

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA SAMPAIO NOGUEIRA

**ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM BASES FACIAIS
POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2024

CAMILA SAMPAIO NOGUEIRA

**ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM BASES FACIAIS
POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

**Analysis of the concentration of trace elements in facial foundation using the
X-Ray fluorescence technique**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) como requisito para obtenção do título de “Mestre em Ciências” – Área de Concentração: Engenharia Biomédica.

Orientador: Sergei Anatolyevich Paschuk.
Coorientadora: Janine Nicolosi Corrêa.

**CURITIBA
2024**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



CAMILA SAMPAIO NOGUEIRA

**ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM BASES FACIAIS POR FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X**

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

Data de aprovação: 03 de Abril de 2024

Dr. Sergei Anatolyevich Paschuk, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Hugo Reuters Schelin, Doutorado - Instituto de Pesquisa Pele Pequeno Príncipe - Ipppp

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

Dr. Marcelino Jose Dos Anjos, Doutorado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Dr. Valeriy Denyak, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/06/2024.

Dedico este trabalho à minha mãe que me apoiou incondicionalmente desde o início desse percurso.

AGRADECIMENTOS

A jornada percorrida que me trouxe até esse momento certamente não teria sido concluída sem uma grande rede de apoio, companheirismo e amor. É impossível expressar em palavras o tamanho da minha gratidão a essas pessoas que foram tão importantes nessa conquista, mas tentarei colocar um pouco desse sentimento nessas palavras de agradecimentos.

Gostaria de dedicar um espaço especial ao meu companheiro que esteve comigo em todos os momentos dessa trajetória me apoiando e me fortalecendo. Ao Rodrigo, muito obrigada, eu não estaria aqui sem você.

Agradeço minha mãe, Nelcy, que sempre se desdobrou para que meus sonhos fossem realizados, que me apoiou de olhos fechados e me ofereceu colo quando as coisas ficavam difíceis. Obrigada mãe, amo você para sempre.

Um agradecimento especial a toda minha família por entenderem a necessidade da distância mesmo com a saudade apertando.

Agradeço a Bruna de Paula, minha querida psicóloga, por ser uma profissional incrível que conseguiu me levantar e me dar forças em todos os momentos difíceis.

Aos meus amigos, por me apoiarem, me animarem e sempre oferecerem uma amizade linda repleta de cuidado, carinho e amor. Obrigada por serem presentes.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Sergei, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

À minha coorientadora, Profa. Janine, pelas dicas e conselhos.

Agradeço a Haleccia, minha amiga, a Profa. Olga e as meninas do almoxarifado da química pela disposição em fornecer material para ser utilizado na minha pesquisa.

Ao Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, em especial ao técnico Ramon, pela disposição em contribuir com a pesquisa e permitir que realizássemos medições nas dependências do LIETA.

A todos, meu muito obrigada.

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

O estudo dos raios X não é, no entanto, motivado apenas pela sua aplicação nas diversas áreas da ciência [...]. Os raios X também nos fornecem uma visão dos fenômenos dentro dos limites do átomo. Toda a informação sobre o que se passa neste campo dos fenômenos físicos é, por assim dizer, transmitida na linguagem dos raios X (SIEGBAHN, 1925).

RESUMO

As bases faciais são produtos cosméticos difundidos no âmbito de beleza e de cuidado pessoal e estão presentes na rotina de diversas pessoas. Nos últimos anos, pesquisas envolvendo análise elementar de cosméticos têm recebido atenção da comunidade científica, visto que a presença de elementos nocivos à saúde em formulações de cosméticos pode ocorrer devido à contaminação natural da matéria prima ou aos processos de fabricação. Diante disso, agências reguladoras nacionais e internacionais dispõem de resoluções que buscam regulamentar a presença de metais pesados e oligoelementos em cosméticos. Em alinhamento com a resolução do Parlamento Europeu e do Concelho, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) veta a presença ou restringe a concentração de elementos como As, Ba, Be, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Hg, I, Nd, Ni, P, Pb, Sb, Se, Te, Tl e Zr nas formulações de cosméticos devido às suas implicações toxicológicas em contato com a pele, olhos e cavidade oral. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi determinar a concentração de elementos traço em amostras de bases faciais utilizando a técnica de fluorescência de raios X, a fim de verificar se estão de acordo com as resoluções propostas pela ANVISA. Para isso, foram adquiridas 51 amostras de bases faciais fluidas em lojas de cosméticos nas cidades de Curitiba e São Paulo. A coleta de dados foi realizada por meio de um kit de fluorescência de raios X composto por um tubo de raios X com alvo Ag (Modelo Mini-X) e um detector semicondutor de silício (Modelo X-123SDD), ambos comercializados pela Amptek Inc.[®]. Os elementos Cr, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Cd e Ba foram quantificados utilizando o método de adição de padrão combinado com os métodos de calibração e padronização por raios X espalhados. Os resultados apontaram que todos os elementos quantificados estão em desacordo com regulamentações dispostas pela ANVISA. Dos elementos quantificados que constituem a lista de elementos proibidos da agência reguladora, somente o Cr e o Sr não apresentaram concentrações acima de 100 µg/g, valor máximo estabelecido para a contaminação de metais em corantes artificiais. O Cd e o Ni, elementos reconhecidos como nocivos à saúde, apresentaram concentração máxima de 277 ± 51 µg/g e 130 ± 10 µg/g, respectivamente. Quanto às restrições propostas pela ANVISA, a maior concentração determinada para o Zr atingiu 589 ± 57 µg/g, aproximadamente seis vezes acima do limite estabelecido. Em contrapartida, as concentrações de Ba ultrapassaram 14 mil µg/g, aproximadamente 60 vezes acima do limite, com a maior concentração atingindo 30.867 ± 1.500 µg/g. Os resultados desta pesquisa contribuem para a ampliação do conhecimento acerca da presença de elementos potencialmente nocivos à saúde em bases faciais, além de apontar as discordâncias entre os cosméticos comercializados no país e as resoluções proposta pela ANVISA.

