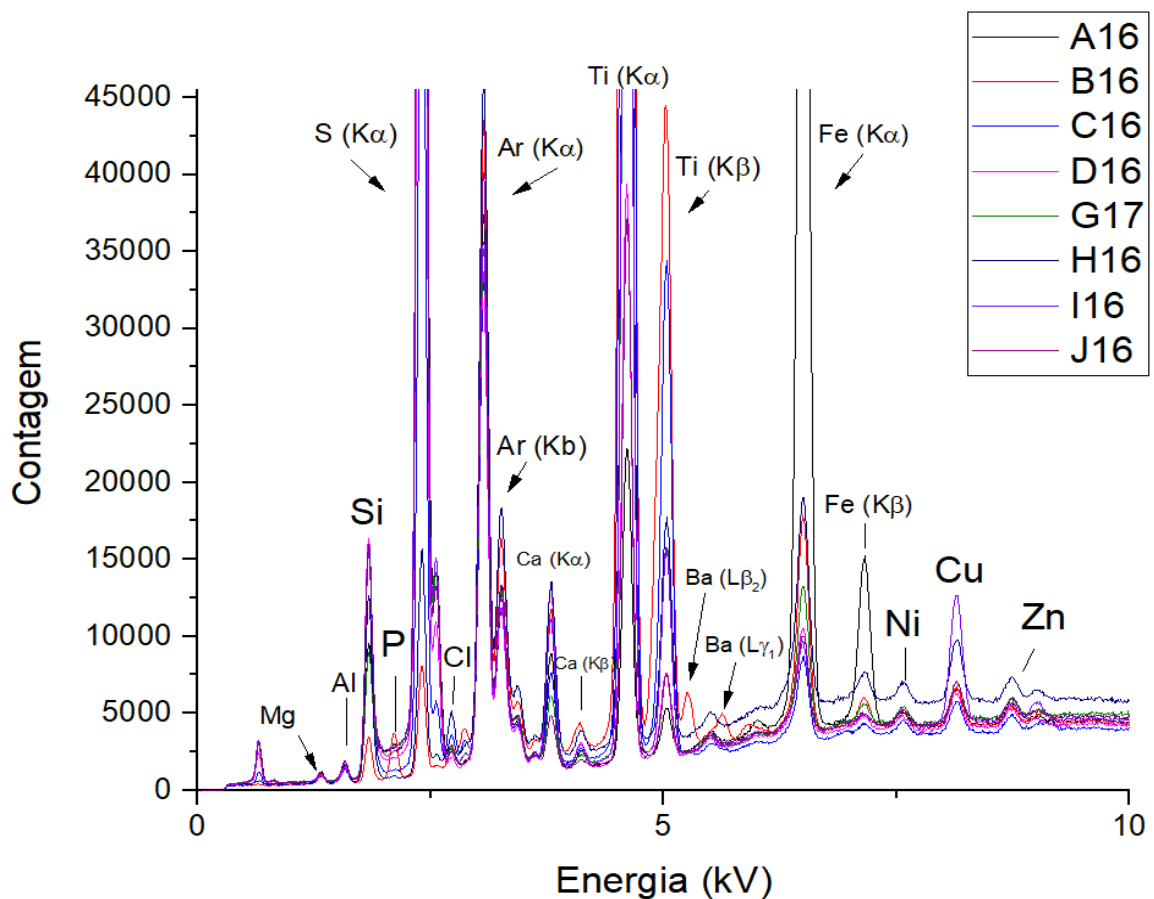
Fonte: Autoria própria

As amostras A14, B13, C13, D13, F13 e I13 contêm o elemento titânio conforme os resultados obtidos com EDXRF. De acordo com a análise realizada com a técnica de EDS, dessas amostras o titânio não foi detectado na amostra D13. Essa análise foi fundamental para a obtenção do resultado dos esmaltes vermelhos, pois havia dúvidas quanto a presença do titânio por causa da sobreposição com as linhas do elemento bário.

Além do titânio, o EDS detectou em todas as amostras de esmaltes vermelhos os elementos Mg e Si. O cálcio foi detectado nas amostras C13, D13, E12 e G13.

De modo geral, os esmaltes da cor roxa têm Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, Fe, Ni, Cu e Zn e Ba em sua constituição (Figura 28).

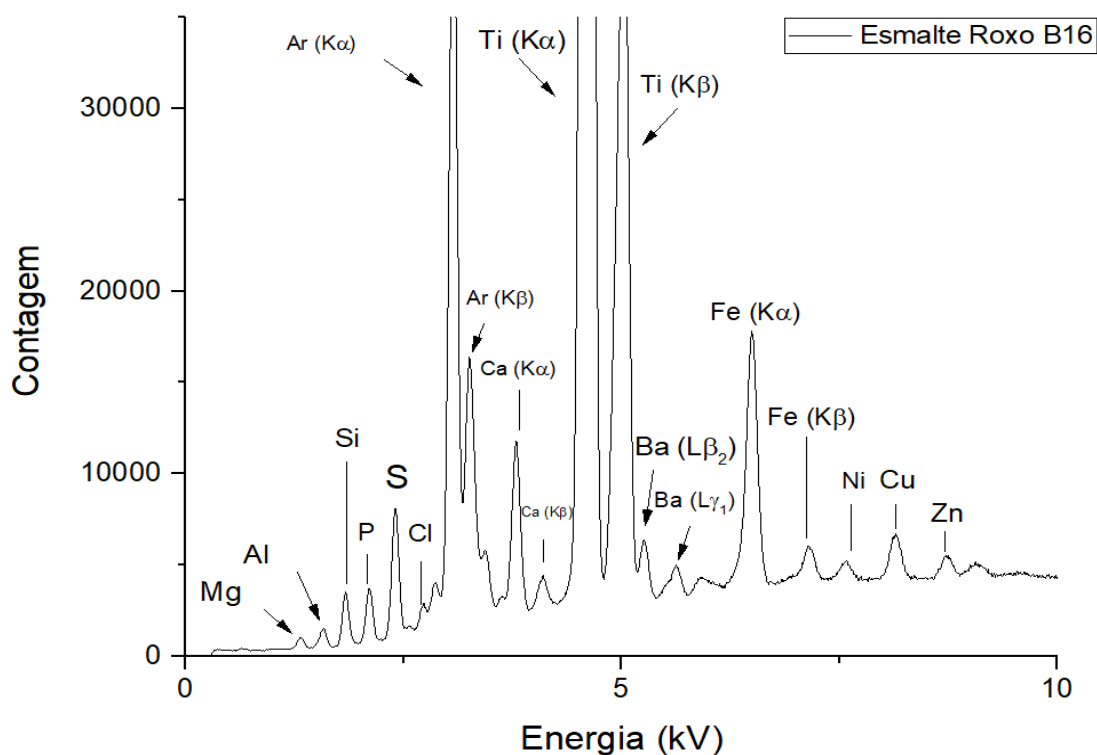
Figura 28 - Espectro de energia dos esmaltes roxos provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag



Fonte: Autoria própria

O elemento cromo foi detectado na maioria das amostras (A16, C16, D16, G17, H16, I16 e J16) de acordo com a análise quantitativa. A amostra B16 contém Ba e P (Figura 29). Além da amostra B16, as amostras G17 e H16 contém o elemento P.

Figura 29 - Espectro de energia do esmalte de unha roxo B16 provenientes da análise de EDXRF com tubo de Ag



Fonte: Autoria própria

A amostra J16 foi analisada com a técnica de EDS a qual detectou a presença dos elementos Al, Si, S e Ti.

Conforme os resultados obtidos por meio das duas técnicas (EDXRF e EDS) conclui-se que a presença do enxofre na maioria das amostras pode estar relacionada a resina TSFR (formaldeído tolueno sulfonamida) ou ao pigmento. Os esmaltes hipoalergênicos não devem conter essa resina, entretanto dois esmaltes analisados (C13 e C14) apresentaram o elemento enxofre em sua composição o que sugere a presença de TSFR ou do pigmento BaSO₄ (COSTA, 2012). Nesse caso seria necessário utilizar outros métodos para avaliar as amostras e identificar o composto químico.

Quanto aos resultados da análise quantitativa a maioria das amostras de esmaltes apresentou 0,001% de Cr, sendo que o esmalte vermelho H13 é composto por 0,012% e na amostra de esmalte vermelho I13 não foi detectável.

Os elementos Ca, Mg, Fe, Cu e Zn também foram quantificados por terem sido encontrados na análise qualitativa. Os outros elementos que também estão presentes nas amostras não foram quantificados pelo fato de não estarem presentes na amostra de referência. Para isso utilizou-se o método complementar denominado EDS para analisar 23 amostras, o qual identificou e quantificou, por análise semiquantitativa, os seguintes elementos Al, Ca, Mg, Si, S, Fe e Ti. O elemento P foi estudado, porém a análise não permitiu a sua identificação. Poucas amostras medidas com EDXRF forneceram picos do P no espectro.