Palavras-chave: cosméticos; bases faciais; elementos traço; metais pesados; fluorescência de raios X; XRF.

ABSTRACT

Facial foundations are cosmetic products widespread in the beauty and personal care sector and are present in the routine of many people. In recent years, research involving elemental analysis of cosmetics has received attention from the scientific community, as the presence of elements harmful to health in cosmetic formulations may occur due to natural contamination of the raw material or manufacturing processes. Therefore, national and international regulatory agencies have resolutions that seek to regulate the presence of heavy metals and trace elements in cosmetics. In alignment with the resolution of the European Parliament and the Council, the National Health Surveillance Agency (ANVISA) prohibits the presence or restricts the concentration of elements such as As, Ba, Be, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Hg, I, Nd, Ni, P, Pb, Sb, Se, Te, Tl and Zr in cosmetic formulations due to their toxicological implications in contact with the skin, eyes and oral cavity. Therefore, this work aimed to determine the concentration of trace elements in facial foundation samples using the X-ray fluorescence technique to verify whether they comply with the resolutions proposed by ANVISA. For this, 51 samples of fluid facial foundations were purchased from cosmetics stores in Curitiba and São Paulo. Data was collected using an X-ray fluorescence kit composed of an X-ray tube with an Ag target (Model Mini-X) and a silicon semiconductor detector (Model X-123SDD) sold by Amptek Inc.®. The elements Cr, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Cd, and Ba were quantified using the standard addition method combined with scattered X-ray calibration and standardization methods. The results showed that all the quantified elements disagree with the regulations set out by ANVISA. Of the quantified elements that comprise the regulatory agency's list of prohibited elements, only Cr and Sr did not present concentrations above 100 µg/g, the maximum value established for the contamination of metals in artificial colorings. Cd and Ni, elements recognized as harmful to health, presented maximum concentrations of 277 ± 51 µg/g and 130 ± 10 µg/g, respectively. Regarding the restrictions proposed by ANVISA, the highest concentration determined for Zr reached 589 ± 57 µg/g, approximately six times above the established limit. In contrast, Ba concentrations exceeded 14 thousand µg/g, approximately 60 times above the limit, with the highest concentration reaching $30,867 \pm 1,500$ µg/g. This research contributes to expanding knowledge about the presence of elements potentially harmful to health in the facial foundation, in addition to pointing out the disagreements between cosmetics sold in the country and the resolutions proposed by ANVISA.

Keywords: cosmetics; facial foundation; trace elements; heavy metals; X-ray fluorescence; XRF.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de Ionização primária	19
Figura 2 – Diagrama dos processos de liberação de energia. (A) Emissão de fóton de raios X (radiação fluorescente), (B) emissão de elétron Auger e (C) transição de Coster-Kronig.....	20
Figura 3 - Funções de onda do hidrogênio para os números quânticos (n,l,m)	23
Figura 4 - Diagrama de Interação do Efeito Fotoelétrico	27
Figura 5 - Seção de choque versus energia do fóton para o Pb.....	28
Figura 6 - Geometria do espalhamento Compton exibindo as direções do fóton e do elétron espalhados em relação à direção do fóton incidente.....	29
Figura 7 - Resultados experimentais do experimento de Compton	30
Figura 8 - Representação do Espalhamento Rayleigh	31
Figura 9 - Efeitos de Absorção (esquerda) e Intensificação (direita)	34
Figura 10 – Curva de adição de padrão em uma amostra	36
Figura 11 - Curva de calibração.....	37
Figura 12 - Documentos publicados por ano	46
Figura 13 - Documentos publicados por território	47
Figura 14 - Documentos publicados por ano incluindo maquiagem no geral ...	50
Figura 15 - Documentos publicados por território incluindo maquiagem no geral.....	50
 Fotografia 1 - Suporte para exposição das amostras. A esquerda o suporte desmontado e a direita o suporte com plástico filme pronto para receber as amostras	51
Fotografia 2 - Suporte com amostras prontas para exposição	52
Fotografia 3 - Kit de fluorescência de raios X	53
Fotografia 4 - Processo de preparação das amostras padrão	55
Fotografia 5 - Soluções de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para validação do método de correção pela radiação espalhada.....	59
 Gráfico 1 - Espectro da amostra 17 clara em escala logarítmica	57
Gráfico 2 - Curvas de adição para o Cu (esquerda) e Rb (direita)	58
Gráfico 3 – Intensidade padronizada pelo (a) espalhamento Rayleigh, (b) soma dos espalhamentos, (c) razão entre os espalhamentos e (d) espalhamento Compton	60
Gráfico 4 - Curvas de calibração padronizadas para o Cu (esquerda) e Rb (direita).....	62
Gráfico 5 - Curvas de calibração para o Ba (esquerda) e Br (direita)	63
 Quadro 1 - Pigmentos e corantes utilizados em bases faciais	40
Quadro 2 - Metais e compostos metálicos proibidos em cosmeticos	43
Quadro 3 - Corantes permitidos e compostos metálicos sob restrição para uso em cosméticos na União Europeia	44
Quadro 4- Palavras-chave utilizadas para a busca da análise bibliométrica.....	45
Quadro 5 - Sequência de busca	46
Quadro 6 - Artigos cujo tema converge com o proposto neste trabalho	47
Quadro 7 - Especificações técnicas do equipamento.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coeficientes de rendimento de fluorescência para as camadas <i>K</i> e <i>L</i>	21
Tabela 2 – Equivalência entre as notações IUPAC e Siegbahn	25
Tabela 3 – Máximas quantidades de impurezas permitas em corantes	43
Tabela 4 - Concentração dos aditivos em amostras padrão para cada elemento	56
Tabela 5 - Concentração de Cr nas amostras de validação	59
Tabela 6 - Concentração calculada de Cr na solução etanólica	61
Tabela 7 - Concentração dos aditivos em amostras inertes para curva de calibração	63
Tabela 8 - Concentração de elementos químicos em amostras de bases faciais	64
Tabela 9 - Concentrações máximas em µg/g dos elementos encontrados em bases faciais: neste estudo com outros estudos.	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AQ	Análise química
AAS	Espectrometria de absorção atômica
DPP	Processador de Pulso Digital (do inglês <i>Digital Pulse Processing</i>)
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LFNA	Laboratório de Física Nuclear Aplicada e de Raios X
MCA	Analisador Multicanal (do inglês <i>Multichannel analyzer</i>)
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
UV	Ultravioleta
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
XRF	Fluorescência de raios X (do inglês <i>X-ray fluorescence</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

K	Camada eletrônica K
L_1, L_2, L_3	Subcamadas eletrônicas 1, 2 e 3 da camada L
M_1, M_2, M_3	Subcamadas eletrônicas 1, 2 e 3 da camada M
w	Rendimento de fluorescência
n	Número quântico principal
l	Número quântico azimutal
s, p, d, f	Subcamadas eletrônicas para $l = 0, l = 1, l = 2, l = 3$, respectivamente
m_l	Número quântico magnético
m_s	Número quântico magnético de <i>spin</i>
s	<i>Spin</i>
$\uparrow, \downarrow$	<i>Spin up</i> e <i>spin down</i> , respectivamente
j	Momento angular total
m_j	Projeção do momento angular total em um eixo específico
$K\alpha, K\beta,$ $L\alpha, L\beta$	Notação de Siegbahn para as transições eletrônicas
σ	Seção de choque
E	Energia
p	Momento
E_K	Energia cinética
λ	Comprimento de onda
λ_c	Comprimento de onda Compton
r_0	Raio clássico do elétron
Z	Número atômico
wt%	Porcentagem de peso atômico
σ_d	Desvio padrão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	14
1.1.1	Objetivo Geral	14
1.1.2	Objetivos Específicos.....	15
1.2	Justificativa.....	15
1.3	Estrutura da dissertação.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Análise química	18
2.2	Fluorescência de raios X	19
2.2.1	Configuração eletrônica e notações.....	21
2.2.2	Interação dos fótons de raios X com a matéria	25
<u>2.2.2.1</u>	<u>Efeito fotoelétrico</u>	<u>26</u>
<u>2.2.2.2</u>	<u>Efeito Compton</u>	<u>28</u>
<u>2.2.2.3</u>	<u>Espalhamento Rayleigh.....</u>	<u>31</u>
<u>2.2.2.4</u>	<u>Atenuação</u>	<u>32</u>
2.2.3	Princípios de detecção por energia dispersiva	33
2.2.4	Métodos de análise quantitativa	33
<u>2.2.4.1</u>	<u>Método de adição de padrão</u>	<u>35</u>
<u>2.2.4.2</u>	<u>Método de calibração de padrão</u>	<u>36</u>
<u>2.2.4.3</u>	<u>Padronização com raios X espalhados</u>	<u>38</u>
2.3	Bases faciais.....	39
2.3.1	Corantes e pigmentos.....	40
2.3.2	Metais pesados e elementos tóxicos	41
2.3.3	Regulamentações	43
2.3.4	Análise bibliométrica	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	Seleção e preparo das amostras	51
3.2	Procedimento experimental	52
3.2.1	Equipamento	52
3.2.2	Setup experimental e análise dos espectros	53
3.3	Procedimento para quantificação dos elementos	54
3.3.1	Preparo de amostras padrão	54
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	57

4.1	Quantificação dos elementos.....	58
4.1.1	Adição de padrão	58
4.1.2	Correção para os efeitos da matriz	59
<u>4.1.2.1</u>	<u>Comparação dos métodos de correção para os efeitos da matriz que utilizam espalhamentos Compton e Rayleigh</u>	<u>59</u>
<u>4.1.2.2</u>	<u>Curvas de calibração padronizadas</u>	<u>61</u>
4.1.2.2.1	<i>Casos especiais.....</i>	62
4.2	Concentrações de elementos traço em bases faciais	63
4.2.1	Comparação dos resultados com a literatura	68
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
	REFERÊNCIAS	72
	APÊNDICE A – GRÁFICOS ADIÇÃO DE PADRÃO	77
	APÊNDICE B – GRÁFICOS CURVA DE CALIBRAÇÃO	82

1 INTRODUÇÃO

Na história da humanidade a utilização de pigmentos para realização de pinturas faciais e corporais apresenta registros que datam da pré-história. Os cosméticos pré-históricos eram inicialmente extraídos do mineral hematita, óxido de ferro responsável pela produção de pigmentos ocre-avermelhado. Estudos antropológicos apontam que esses pigmentos eram aplicados na face e no corpo em rituais espirituais e como forma de proteção contra inimigos (DOMINGO; CHIELI, 2021; JOHNSON, 2015; WATTS; CHAZAN; WILKINS, 2016; WOLF et al., 2018).