Diferente da EDXRF, buscou-se estudar com mais ênfase as amostras vermelhas para averiguar a presença do Ba, o qual não foi identificado, provavelmente pela concentração abaixo do limite de detecção do equipamento.

O elemento Si apresentou maior concentração variando de ND-83,46%, seguido do S ND-77,5%, Ti de ND-57,34% e com baixa concentração o Al na faixa entre ND-6,06%.

O cálcio está presente nas amostras em concentração que varia de 0,004%-0,213%, o magnésio de 0,034% - 0,863%, o ferro de 0,012% – 0,738%, o manganês de 0,001% – 0,007%, o cobre de 0,003%-0,015% e o zinco de 0,001%-0,007%.

Portanto, os elementos proibidos de serem utilizados como ingredientes de cosméticos (Cl, Ni, As, Be, Cd, Cr, I, P, Pb, Hg, Se, Zr, Co, Te, Tl e substâncias radioativas) não foram detectados nos esmaltes de unhas analisados com EDXRF e EDS. Embora os elementos Cl, Ni, Cr, P e I tenham sido identificados é provável que não estejam na composição dos esmaltes, mas sim como impurezas provenientes do processo de fabricação, pois o Cr apresentou concentrações entre $0,001\pm 0,0005\%$ e $0,012\pm 0,0005\%$. Os elementos Cl, Ni e P não foram quantificados, porém foram identificados apenas com os resultados das análises qualitativas com EDXRF. A presença do iodo é questionável pois as linhas de emissão não puderam ser identificadas no espectro e o valor máximo obtido foi de $0,003\pm 0,0005\%$.

Comparando com outros trabalhos os esmaltes brasileiros apresentam menos impurezas, pois há resultados que apontam a presença de Cr, Cd, As, Ni, Hg, Se, Pb, Co em

esmaltes de unha (GROSSER, DAVIDOWSKI e THOMPSON, 2011; IWEGBUE, 2016; SOGUT *et al.*,2016). No trabalho de Sogut *et al* (2016) há esmalte com concentração de $59,042 \pm 0,468$ ppm de Pb, acima do valor permitido pela legislação canadense de 10 ppm (CANADA, 2007).

4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ARGILAS COSMÉTICAS

Foram estudadas 16 argilas cosméticas, sendo que cinco amostras de argilas cosméticas da marca A (A1, A2, A3, A4 e A5) foram analisadas por meio das técnicas de ativação neutrônica e espectrometria gama. Essas amostras e as amostras das marcas B, C, D e E (B2, B3, B4, B5, C1, C2, C3, C4, C5, D5 e E5) foram analisadas qualitativamente com a técnica de EDXRF. Com DRX foram analisadas as amostras A1, A2, A3, A4, A5, B2, B3, B4, B5, C1, C2, C3, C4, C5 e D5 e com MEV – EDS as amostras A1, A2, A3, A4, A5, B2, B3 e B5.

Por meio da ativação neutrônica os elementos Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Zn, Rb, Zr, As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, Sb, Sc, Ta, La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu, U e Th. foram quantificados nas amostras da marca A (Tabela 11). Onde os valores do U e Th foram convertidos para atividade em Bq/kg e encontram-se na Tabela 12. O relatório emitido pelo IPEN pode ser observado no ANEXO.

Tabela 11 - Resultado das medidas das concentrações dos elementos presentes nas argilas cosméticas da marca A com ativação neutrônica

Argilas Cosméticas medidas em %					
Elementos	Branca A1	Preta A2	Vermelha A3	Amarela A4	Verde A5
Ca	17,8±1,9	19,5±2,1	13,3±1,4	13,7±1,5	21,8±2,3
Fe	0,410±0,007	2,205±0,031	1,978±0,028	2,098±0,030	1,443±0,021
K	1,41±0,45	1,50±0,64	1,57±0,47	2,55±0,83	1,18±0,49
Na	0,0231±0,0006	0,0663±0,0017	0,0260±0,0009	0,0304±0,0012	0,0493±0,0014
Argilas cosméticas medidas mg/kg					
As	0,67±0,12	3,14±0,22	5,12±0,22	1,86±0,19	1,50±0,11
Ba	310±22	197±33	603±53	820±66	110±25
Br	0,221±0,038		1,067±0,054		0,145±0,043
Co	3,00±0,07	9,73±0,18	4,33±0,10	4,59±0,11	7,15±0,13
Cr	24,4±1,7	37,2±2,2	45,1±2,5	50,8±2,4	25,3±1,7
Cs	1,69±0,19	4,71±0,47	0,29±0,17	2,66±0,28	3,26±0,33
Hf	2,930±0,051	0,936±0,054	4,462±0,073	4,807±0,076	0,806±0,038
Rb	33,3±2,6	78,5±5,3	46,3±2,9	57,9±4,0	44,6±3,3
Sb	0,115±0,017	0,228±0,026	0,421±0,036	0,570±0,047	0,249±0,021
Sc	7,94±0,09	10,21±0,12	13,62±0,15	13,78±0,16	7,90±0,09
Se					0,29±0,10
Ta	0,045±0,084	0,29±0,10	0,541±0,052		
Th	3,97±0,36	5,60±0,50	7,36±0,67	7,22±0,65	4,22±0,39
U	0,724±0,074	1,639±0,068	1,275±0,065	1,71±0,12	1,187±0,097
Zn	21,7±1,7	48,5±3,0	39,4±2,5	67,7±3,8	22,1±1,8
Zr	146±35	118±23	ND	220±42	131±24
La	14,92±0,37	19,25±0,48	27,25±0,67	35,83±0,88	15,06±0,38
Ce	29,5±1,6	30,5±1,6	36,4±1,9	59,8±3,1	25,6±1,4
Sm	2,59±0,10	2,56±0,10	3,12±0,12	6,41±0,25	2,10±0,08
Nd	14,9±0,8	12,0±0,8	21,2±9,2	45,3±5,5	16,7±1,1
Eu	0,395±0,017	0,424±0,023	0,489±0,024	1,005±0,039	0,371±0,017
Tb	0,52±0,13	0,31±0,11	0,49±0,10	0,48±0,13	0,28±0,06
Yb	0,69±0,17	1,09±0,10	1,41±0,11	2,26±0,24	0,51±0,06
Lu	0,161±0,012	0,109±0,010	0,213±0,012	0,279±0,014	0,078±0,009

Fonte: Adaptado de IPEN (2018)

Tabela 12 - Resultados das medidas das concentrações dos elementos presentes nas argilas cosméticas da marca A e as incertezas por meio da espectrometria gama em Bq/kg

Amostra	^{226}Ra	^{210}Pb	$^{210}\text{Pbcorr}$	^{228}Th	^{228}Ra	^{40}K	^{232}Th	^{238}U
A1	18,2±2,0	5,7±7,7	LD	23,4±6,0	28,8±6,6	291,1±6,2	16,1±1,4	9,1±0,9
A2	23,2±1,2	60,6±2,9	77,5±3,7	21,3±4,8	28,0±5,3	272,3±6,6	22,7±2,0	20,5±0,9
A3	21,4±2,2	12,6±6,3	15,7±7,8	32,6±7,0	38,7±3,9	274,4±8,3	29,8±2,7	15,9±0,8
A4	24,8±2,4	18,5±8,1	24±10	32,3±3,7	31,7±2,7	366,4±7,3	29,2±2,6	21,3±1,5
A5	16,8±1,7	73,3±3,6	94,7±4,7	18,2±2,7	23,3±4,8	212,5±7,0	17,1±1,6	14,8±1,2

Fonte: Adaptado de IPEN (2018)

Todas as amostras da marca A apresentaram os elementos radioativos ^{226}Ra , ^{210}Pb , $^{210}\text{Pbcorr}$, ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{40}K , ^{232}Th e ^{238}U os quais estão entre 16,78 – 24,77 Bq/kg de ^{226}Ra ; 5,66 – 73,30 Bq/kg de ^{210}Pb ; LD – 94,68 Bq/kg de $^{210}\text{Pbcorr}$; 18,18 – 32,59 Bq/kg de ^{228}Th ; 23,33 – 38,71 Bq/kg de ^{228}Ra ; 212,54 – 366,40 Bq/kg de ^{40}K ; 16,1 – 29,8 Bq/kg de ^{232}Th ; 9,1 – 21,3 Bq/kg de ^{238}U (Tabela 10).

Os resultados obtidos por meio das técnicas de DRX e EDS podem ser observados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Os valores provenientes da técnica DRX foram adquiridos por meio do programa de análise do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) e do EDS no laboratório CMCM da UTFPR.