No Egito Antigo, o uso de pinturas faciais e cosméticos remontam ao período mais antigo de sua civilização e persiste até os dias atuais. O *Kohl*, como ficou conhecido posteriormente, é uma tinta produzida a partir de minérios de chumbo e cobre que resultavam em coloração cinza escura e verde utilizada na região dos olhos, a fim de promover o escurecimento das pálpebras e proteger contra doenças oculares. Além do *Kohl*, povos mais recentes do Egito Antigo, produziam cosméticos a partir da mistura de substâncias naturais com gordura animal ou vegetal já para serem utilizados como hidratantes, esmaltes de unha e maquiagens (HARDY et al., 2006; RIESMEIER et al., 2022; SLOLEY; LUCAS, 1948).

Através do tempo, a utilização de maquiagem passou por uma ressignificação cultural sendo hoje, principalmente, relacionadas ao embelezamento e à moda. O final do século XIX foi marcado pelo nascimento do cinema mudo que trouxe a necessidade de melhorias na formulação das maquiagens. O teatro e a indústria cinematográfica foram os responsáveis pelo desenvolvimento de tecnologias que culminaram em uma ascensão da maquiagem na sociedade. O cosmético de maior êxito criado pela indústria do teatro foi o *Pan-Cake*, considerado como a primeira base facial. Esse pó compacto e cremoso aplicado com esponja umedecida, transcendeu o universo do teatro e cinema sendo utilizado no cotidiano do público geral (ELDRIDGE, 2015; GUICHARD; ROULIER, 2016).

Apesar do constante avanço no desenvolvimento de cosméticos e melhorias na formulação das maquiagens, foi somente em 1950 que a base facial evoluiu para um produto com diferentes texturas, efeitos visuais e ativos de cuidado com a pele para suprir as diferentes demandas sociais e culturais. O progresso de conhecimentos nas áreas da ciência dos materiais e da fisiologia da pele associado ao interesse do capital converteu as bases faciais em um produto indispensável na rotina tanto de

embelezamento quanto de cuidado com a pele. Essa popularidade resultou em regulamentações sobre a fabricação dos cosméticos, com o intuito de estabelecer restrições quanto a presença de elementos químicos potencialmente tóxicos ao organismo humano na formulação desses produtos.

Agências reguladoras, como a ANVISA do Brasil, FDA dos Estados Unidos da América e *Health Canada* do Canadá, estabelecem quantidades máximas permitidas para determinados elementos químicos e metais pesados em produtos de maquiagem, uma vez que tais elementos podem ser caracterizados como impurezas apresentando traços de contaminação nas substâncias químicas utilizadas como corantes e pigmentos na composição de cosméticos (BRASIL, 2021a).

Em outros casos, a utilização de certas substâncias pode ser benéfica ao consumidor e, portanto, há o uso deliberado de elementos que apresentam algum grau de toxicidade. O zinco é um exemplo de metal que atua como bloqueador da radiação ultravioleta e promove proteção à pele dos danos causados pela radiação solar agressiva. Entretanto, a concentração em quantidades elevadas desse elemento pode provocar prejuízos a pele e ao organismo humano (CHEN et al., 2022).

Nesse sentido, é importante conhecer a composição dos cosméticos para avaliar a presença de impurezas ambientais ou industriais. Dentre eles, devem receber atenção científica aqueles cuja utilização é rotineira e se mantêm por longos períodos aplicados à pele, a fim de verificar se tais produtos estão seguindo as restrições estabelecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) quanto a concentração de metais pesados e elementos tóxicos na composição dos cosméticos.

Para a realização do presente estudo foi utilizada técnica analítica de fluorescência de raios X, a qual permite, dentro da faixa de análise, identificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Analisar a concentração de elementos traço em amostras de bases faciais por meio da técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Identificar elementos químicos em amostras de bases faciais;
- Desenvolver um método para análise quantitativa de bases faciais fluidas baseado nos métodos disponíveis na literatura;
- Quantificar os elementos traço identificados nas amostras a partir do método desenvolvido;
- Confrontar os resultados obtidos na quantificação de elementos traço com a regulamentação nacional.

1.2 Justificativa

A base facial é um produto cosmético amplamente difundido no âmbito da beleza e do cuidado pessoal. A aplicação desse produto se estende por toda a superfície da face e pescoço com o objetivo de camuflar imperfeições e garantir a uniformização do tom de pele. A formulação atual consiste, essencialmente, em emulsões de água, óleo e silicone, as quais contribuem para a aderência e durabilidade na pele, enquanto a coloração e pigmentos são produzidos a partir de combinações de óxidos metálicos para criar uma cartela diversificada de cores (ELDRIDGE, 2015; GUICHARD; ROULIER, 2016).

Apesar de sua utilização expressiva, a ANVISA classifica a base facial como produto cosmético de grau 1. Essa categoria engloba produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes formulados com substâncias naturais ou sintéticas e indicados para uso externo nas diversas partes do corpo. No entanto, não é exigido pela ANVISA que produtos enquadrados nessa categoria apresentem comprovação de segurança ou eficácia, tampouco forneça aos consumidores informações acerca das restrições de uso (BRASIL, 2021a).

Ainda assim, a ANVISA dispõe de duas resoluções as quais apresentam substâncias que não são permitidas ou devem ser utilizadas com restrição em produtos registrados como grau 1. Elementos como bário solúvel, arsênio, chumbo e outros metais pesados são constituídos como impurezas em corantes orgânicos artificiais e possuem restrições quanto a quantidade máxima permitida. Já o bário insolúvel, estrôncio e zircônio presentes em pigmentos e corantes são permitidos desde que se comprove sua insolubilidade (BRASIL, 2021a, 2021b).

Assim como a ANVISA, o Regulamento nº 1223/2009 do Parlamento Europeu e do Conselho (2009) determina uma lista de ingredientes proibidos, bem como restrições de determinadas substâncias na composição dos cosméticos. Além disso, esta resolução determina que responsáveis pela comercialização dos cosméticos devem prover avaliações de segurança para os produtos, tal qual a avaliação da exposição sistêmica aos ingredientes da fórmula.

Ademais, pesquisas recentes de mercado apontaram crescimento dos consumidores no interesse pela beleza limpa, um movimento que busca cosméticos com formulações livres de compostos agressivos e sem agentes potencialmente tóxicos na composição, como parabenos, sulfatos, petrolatos, conservantes, entre outros, uma vez que existem alegações a respeito desses componentes provocarem alergias, alterações e distúrbios hormonais, além de contribuir para a concentração de minerais pesados no organismo (EUROMONITOR INTERNATIONAL, 2022, 2023; STRAMARI; PRESCENDO, 2022).

Apesar de pesquisas no campo da cosmetologia partilharem interesse da comunidade científica e da indústria farmacêutica, trabalhos específicos envolvendo a análise química de bases faciais são escassos.

Estudos recentes têm utilizado a técnica de fluorescência de raios X para análise de cosméticos. Nos trabalhos de Serup et al. (2023) e Jin e Chang(2022) a técnica foi utilizada para analisar a composição de pigmentos que compõe tintas para maquiagem permanente. Já nos trabalhos de Saah et al. (2022) e Ngo et al. (2018) as análises foram realizadas em pós faciais e sombras para olhos, respectivamente. Dentre as vantagens da utilização da fluorescência de raios X, destacam-se a eficiência na análise da composição elementar de diversas amostras em um curto espaço de tempo e a possibilidade de análise não destrutiva das amostras estudadas.

1.3 Estrutura da dissertação

No primeiro capítulo desta dissertação é apresentado um breve histórico sobre a utilização de bases faciais, bem como restrições estabelecidas pela ANVISA acerca de metais pesados na composição desse cosmético.

No capítulo dois, são apresentados os aspectos teóricos acerca da técnica de fluorescência de raios X e os métodos de análise quantitativa. São abordadas características técnicas das bases faciais, dos corantes e pigmentos, de metais e ametais nos cosméticos e regulamentações nacionais e internacionais. Ainda neste

capítulo é apresentada uma análise bibliométrica das publicações acerca das bases faciais.

O capítulo três apresenta os materiais utilizados na pesquisa, a escolha e preparo das amostras, características do detector e software, e os métodos para coleta de dados e análise dos espectros.

No capítulo quatro estão dispostas as aplicações dos métodos desenvolvidos para análise, bem como a validação do método escolhido. Apresenta os resultados da quantificação das amostras de bases faciais, análise desses resultados, bem como a avaliação das concentrações obtidas em relação as restrições estabelecidas pela ANVISA e outros trabalhos realizados acerca do tema.

Por fim, o capítulo cinco apresenta as considerações finais deste estudo e perspectivas para pesquisas futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são discutidas as concepções teóricas acerca da análise química dos materiais, com foco na técnica de fluorescência de raios X. Além disso, são apresentadas informações a respeito da formulação, bem como a presença de elementos potencialmente tóxicos na composição das bases faciais. Por fim, é apresentado um estudo bibliométrico acerca das bases faciais, a fim de compreender como a comunidade científica tem estudado esse tema ao longo dos anos.

2.1 Análise química

Dentro do campo da química pura, a química analítica é responsável pelo estudo dos métodos teóricos e princípios da análise química (AQ), destinada a fornecer informações a respeito da natureza e composição da matéria e interpretação dos dados obtidos na análise. A AQ, portanto, consiste no conjunto de técnicas empregadas para a obtenção dos dados que, posteriormente, serão analisados (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007; VOGEL, 1989).

Essa análise é dividida em duas partes. A primeira, denominada qualitativa, é geralmente o primeiro requisito da AQ e consiste na determinação de quais elementos químicos ou compostos estão presentes em uma amostra desconhecida. Já a segunda, denominada análise quantitativa, corresponde a determinação das quantidades dos componentes presentes em uma amostra conhecida ou cujo os componentes tenham sido determinados pela análise qualitativa. As amostras analisadas são chamadas de matriz ao passo que as substâncias, elementos químicos ou compostos identificados e/ou quantificados são chamados de analitos (ROMÃO; BEZERRA; PASSOS, 2008; ROUESSAC; ROUESSAC, 2007).

São diversas as técnicas para realização da AQ em amostras. Essas técnicas podem ser subdivididas em classes de métodos, sendo: (a) métodos de separação, (b) métodos de rotulagem, (c) métodos eletroanalíticos, (d) métodos espectroscópicos e (e) métodos variados (ROUESSAC; ROUESSAC, 2007).

Neste trabalho, a AQ foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X (método espectroscópico) e, portanto, recebe um tópico específico para a descrição dos fenômenos e princípios físicos concernentes a essa técnica.