Tabela 13 - Minerais presentes nas argilas cosméticas identificados por meio da difração de raios X

(continua)

Argilas cosméticas			
Amostra	Mineral	Fórmula	quantidade (%)
A1	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	80
	Quartzo baixo	SiO ₂	11
	Silicato de cálcio e alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃	7
	Calcopirita	CuFeS ₂	2
A2	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	89,9
	Biotina	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₃ S	5,1
	Quartzo baixo	SiO ₂	3
	Dióxido de ítrio e titânio		2
A3	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	74,3
	Quartzo alto	SiO ₂	23,8
	Hidrato óxido de potássio e manganês		2
A4	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	65
	Quartzo	SiO ₂	29
	Fengita	KAl _{1,5} (Mg,Fe) _{0,5} (Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀)(OH) ₂	3
	Fosfeto de silício e cobre		3
A5	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	84
	Ankerite	CaFe ²⁺ _{0,6} Mg _{0,3} Mn ²⁺ _{0,1} (CO ₃) ₂	9
	Tetrahidreto		3
	Quartzo baixo	SiO ₂	2
	Fosforeto de silício e cobre		2
B2	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	91
	Fosfeto de silício e cobre		4
	Tetrazircônio de cálcio		3
	Fengita	KAl _{1,5} (Mg,Fe) _{0,5} (Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀)(OH) ₂	2
B3	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	52
	Quartzo baixo	SiO ₂	41
	Fengita	KAl _{1,5} (Mg,Fe) _{0,5} (Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀)(OH) ₂	5
	Hidrato óxido de potássio e manganês		2
B4	Quartzo baixo	SiO ₂	68
	Oxalato dipotássico		12
	Fengita	KAl _{1,5} (Mg,Fe) _{0,5} (Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀)(OH) ₂	11
	Siliceto de ferro	FeSi	4
	Hidrato óxido de potássio e manganês		2
	Cloreto de potássio	KCl	2

Tabela 13- Minerais presentes nas argilas cosméticas identificados por meio da difração de raios X

			(conclusão)
B5	Quartzo baixo	SiO ₂	43,6
	Keatite	SiO ₂	38,6
	Coesite	SiO ₂	11,9
	disilicato de distrôncio oxotitânio		5,9
C1	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	82
	Quartzo	SiO ₂	16
	óxido de zircônio itrio estanho		2
C2	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	57
	óxido de hexalumínio de decatritônio		23
	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	13
	Difosfato de cobre e manganês nitreto de óxido de zircônio e magnésio		5 2
C3	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	75,5
	Quartzo baixo	SiO ₂	13,7
	Silicato de cálcio e alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃	6,9
	Fosfeto de silício e cobre		2,9
	Zeolite Rho	(Na,Cs) ₁₂ (H ₂ O) ₄₄ [Al ₁₂ Si ₃₆ O ₉₆]-RHO	1
C4	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	52,5
	Osumilite	(K,Na)(Fe,Mg) ₂ (Al,Fe) ₃ (Si,Al) ₁₂ O ₃₀	24,2
	Quartzo baixo	SiO ₂	12,1
	Oxibiotite	K(Mg,Fe ⁺⁺) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	11,1
C5	Quartzo baixo	SiO ₂	69
	Zeolite L	K ₆ Na ₃ Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂ .21H ₂ O	20
	Fengita	KAl _{1,5} (Mg,Fe) _{0,5} (Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀)(OH) ₂	11
D5	Quartzo baixo	SiO ₂	67,7
	Flogopita	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	27,3
	Zeolite Rho	(Na,Cs) ₁₂ (H ₂ O) ₄₄ [Al ₁₂ Si ₃₆ O ₉₆]-RHO	5,1

Fonte: Autoria própria

Tabela 14- Composição mínima e máxima das argilas cosméticas analisadas com MEV- EDS

Amostra	A1 (%)	A2 (%)	A3 (%)	A4 (%)	A5 (%)	B2 (%)	B3 (%)	B5 (%)
Na		0,97						
Mg	2,30-43,09	1,82-33,41	2,29-31,78	0,54-41,81	2,85-24,11	1,36-33,31	1,56-43,90	0,60-4,21
Al	0,81-25,63	3,91-20,37	0,97-15,93	2,15-28,56	0,71-9,10	0,55-11,74	0,81-28,06	8,94-38,62
Si	1,31-84,26	1,07-59,46	1,69-84,97	0,63-50,09	1,05-20,70	1,03-23,24	0,76-49,28	15,49-53,94
P					14,69			1,65
S		6,91-45,09			15,54	48,28		2,45-18,40
K	1,44-17,35	0,79-14,12	0,55-3,71	0,55-12,05	1,40-2,57	2,92	7,90-17,13	1,16-10,92
Ca	6,89-73,82	1,74-65,52	3,47-82,29	0,43-61,95	5,05-74,75	2,09-70,51	0,92-54,52	0,67-14,97
Ti	0,81	0,61-0,86		0,57-64,88			0,46-0,48	0,94-1,87
Mn		0,52		2,62		0,42		
Fe	0,65-4,97	2,14-37,84	1,43-41,09	1,44-24,89	3,59-73,52	0,78-46,14	3,71-94,14	2,39-22,91
Zr			53,24-53,24					
Ba								8,73-51,07
La					8,59			
Ce					21,18			
Nd					6,99			
Th					4,65			
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: Autoria própria

4.2.1 Argilas brancas

A argila branca A1 contém os seguintes minerais dolomite, quartzo baixo, silicato de cálcio e alumínio e calcopirita, os quais foram detectados por meio da técnica de DRX.

O cálcio e o magnésio podem ser provenientes da dolomite, o silício do quartzo baixo e o cobre e ferro da calcopirita (Tabela 10). É possível observar que a dolomite representa 80% da argila, sendo que a análise com EDS mostra concentrações maiores para Ca (73,82%) e Mg (43,09%), os quais são componentes do mineral dolomite.

A técnica de EDS confirmou a presença de Mg, Al, Si, K, Ca, Ti e Fe, porém não detectou os outros elementos encontrados por meio das outras técnicas (Tabela 12).

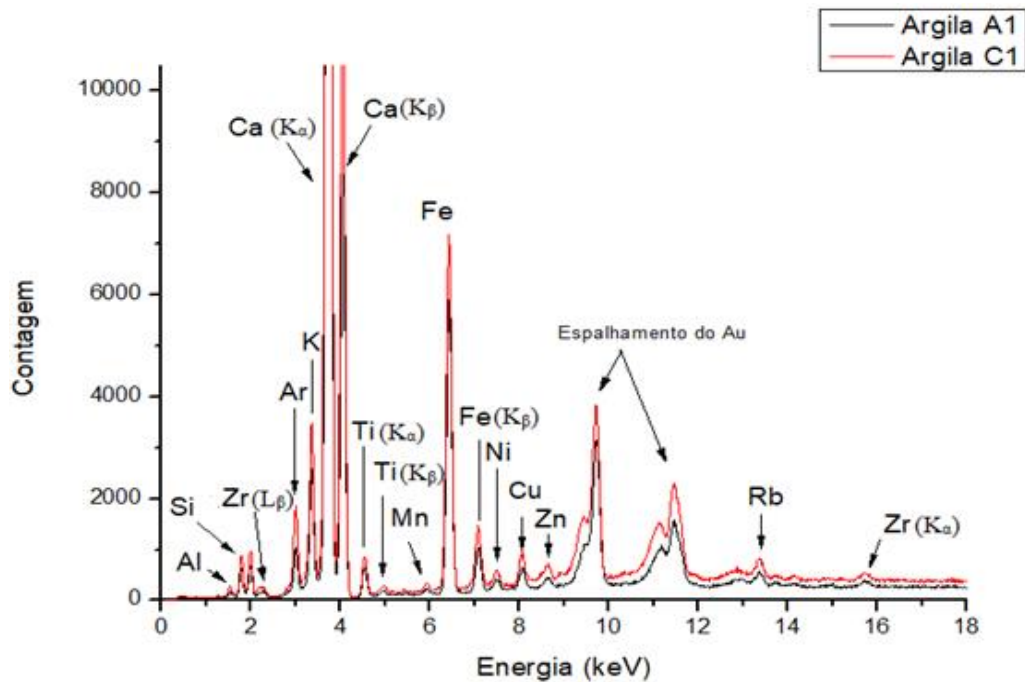
De acordo com os elementos descritos na embalagem da argila A1, o P foi o único que não foi detectado nas análises.

A argila C1 é composta por Mg, Al, Si, S, K, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr. O elemento Cr foi detectado pela análise com tubo de Au e o Mg pelo tubo de Ag. Ambas medidas forneceram resultados complementares.

Os elementos proibitivos pela legislação Cl, Ni, As, Cr, Pb, Se, Zr, Co (ANVISA, 2016), estão presentes na argila A1. Todos os elementos quantificados pela técnica NAA apresentaram valores inferiores a 10 ppm, exceto o Zr com concentração de 146 ± 35 mg/kg.

Os espectros provenientes das medidas realizadas com o tubo de raios X com alvo de Au (EDXRF) podem ser visualizados na Figura 30.

Figura 30 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas brancas com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.



Fonte: Autoria própria

4.2.2 Argilas pretas

A argila A2 é composta pelos seguintes minerais dolomite, biotina, quartzo baixo e dióxido de ítrio e titânio. Dessa forma, os elementos detectados foram Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Lu, Rb, Sr, Zr, As, Ba, Co, Cs, Hf, Sb, Sc, Ta, La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb e Yb. A presença do dióxido de ítrio e titânio em 2% mostra que o resultado fornecido para o titânio (0,61%-0,86%) mensurado por meio do EDS condiz com a expectativa.

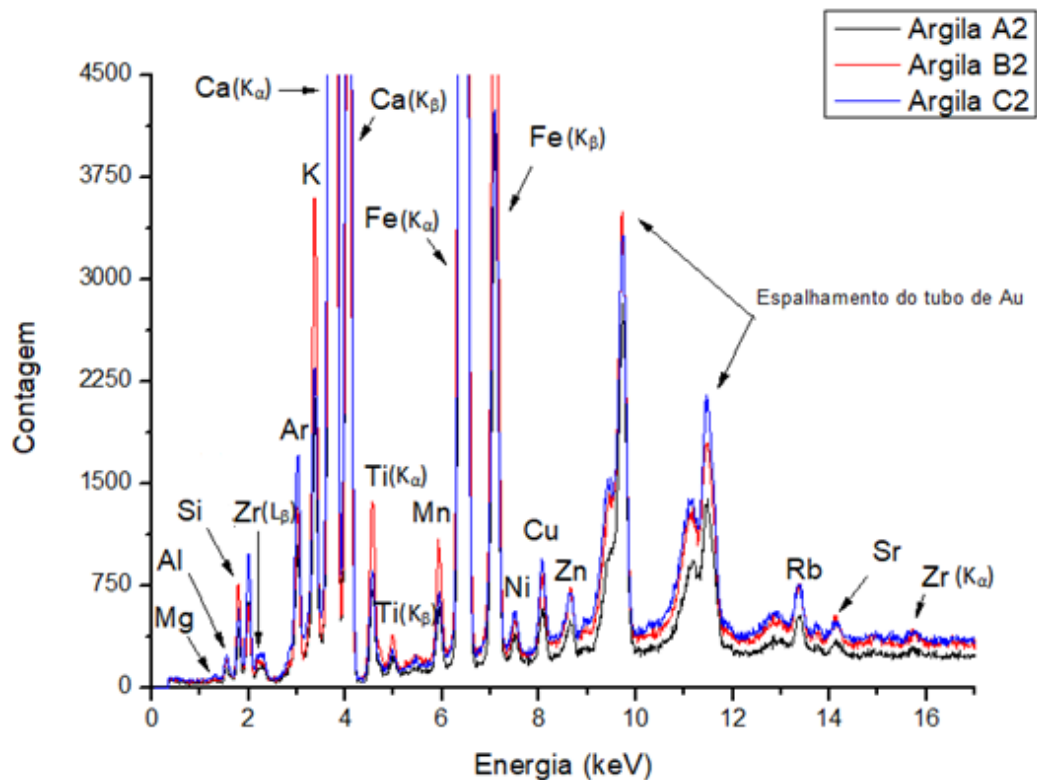
Os elementos proibitivos conforme a ANVISA (2016) As ($3,14 \pm 0,22$), Co ($9,73 \pm 0,18$), Cr ($37,2 \pm 2,2$ mg/kg), Zr (118 ± 23 mg/kg) e Ni foram detectados na argila A2. A concentração de Sb é inferior ao valor recomendado pela legislação do Canadá (CANADÁ, 2007) de 10 ppm.

A argila B2 analisada pelos métodos de EDXRF e EDS apresentou em sua composição os elementos Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr. O EDS não foi capaz de detectar elementos importantes para a análise como P, Cl, Cr, Ni e Zr, os quais estão na lista de elementos proibidos para cosméticos.

A argila C2 contém Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr, conforme os resultados obtidos pela técnica de EDXRF.

O resultado obtido pela análise qualitativa com EDXRF para todas as argilas pretas pode ser visto na Figura 31.

Figura 31 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas pretas com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.



Fonte: Autoria própria

4.2.3 Argilas vermelhas

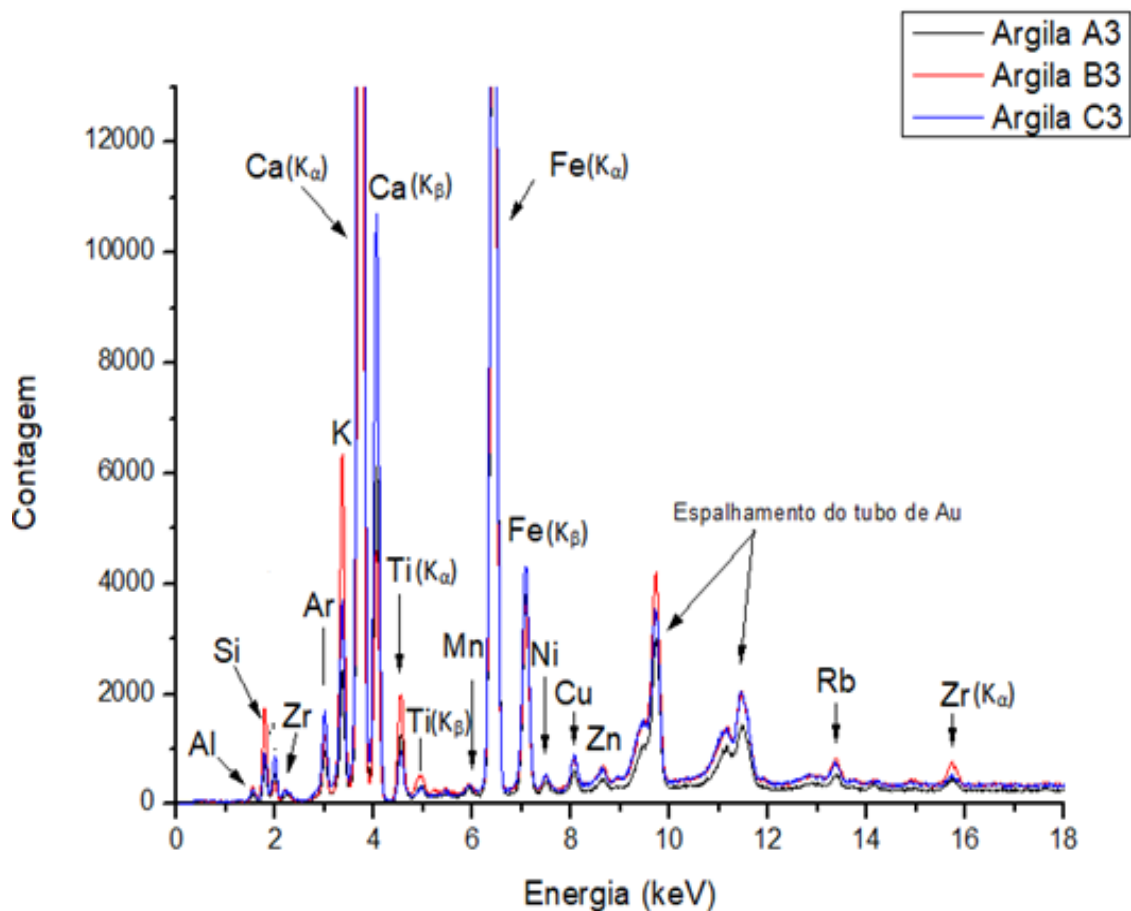
A argila A3 é constituída pelos minerais dolomite, quartzo alto e hidrato óxido de potássio e manganês. Os elementos identificados foram Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Lu, Rb, Sr, Zr, As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, Sb, Sc, Ta, La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb e Yb. O método EDS forneceu a quantidade de 53,24% de Zr, o qual não foi detectado pela análise por ativação de nêutrons. Isso ocorreu, provavelmente, pela amostra ser heterogênea e o EDS permitir a análise de grãos. Os elementos Cr ($45,1 \pm 2,5$ mg/kg), As ($5,12 \pm 0,22$ mg/kg), Co ($4,33 \pm 0,10$ mg/kg) detectados nas análises de NAA são proibitivos e o elemento Sb

($0,421 \pm 0,036$) apresenta concentração inferior a 10 ppm conforme recomendado pela legislação canadense (CANADA, 2007). Os elementos Ni e Zr foram identificados na análise qualitativa com EDXRF (Figura 32).

A argila B3 é composta por Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr. Os elementos proibitivos não foram identificados pelo EDS.