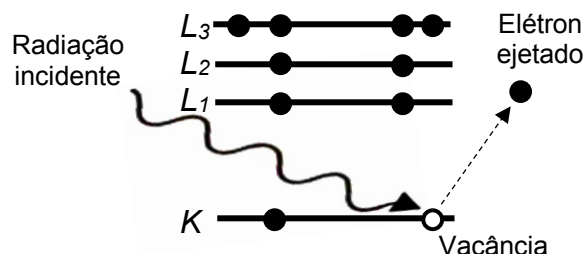
2.2 Fluorescência de raios X

A AQ por fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de análise precisa, rápida, não destrutiva e com boa reprodutibilidade. É utilizada, majoritariamente, para determinar a composição elementar de materiais e permite analisar matrizes em diferentes estados físicos da matéria. Além da composição, a XRF também é utilizada para determinação da espessura e composição das camadas de uma amostra (BROUWER, 2010).

A análise é realizada em três etapas, sendo a primeira concernente à irradiação do material de interesse seguido pela detecção da radiação fluorescente e, por fim, a análise do espectro emitido (BROUWER, 2010).

A emissão da radiação fluorescente ocorre como resultado da desexcitação de átomos irradiados por uma fonte de radiação síncrotron, um feixe de raios X ou um feixe de partículas carregadas. Quando um fóton ou partícula carregada com energia maior que a energia de ligação eletrônica interage com elétrons de uma camada mais interna, acontece uma ionização primária que resulta da expulsão de um elétron da órbita deixando uma vacância na camada, como exemplifica a Figura 1.

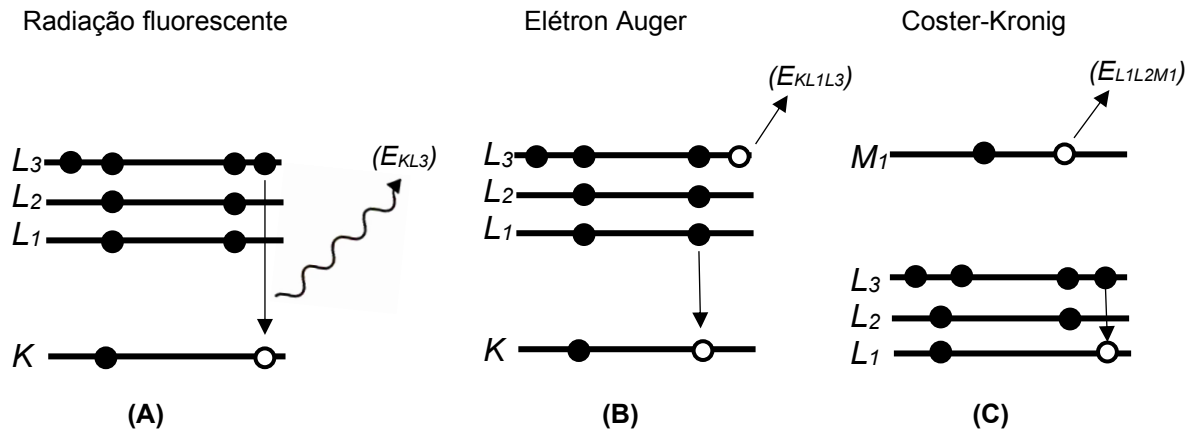
Figura 1 – Diagrama de Ionização primária



Fonte: Autoria própria (2023)

Uma vez que uma vacância tenha sido criada, a instabilidade do átomo faz com que um elétron de outra camada preencha a vacância gerada pela ionização primária. A energia de transição excedente, isto é, a diferença de energia entre as camadas pode ser liberada por três processos possíveis: por emissão de um fóton de raios X, por emissão de um elétron Auger ou por transição Coster-Kronig (CESAREO, 2000; WEKSLER; PINHO, 1973). A Figura 2 apresenta um diagrama dos níveis eletrônicos de energia com cada um dos processos citados anteriormente.

Figura 2 – Diagrama dos processos de liberação de energia. (A) Emissão de fóton de raios X (radiação fluorescente), (B) emissão de elétron Auger e (C) transição de Coster-Kronig



Fonte: Adaptado de Alobity (2019, p. 24)

A radiação fluorescente ocorre quando um elétron orbital de uma camada mais externa ocupa a vacância deixada pelo elétron ejetado liberando energia na forma de fótons de raios X (CESAREO, 2000). Na Figura 2 (A) a vacância inicial na camada K é preenchida por um elétron da subcamada L₃ e a energia excedente é emitida por meio de um fóton com energia equivalente a diferença de energia entre os respectivos níveis (E_{KL3}).

Na emissão de elétron Auger a energia de transição excedente é transferida a um elétron da camada mais externa, conferindo a esse elétron energia suficiente para romper a ligação eletrônica e fornecer energia cinética expulsando-o da órbita (CESAREO, 2000). O diagrama (B) da Figura 2 representa o preenchimento da vacância na camada K por um elétron da subcamada L₁, ocasionando a emissão de um elétron orbital da subcamada L₃ com energia cinética igual a diferença de energia entre os níveis K, L₁ e L₃ (E_{KL1L3}), sendo essa última equivalente a energia de ligação do elétron Auger.

Já nas transições de Coster-Kronig a vacância é preenchida por um elétron de uma subcamada diferente da mesma camada principal com a energia de transição sendo entregue a um elétron em uma camada superior (CESAREO, 2000; COSTER; KRONIG, 1935; WEKSLER; PINHO, 1973). Na Figura 2 (C) a vacância na subcamada L₁ é preenchida por um elétron da subcamada L₂ ejetando um elétron da subcamada M₁ com energia cinética igual a diferenças das camadas (E_{L1L2M1}). Para ocorrer essa transição é necessário que a camada possua subníveis de energia, portanto a camada K não é passível de produzir transição Coster-Kronig (COSTER; KRONIG, 1935).