A argilas C3 contém Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr. O elemento zircônio foi detectado pelo tubo de Au e o magnésio pelo tubo de Ag.

Figura 32 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas vermelhas com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.



Fonte: Autoria Própria

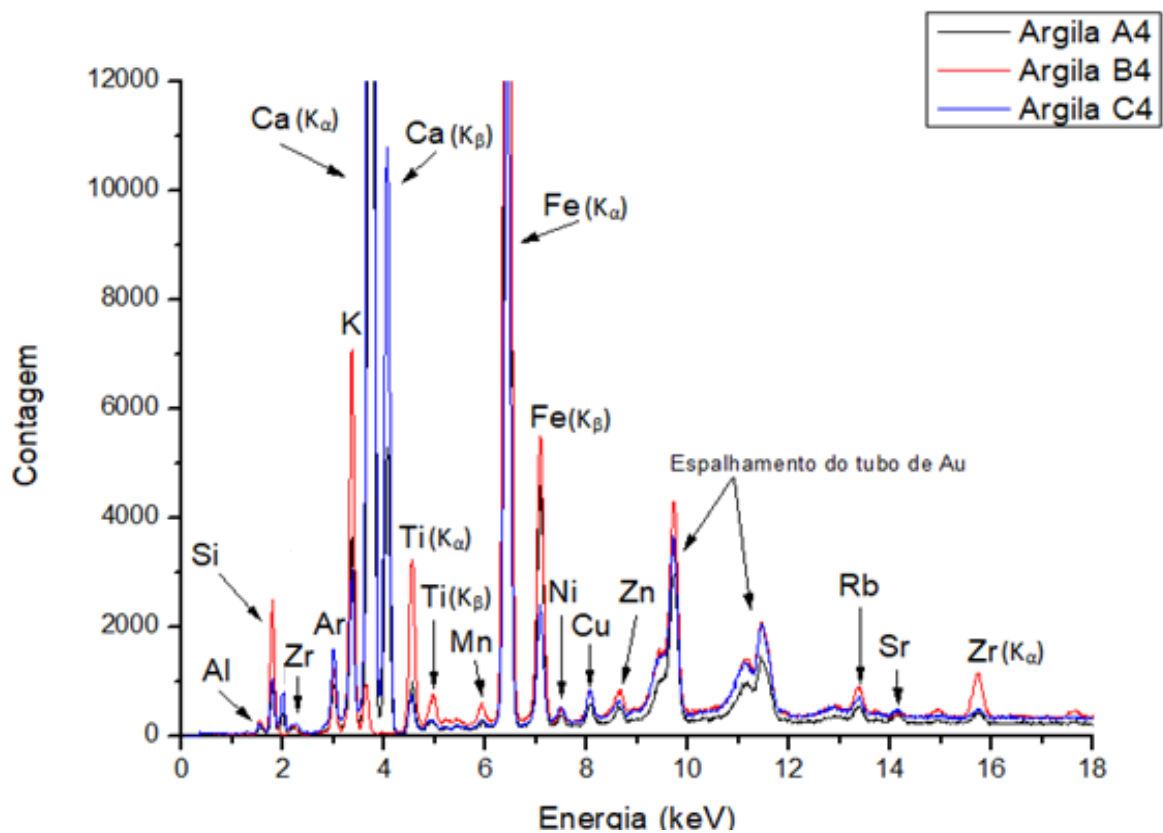
4.2.4 Argilas amarelas

A argila A4 contém Na, Mg, Al, Si, P, Cl, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, As, Ba, Co, Cs, Hf, Sb, Sc, La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb, Yb e Lu. Os elementos P, Cr, Ni, Zr, As, Co e Sb são proibitivos. A quantidade fornecida pela técnica NAA são Cr ($50,8 \pm 2,4$ mg/kg), Zr (220 ± 42 mg/kg), As ($1,86 \pm 0,19$ mg/kg), Co ($4,59 \pm 0,11$ mg/kg) e Sb ($0,570 \pm 0,047$ mg/kg).

A argila B4 é composta por Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Zr de acordo com os resultados obtidos pela técnica de EDXRF. Os elementos Cr e Sr foram detectados com o tubo de Au. A técnica de EDS não identificou os elementos proibitivos.

Os elementos identificados com EDXRF na argila C4 foram Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr (Figura 33).

Figura 33 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas amarelas com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.

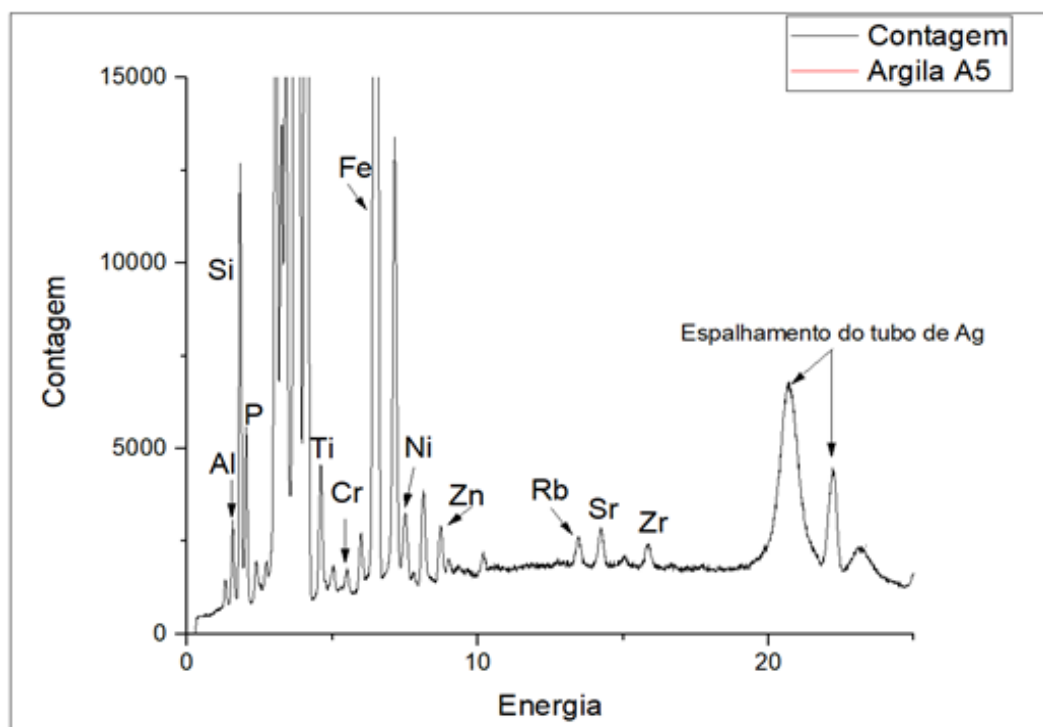


Fonte: Autoria própria

4.2.5 Argilas verdes

A argila A5, verde, contém Na, Mg, Al, Si, P, Cl, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, Sb, Sc, La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb, Yb e Lu. Os elementos P, Cr, Ni, Zr, As, Co e Sb são proibitivos. O método de EDS confirmou a presença dos elementos Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Fe, La, Ce, Nd e Th. Alguns elementos detectados pelo EDXRF são observados no espectro de energia da Figura 34.

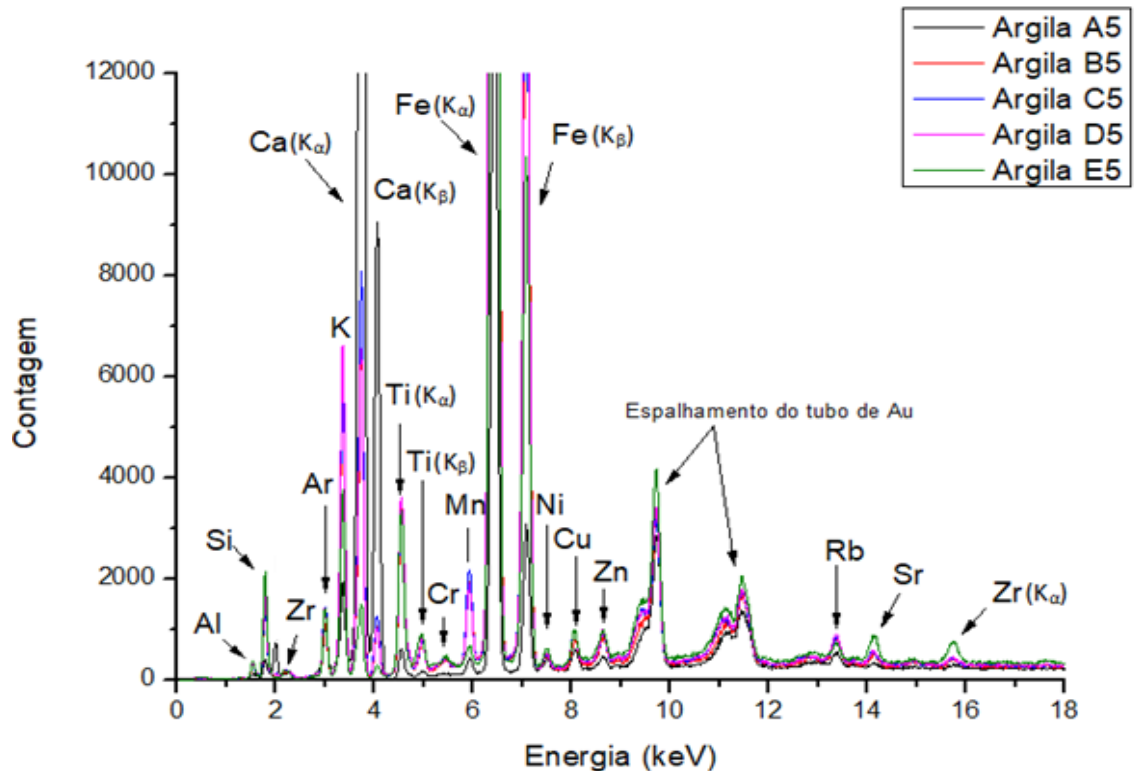
Figura 34 - Espectro de energia da argila A5 (verde) proveniente da análise de EDXRF com tubo de Ag.



Fonte: Autoria própria

A argila B5 é constituída por Mg, Al, Si, P, S, K, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr e Ba. Diferente do EDXRF, o método EDS permitiu a detecção do elemento bário, provavelmente devido a análise do grão da argila, e confirmou a presença de Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti e Fe. Entretanto, o EDXRF mostrou-se mais eficiente na detecção dos elementos proibitivos (Figura 35).

Figura 35 - Espectros referentes as análises das amostras de argilas cosméticas verdes com a técnica de EDXRF empregando o tubo de raios X com alvo de Au.



Fonte: Autoria própria

A argila C5 contém Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr. O elemento zircônio foi detectado pelo tubo de Au e o magnésio pelo tubo de Ag. A amostra C5 é a única em que foi detectado o fósforo.

A argila D5 é constituída por Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr. Essa argila apresenta a sua composição descrita na embalagem, todos os elementos foram detectados exceto o sódio, o qual pode estar em concentração abaixo do limite de detecção.

A argila E5 contém Al, Si, K, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr. Na embalagem consta a presença de Si, Fe e Al, os quais foram detectados.

Todas as argilas analisadas apresentaram na composição elementos classificados como proibitivos na resolução nacional como o Cr, Ni e Zr. Algumas amostras contêm Cl, P, Se, As, Co e Sb (ANVISA, 2006; CANADA, 2009; UNIÃO EUROPEIA, 2009).

Portanto, os resultados da análise qualitativa das argilas cosméticas mostraram que foi importante realizar as medidas com os dois tubos de raios X (Ag e Au), pois os resultados ficaram mais completos. Além disso, contribuiu para uma detecção mais esclarecedora, pois o elemento Rb pode ser confundido com a linha do tubo de Au. O uso do tubo de Ag, solucionou essa dúvida, bem como o resultado da ativação neutrônica que confirmou a presença desse elemento.

As medidas com ativação neutrônica e espectrometria gama foram fundamentais para identificar e quantificar elementos que não foram detectados com EDXRF, bem como o método de MEV-EDS contribuiu para confirmar a presença de alguns elementos (Mg, Al, Si, S, Fe, Ti) presentes nas amostras. O método de DRX permitiu entender a origem dos elementos encontrados nas argilas cosméticas.

Comparando com os resultados obtidos por Silva *et al.* (2011), as argilas brancas e verdes, as quais foram analisadas por meio de ativação neutrônica, apresentaram as concentrações dos elementos proibidos pela ANVISA (2016) de 0,6-8,9 $\mu\text{g/g}$ de As; 0,70-22,7 $\mu\text{g/g}$ de Co; 15-118 $\mu\text{g/g}$ de Cr; ND – 332 $\mu\text{g/g}$ de Zr. Esses resultados apresentam concentrações inferiores as obtidas nesse trabalho.

5 CONCLUSÕES

Uma metodologia para a análise dos esmaltes de unha e das argilas cosméticas com EDXRF foi estabelecida desde o preparo das amostras até a seleção de parâmetros técnicos que permitiram a realização da análise elementar.

O preparo das amostras de referência de esmaltes de unha e de argila foi realizado. A amostra de referência (de polivitamínico) para o esmalte foi passível de uso para a calibração do sistema. Entretanto, para a argila, os dados de referência ficaram restritos às informações técnicas do IPEN e a análise quantitativa da amostra de referência com EDXRF não foi realizada.

Com relação à caracterização elementar de amostras de esmaltes de unha e argilas cosméticas, foi possível identificar diversos elementos químicos por meio de técnicas diferentes como EDXRF, DRX, EDS, espectrometria gama e ativação neutrônica. Os elementos importantes como os proibidos e restritivos pelas legislações nacional e internacional como Cl, Ni, Cr, P e I foram identificados nos esmaltes de unha por meio da EDXRF, dentre esses o Cr foi quantificado. Quanto as argilas foram realizadas análises com todas as técnicas mencionadas o que permitiu identificar e quantificar os elementos Na, Mg, Al, Si, P, Cl, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, Sb, Sc, La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb, Yb e Lu.

As análises das argilas cosméticas com DRX contribuíram para relacionar a composição dos minerais com os elementos químicos encontrados nas análises com as outras técnicas

A análise de algumas amostras com EDS contribuiu com alguns resultados, entretanto não identificou o elemento Ba nas amostras de esmaltes vermelhos conforme o esperado e nem o P identificado em diversas cores de esmaltes. No caso das argilas, o EDS contribuiu para complementar os resultados.

A comparação dos resultados obtidos com as legislações nacional Resolução RDC nº 83, de junho de 2016 da ANVISA e internacionais da União Europeia e do Canadá permitiu verificar que alguns elementos proibidos foram detectados como o P, Cl, Ni e Cr nos esmaltes de unha, o que sugere a necessidade de análise quantitativa dessas amostras. O Cr foi quantificado, porém acredita-se que a baixa concentração representa um elemento traço e não

como um ingrediente da amostra. As argilas cosméticas contêm elementos proibitivos e restritivos como P, Cl, Cr, Ni, Zr, As, Co, Sb.

A análise qualitativa e quantitativa dos radioisótopos e dos elementos presentes nas argilas cosméticas por meio da espectrometria gama e da ativação de nêutrons foi realizada e resultou nas concentrações dos elementos Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Fe, Zn, Rb, Zr, As, Ba, Br, Co, Cs, Hf, Sb, Sc, Ta, La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu, U e Th.

Portanto foi possível identificar e quantificar alguns elementos proibitivos e restritivos com as técnicas utilizadas. Embora as concentrações para a maioria dos elementos sejam baixas conclui-se que é importante realizar estudos sobre a análise de cosméticos a fim de melhorar a qualidade e segurança desses produtos que são amplamente utilizados pelos brasileiros.

TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Verificar se a amostra de referência para a análise quantitativa de argilas cosméticas com EDXRF fornece os resultados esperados.
- Elaborar novas amostras de referência para esmaltes de unha a fim de abranger a análise de mais elementos tóxicos, bem como ampliar o número de amostras estudando mais cores de esmaltes.
- Verificar se a amostra de referência elaborada nesse trabalho pode ser utilizada para análise quantitativa de outros cosméticos como base facial, hidratante e tintura de cabelo.

REFERÊNCIAS

ABIHPEPC. Anuário 2019. ABIHPEPC – Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. Acesso em julho de 2020. Disponível em: https://abihpec.org.br/anuario-2019/files/downloads/Anuario_ABIHPEPC-080819.pdf

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Mercury**. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Atlanta, Georgia. 1999.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Nickel**. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Atlanta, Georgia. 2005

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Arsenic**. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Atlanta, Georgia. 2007

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile For Aluminum**. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Atlanta, Georgia. 2008.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chromium**. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Atlanta, Georgia. 2012

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Antimony and Compounds**. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Public Health Service. Atlanta, Georgia. 2017.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC ANVISA 79 de 25 de agosto de 2000 - DOU de 31/08/2000. **Diário Oficial, República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 2000.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC/ANVISA 48 de 16 de março de 2006 - DOU de 17/03/2006 p.61 - seção 1 nº 53. **Diário Oficial, República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 2006.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC/ANVISA 48 de 25 de outubro de 2013 - DOU de 25/10/2013 p.63 - seção 1 nº209. **Diário Oficial, República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 2013.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC/ANVISA nº 83, de 17 de junho de 2016 - D.O.U de 20/06/2016 – seção 1 nº 116. **Diário Oficial, República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 2016. Acesso em: 09 dez 2018. Disponível em: http://www.abc-cosmetologia.org.br/wp-content/uploads/2016/06/1RDC_83_2016.pdf

ATTIX, F. H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**. New York: John Wiley and Sons, 1986.