O rendimento de fluorescência representa a probabilidade de uma vacância em uma camada ou subcamada ser preenchida por meio de um processo radioativo. Os rendimentos de fluorescência para as camadas *K* e *L* podem ser obtidos por meio da Equação 1 com valores de coeficientes apresentados na Tabela 1.

$$w = \frac{(\sum_{i=0}^3 c_i Z_i)^4}{1 + (\sum_{i=0}^3 c_i Z_i)^4} \quad (1)$$

Onde *c* e *Z* são os coeficientes de rendimento de fluorescência e número atômico, respectivamente (CESAREO, 2000).

Tabela 1 - Coeficientes de rendimento de fluorescência para as camadas *K* e *L*

	C₀	C₁	C₂	C₃
Camada <i>K</i>	3,7x10 ⁻²	3,112x10 ⁻²	5,44x10 ⁻⁵	-1,25x10 ⁻⁶
Camada <i>L</i> (30 ≤ <i>Z</i> ≤ 92)	1,78x10 ⁻¹	3x10 ⁻³	8,9x10 ⁻⁵	-2,67x10 ⁻⁷

Fonte: Cesareo (2000)

Para a camada *K*, uma outra maneira de se obter o *w* médio é por meio da razão entre o número total de fótons de raios X característicos (radiação fluorescente) emitidos de uma amostra pelo número de vacâncias primárias criadas na camada *K* (BAMBYNEK et al., 1972).

Já para as demais camadas, a definição do *w* médio depende da forma como a amostra foi ionizada, uma vez que diferentes tipos de ionizações podem acarretar diferentes arranjos de vacâncias primárias devido as subcamadas existentes nas camadas acima da *K* (BAMBYNEK et al., 1972).

2.2.1 Configuração eletrônica e notações

O atual modelo atômico fornece uma configuração dos elétrons ao redor do núcleo limitado a níveis quantizados de energia. As leis que fornecem informações sobre as partículas são regidas pela mecânica quântica. A função de onda é a descrição matemática de um estado quântico de um sistema de uma ou mais partículas e é obtida por meio da solução da equação de Schrödinger. Nela estão contidas todas as informações sobre o sistema isolado (GRIFFITHS, 2011).

As soluções da equação de onda de Schrödinger em três dimensões em coordenadas esféricas resulta em parâmetros discretos dos níveis de energia (n), fato que acarreta na quantização do momento angular orbital (l) e da orientação desse orbital no espaço (m_l). Na literatura esses parâmetros são denominados números quânticos e descrevem o tamanho, a forma e a orientação no espaço dos orbitais de um átomo (CESAREO, 2000; GRIFFITHS, 2011; OLIVEIRA; FERNANDES, 2006).

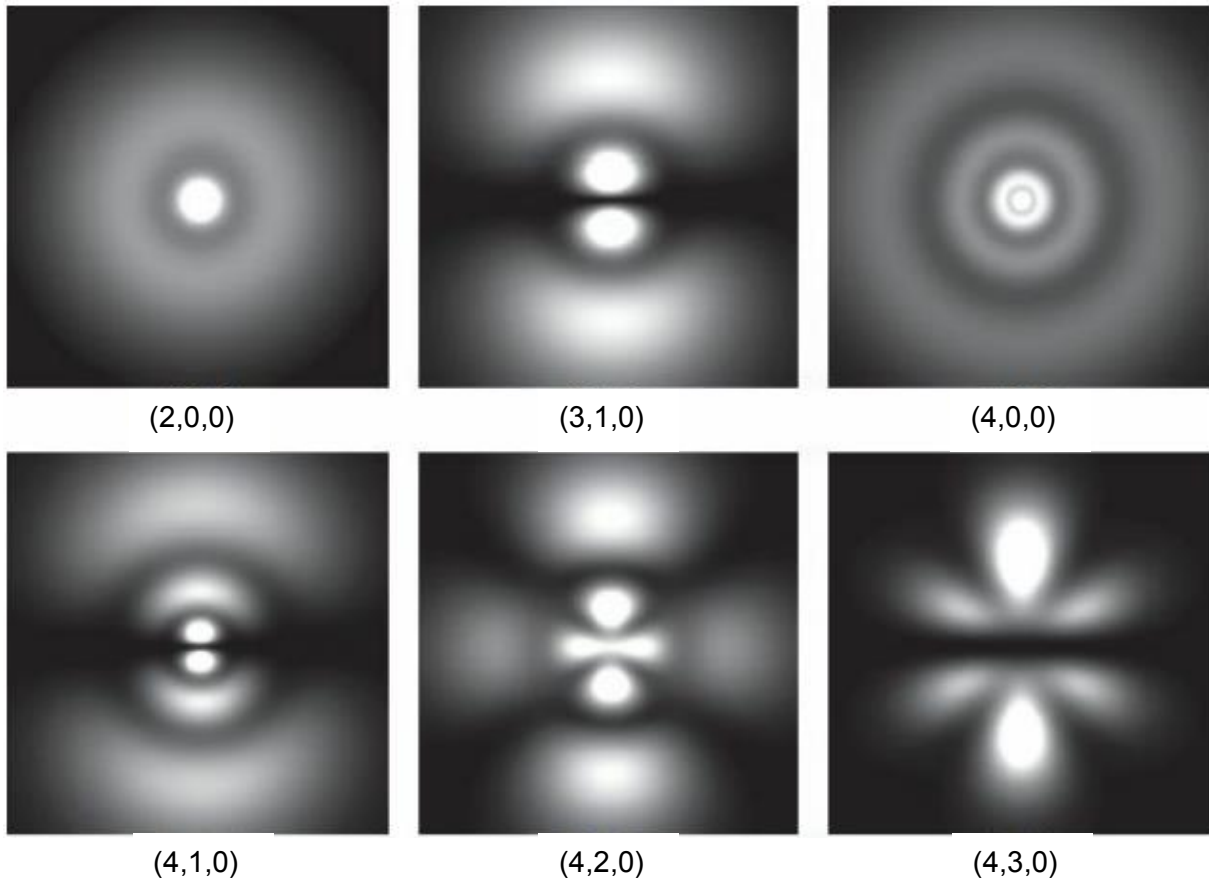
O número quântico principal n é o número que designa a camada eletrônica principal do átomo e define a distância do elétron ao núcleo. Seu valor pode ser qualquer número inteiro positivo maior que zero (1, 2, 3, ..., ∞). O valor $n = 1$ denota a camada eletrônica mais interna de um átomo, que corresponde ao estado de energia mais baixo (estado fundamental) de um elétron (CESAREO, 2000; OLIVEIRA; FERNANDES, 2006).