AHUJA, A. K.; THREJA, H.; SINGH, P.; SAHOTA, H.S. Analytical Techniques for Trace Element Analysis: an overview. **International Journal Research and General Science**. V 3, issue 3, 2015. ISSN 2091-2730 887.

BECKHOFF, B.; KANNGIEBER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H.. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. Springer. Germany, 2006.

BLAKE, A. J.; CLEGG, W.; COLE, J. M.; EVANS, J. S. O.; MAIN, P.; PARSONS, S.; WATKIN, D.J. **Cristal structure analysis: Principles and practice**. 2ª e. Oxford: Oxford University Press, 2009. ISBN: 978-0-19-921946-9.

BODE, P., DE NADAI FERNANDES, E.A. & GREENBERG, R.R. Metrology for Chemical Measurements and the Position of INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry** 245, 109–114 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1006752509734>

BOLOGNIA, J., L., JORIZZO, J. L., SCHAFFER, J. V. **Dermatologia**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015. ISBN: 978-85-352-6326-8.

BRASIL. Lei 6.360 de 23 de setembro de 1976. **Diário Oficial, República Federativa do Brasil**. Poder Executivo, Brasília, DF, 1976.

CANADA. **Cosmetic Regulation**. C.R.C, c, 869. 2007. Disponível em: http://laws-lois.justice.gc.ca/PDF/C.R.C.,_c._869.pdf. Acesso em: 10 dez 2017.

CNEN NN - 3.01 - Comissão Nacional de Energia Nuclear. **Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica**. 2014.

COSTA, A. **Tratado Internacional de Cosméticos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012. ISBN: 978-85277-2146-2.

CROOS, B.. **XRS-FP Software Guide V.4.6.0**. CrossRoads Scientific. AMPTEK. 2011.

CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2ª ed. Philippines: Addison Wesley, 1978. ISBN: 0-201-01174-3.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDPUCRS, 2007. ISBN: 978-85-7430-70-2.

DEL CLARO, F. **Avaliação da concentração de radônio-222 no ar de postos de trabalho de Curitiba/PR**. 2013. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

US FDA Food & Drug Administration. Disponível em: <https://www.fda.gov/Cosmetics/GuidanceRegulation/LawsRegulations/ucm074201.htm#Definicosmetic> Acesso em: 18 ago. 2020.

US FDA Food & Drug Administration. Disponível em: https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetic-products/limiting-lead-lipstick-and-other-cosmetics#expanded_survey Acesso em: 25 abr. 2021.

FIORE, M.; BARONE, R.; COPAT, C.; GRASSO, A.; CRISTALDI, A.; RIZZO, R.; FERRANTE, M. Metal and essential element levels in hair and association with autism severity. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. V. 57, pp 99-103, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2019.126409>

GROSSER, Z; DAVIDOWSKI, L; THOMPSON, L. 2011. The determination of metals in cosmetics. PerkinElmer Application Note, **ICP Mass spectrometry**, PerkinElmer, Inc. Shelton, CT 06484, USA pp 1–6.

HALL, E.J.; GIACCIA, A.J. **Radiobiology for the Radiologist**. 6ª ed. USA: Lippincott Williams & Wilkins, 2006.

HECTH, E. **Optics**. 4ª ed. United States: Addison Wesley, 2002. ISBN: 0-321-18878-0.

IAEA. International Atomic Energy Agency. **Use of research reactors for neutron activation analysis**. Vienna, 2001 Disponível em: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1215_prn.pdf . Acesso em: 05 de maio de 2021.

IPEN/CNEN – INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES E COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Relatório de concentração elementar em amostra de argilas cosméticas pelos métodos de ativação com nêutrons e espectrometria gama**. São Paulo, 2018.

IWEGBUE, C. M. A. Safety evaluation of the metals in some brands of nail polish in Nigeria. **Journal of Consumer Protection and Food Safety**. 11, 271–278, 2016. DOI: [10.1007/s00003-016-1027-3](https://doi.org/10.1007/s00003-016-1027-3).

KILIC, S.; KILIC, M.; SOYLAK, M. The Determination of Toxic Metals in some Traditional Cosmetic Products and Health Risk Assessment. **Biological Trace Element Research**. 199, 2272–2277, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02357-8>

LIU, Jie; GOYER, Robert A.; WAALKES, Michael P. Efeitos tóxicos dos metais. In: KLAASEN, Curtis D. e III WATKINS, John B. **Fundamentos da toxicologia de Casarett e Doull**. Porto Alegre: AMGH, 2021.

MARQUES, Maria Alice; SANTOS, Amanda Luizetto dos. Mercado cosmético e bem-estar. In: PEREIRA, Maria de Fátima Lima (org). **Cosmetologia**. Série Curso de Estética. Difusão editora. pp21-27. São Caetano do Sul, SP: 2013.

MELQUIADES, F.L.; PARREIRA, P. S.; ENDO, L.Y.; SANTOS, G.; WOUK, L.; FILHO, O.P. Portable EDXRF for Quality Assurance of Cosmetics. **Cosmetics**. 2015, 2, 277-285. DOI:10.3390.

MELQUIADES, F.L.; SILVA, A.M.A. Identification of Sulphur in Nail Polish by Pattern Recognition Methods Combined with Portable Energy Dispersive Fluorescence Spectral Data. **Analytical Method**. 8, 3920-3926, 2016. DOI: 10.1039/c6ay00195e.

MISRA, G.; SAWHNEY, K. J. S.; LODHA, G. S.; MITTAL V. K.; SAHOTA, H. S. The Application of Energy-dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF) to the Analysis of Cosmetic Evidence in Indian Nail Polishes. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A, Applied radiation and isotopes**. Vol 43, No 5, pp 609-614, 1992.

MORAES, J. D. D; BERTOLINO, S. R. A.; CUFFINI, S. L.; Diego Fernando DUCART, D. F.; BRETZKE, P. E.; LEONARDIA, G. R. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes— A review. **International Journal of Pharmaceutics**. Volume 534, Issues 1–2, 2017, pp 213-219, ISSN 0378-5173, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.031>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517317310013>).

NIST – *National Institute of Standards and Technology*. **SRM 1548a**. Typical Diet. 2020. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1548A.pdf> . Acesso em 05 de maio de 2021.

OGA, S., CAMARGO, M. M. A., BATISTUZZO, J. A. O. **Fundamentos de toxicologia**. 3 ed. Atheneu, São Paulo. Brasil, 2008. ISBN: 978-85-7454-098-6.

PODGORSKAK, E. B. **Radiation Physics for Medical Physicists**. Germany: Springer, 2006. ISBN: 13-978-3-540-25041-8.

REBELLO, T. **Guia de produtos cosméticos**. 12.ed.rev.ampl. Editora Senac. São Paulo, 2017.

ROSELLI, C.; DESIDERI, D.; RONGONI, A.; MELI, M. A.; FEDUZI, L. Radiological characterization of pharmaceutical and cosmetic clays. **Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry**. 2015, 303:2291–2296. DOI: 10.1007/s10967-014-3801-y.

SANI, A.; GAYA, M. B.; ABUBAKAR, F. A. Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in kano metropolis, Nigeria. **Toxicology Reports**. 2016, 3: 866-869. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2016.11.001>

SANTOS, T. O. **Distribuição da concentração de radônio em residências e outras construções da Região Metropolitana de Belo Horizonte**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, 2010.

SANTOS, R. S. **Análise multielementar em folhas de *Nerium oleander L.* usando fluorescência de raios X por dispersão em energia.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

SELVARAJ, V.; TOMBLIN, J.; YEAGER ARMISTEAD M.; MURRAY E. Selenium (sodium selenite) causes cytotoxicity and apoptotic mediated cell death in PLHC-1 fish cell line through DNA and mitochondrial membrane potential damage. **Ecotoxicol Environ Saf** .2013;87:80–8.

SHIMAMOTO, G.G.; TERRA, J.; BUENO, M.I.M.S. Use of Portable X-ray Fluorescence to Discriminate Brands of Nail Polishes: A Potential Forensic Tool. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Vol. 24, No. 5, 731-735, 2013. Sociedade Brasileira de Química. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130093>.

SILVA, P.S.C.; OLIVEIRA, S.M.B.; FARIAS, L.; FÁVARO, D. I. T.; MAZILLI, B. P. Chemical and radiological characterization of clay minerals used in pharmaceuticals and cosmetics. **Applied Clay Science**. 2011 52: 145-149. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.013>.

SÖĞÜT, Ö.; REYHANLIOĞLU, H.; EZER, M.; BALTAŞ, H. Elemental compositions of some cosmetic products marketed in turkey. **Fresenius Environmental Bulletin**. 2016. Vol. 25 – No. 4, 1068-1077.

TOEDT, J., KOZA, D., CLEEF-TOEDT, K.V. **Chemical Composition of Everyday Products**. London: Green Wood Press, 2005.

TORRES, C.A.M.P. **Caracterização elementar de ligas metálicas em implantes dentários**. 2015. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

TURNER, J. E. **Atoms, radiation, and radiation protection**. 3^a ed. Germany: Wiley-VCH, 2007. ISBN 978-3-527-40606-7.

UKONAKU, J; INAH, B. E; MOWANG D. A.; UGOSOR, T. P. Health impact of toxic metals in facial cosmetics used in Calabar, Nigeria. **International Journal of Pharmacology and Toxicology**, 8 (1) (2020) 29-35. DOI: <http://dx.doi.org/10.14419/ijpt.v8i1.30141>

UNIÃO EUROPEIA. Regulation (EC) N1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products. Official Journal of the European Union, 2009.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources and Effects of Ionizing Radiation**, annex B, v. I, 2000. UNSCEAR Report to the United Nations General Assembly.

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources and Effects of Ionizing Radiation**, annex B, v. I, 2008. UNSCEAR Report to the United Nations General Assembly.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARCOWICZ, A.A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. 2^a ed. New York: Marcel Dekker, 2002. ISBN: 0-8247-0600-5.

VERMA, H. R. **Atomic and nuclear analytical methods**. New York: Springer, 2007. ISBN: 13-978-3-540-30277-3.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C.B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. 2^a ed. V1. New York: Springer, 2009. ISBN:978-0-387-76501-3.

APÊNDICE - RESULTADO DA ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ESMALTES DE UNHA COM EDXRF (TUBO DE Ag)

(continua)

Amostra	Ca (W%)	Mg (W%)	I (W%)	Fe (W%)	Mn (W%)	Cu (W%)	Cr (W%)	Zn (W%)
Incolor	0,004±0,0005	0,316±0,051		0,018±0,0005	0,004±0,0005	0,005±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
A1-Branco	0,046±0,0005	0,517±0,041	0,002±0,0005	0,021±0,0005	0,001±0,0005	0,005±0,0005	0,001±0,0005	0,002±0,0005
A4 - Cinza	0,021±0,0005	0,549±0,045	0,002±0,0005	0,075±0,0005	0,003±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
A7-Rosa	0,048±0,001	0,430±0,050	0,002±0,0005	0,114±0,0005	0,002±0,0005	0,009±0,0005	0,001±0,0005	0,005±0,0005
A14- Vermelho	0,032±0,0005	0,301±0,037	0,002±0,0005	0,056±0,0005	0,003±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
A16- Roxo	0,089±0,001	0,645±0,065		0,398±0,001	0,006±0,0005	0,013±0,0005	0,001±0,0005	0,007±0,0005
B1- Branco	0,039±0,0005	0,525±0,040	0,001±0,0005	0,026±0,0005	0,003±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,005±0,0005
B7- Rosa	0,021±0,0005	0,533±0,044	0,001±0,0005	0,073±0,0005	0,002±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
B10- Marrom	0,033±0,0005	0,744±0,078	0,001±0,0005	0,687±0,001	0,006±0,0005	0,020±0,0005	0,001±0,0005	0,011±0,0005
B13- Vermelho	0,090±0,001	0,480±0,040	0,003±0,0005	0,026±0,0005	0,005±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
B16- Roxo	0,118±0,001	0,351±0,042	0,003±0,0005	0,078±0,0005	0,004±0,0005	0,010±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
C1- Branco	0,001±0,0005	0,026±0,010		0,003±0,0005				
C4- Cinza	0,030±0,0005	0,375±0,040	0,002±0,0005	0,040±0,0005	0,001±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,005±0,0005
C7- Rosa	0,030±0,0005	0,424±0,047	0,001±0,0005	0,127±0,0005	0,002±0,0005	0,009±0,0005	0,001±0,0005	0,006±0,0005
C10- Marrom	0,055±0,001	0,286±0,035	0,001±0,0005	0,031±0,0005	0,002±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
C13- Vermelho	0,213±0,001	0,456±0,044	0,002±0,0005	0,039±0,0005	0,004±0,0005	0,009±0,0005	0,001±0,0005	0,005±0,0005
C16- Roxo	0,078±0,001	0,279±0,036	0,001±0,0005	0,031±0,0005	0,003±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
D1- Branco	0,125±0,001	0,614±0,047	0,002±0,0005	0,032±0,0005	0,002±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
D4- Cinza	0,047±0,0005	0,514±0,041	0,001±0,0005	0,042±0,0005	0,003±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
D7- Rosa	0,057±0,001	0,612±0,043	0,001±0,0005	0,029±0,0005	0,003±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
D10- Marrom	0,063±0,001	0,975±0,078	0,001±0,0005	0,446±0,001	0,004±0,0005	0,012±0,0005	0,001±0,0005	0,006±0,0005
D13- Vermelho	0,115±0,001	0,387±0,039		0,039±0,0005	0,003±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
D16- Roxo	0,141±0,001	0,349±0,038	0,001±0,0005	0,039±0,0005	0,003±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
E1- Branco	0,042±0,0005	0,305±0,034	0,001±0,0005	0,028±0,0005	0,003±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
E7- Rosa	0,044±0,0005	0,419±0,041	0,001±0,0005	0,068±0,0005	0,002±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005

APÊNDICE - RESULTADO DA ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ESMALTES DE UNHA COM EDXRF (TUBO DE Ag)

(conclusão)

Amostra	Ca (W%)	Mg (W%)	I (W%)	Fe (W%)	Mn (W%)	Cu (W%)	Cr (W%)	Zn (W%)
E13- Vermelho	0,082±0,001	0,034±0,016		0,029±0,0005	0,002±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
F1- Branco	0,023±0,0005	0,220±0,034	0,003±0,0005	0,020±0,0005	0,002±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
F7- Rosa	0,042±0,0005	0,296±0,034	0,001±0,0005	0,025±0,0005	0,002±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
F10- Marrom	0,012±0,0005	0,052±0,019		0,045±0,0005	0,001±0,0005	0,006±0,0005		0,003±0,0005
F13- Vermelho	0,060±0,001	0,427±0,039	0,001±0,0005	0,029±0,0005	0,003±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
G1- Branco	0,122±0,001	0,266±0,037	0,002±0,0005	0,034±0,0005	0,002±0,0005	0,008±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
G4- Cinza	0,169±0,001	0,656±0,074	0,002±0,0005	0,494±0,001	0,005±0,0005	0,015±0,0005	0,001±0,0005	0,007±0,0005
G7- Rosa	0,213±0,001	0,863±0,057	0,001±0,0005	0,055±0,0005	0,004±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
G10- Marrom	0,188±0,001	1,127±0,090	0,001±0,0005	0,738±0,001	0,006±0,0005	0,014±0,0005	0,001±0,0005	0,006±0,0005
G13- Vermelho	0,266±0,001	1,033±0,078	0,002±0,0005	0,467±0,001	0,007±0,0005	0,012±0,0005	0,001±0,0005	0,006±0,0005
G17- Roxo	0,060±0,001	0,591±0,045	0,001±0,0005	0,041±0,0005	0,002±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
H1- Branco	0,004±0,0005	0,331±0,029	0,001±0,0005	0,019±0,0005	0,004±0,0005	0,005±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
H7- Rosa	0,091±0,001	0,614±0,042	0,001±0,0005	0,039±0,0005	0,004±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
H13- Vermelho	0,088±0,001	0,567±0,044		0,043±0,0005	0,004±0,0005	0,007±0,0005	0,012±0,0005	0,003±0,0005
H16- Roxo	0,125±0,001	0,683±0,047	0,001±0,0005	0,058±0,0005	0,004±0,0005	0,010±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
I1- Branco	0,034±0,0005	0,383±0,032	0,001±0,0005	0,026±0,0005	0,003±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
I7- Rosa	0,033±0,0005	0,359±0,035	0,001±0,0005	0,025±0,0005	0,002±0,0005	0,007±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
I13- Vermelho	0,030±0,0005	0,208±0,025		0,012±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005		0,001±0,0005
I16- Roxo	0,125±0,001	0,439±0,044	0,001±0,0005	0,032±0,0005	0,003±0,0005	0,026±0,0005	0,001±0,0005	0,004±0,0005
J7- Rosa	0,035±0,0005	0,446±0,035	0,001±0,0005	0,024±0,0005	0,002±0,0005	0,006±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005
J16- Roxo	0,043±0,0005	0,618±0,041	0,001±0,0005	0,024±0,0005	0,002±0,0005	0,005±0,0005	0,001±0,0005	0,003±0,0005

Fonte: Autoria própria