O número quântico azimutal, também chamado de momento angular orbital, descreve o formato de um determinado orbital. É denotado pelo símbolo l e seu valor é igual ao número total de nós angulares no orbital. O valor de l indica os subníveis s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) ou f ($l = 3$) da distribuição eletrônica de Pauli. Este valor é limitado pelo número quântico principal, com valores possíveis variando de $0 < l < (n - 1)$ (CESAREO, 2000; OLIVEIRA; FERNANDES, 2006).

A orientação no espaço de um orbital específico é determinada pelo número quântico magnético m_l . Esse número produz a projeção do momento angular correspondente ao orbital em um determinado eixo. O valor de m_l depende do número quântico azimutal, assumindo um intervalo de variação de $-l < m_l < +l$. O m_l divide o subnível em orbitais individuais que mantêm os elétrons ligados ao átomo, sendo $2l + 1$ orbitais em cada subnível (CESAREO, 2000; OLIVEIRA; FERNANDES, 2006).

Na Figura 3, o número quântico principal pode ser identificado pela região brilhante do gráfico, enquanto o número quântico azimutal pode ser contabilizado a partir dos nós da função de onda. Nos gráficos onde $l = 0$ o formato do orbital é uma esfera, onde $l = 1$ o formato é uma lemniscata, onde $l = 2$ o formato é um quadrifólio e onde $l = 3$ tem-se o formato é de uma rosácea de seis pétalas.

Figura 3 - Funções de onda do hidrogênio para os números quânticos (n,l,m)



Fonte: Griffiths (2011)

Além dos números quânticos relacionados ao orbital, há um quarto denominado número quântico magnético de *spin* m_s que produz a projeção do *spin* em um eixo específico. Partículas subatômicas possuem um momento angular intrínseco, chamado *spin* s , relacionado ao comportamento que essas partículas possuem. Para elétrons, os valores possíveis de *spin* assumem a forma $+\frac{1}{2}$ ($\uparrow$) ou $-\frac{1}{2}$ ($\downarrow$) (CESAREO, 2000; GRIFFITHS, 2011).

Com base no princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado, ou seja, não podem ter valores idênticos para todos os quatro números quânticos. Isso implica que não mais do que dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital e que dois elétrons no mesmo orbital devem ter *spins* opostos (CESAREO, 2000; GRIFFITHS, 2011; OLIVEIRA; FERNANDES, 2006).

Uma vez que se leva em consideração a interação *spin*-órbita, os valores de momento angular orbital e *spin* passam a mudar com o tempo e, portanto, é preciso definir um novo conjunto de números quânticos constantes no tempo capaz de descrever o sistema. São eles: momento angular total do elétron no átomo definido

como $j = |l \pm s|$, e a projeção do vetor momento angular total em um eixo específico definido como $m_j = (-j, -j + 1, \dots, j - 1, j)$. Nesse caso, o número máximo de elétrons em uma subcamada é determinado em função do j , sendo dado por $2j + 1$ (CESAREO, 2000; GRIFFITHS, 2011).

A camada cujo elétron está mais fortemente ligado ao átomo, camada K , é aquela que corresponde ao $n = 1$. Essa camada pode carregar somente dois elétrons, um com $spin \uparrow$ outro com $spin \downarrow$ e não possui nenhuma subcamada, uma vez que o número quântico azimutal é zero. Já na camada seguinte $n = 2$, $l = 0$ ou 1 e $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ resultando na configuração das subcamadas $L_1 (2, 0, \frac{1}{2})$ com, no máximo, dois elétrons, $L_2 (2, 1, \frac{1}{2})$ com, no máximo, dois elétrons e $L_3 (2, 1, \frac{3}{2})$ com, no máximo, quatro elétrons. E assim se sucede para as demais camadas (CESAREO, 2000).

As configurações para as camadas K e L podem ser visualizadas na Figura 2 apresentada anteriormente.

Os raios X característicos são aqueles produzidos a partir da transição do elétron de um nível energético para outro, gerando um excesso de energia que, então, é liberado como fótons de raios X (Figura 2 (A)). São chamados de característicos por possuírem valores de energia diferentes e bem definidos para cada elemento químico.

Os raios X da série K correspondem aos elétrons que ocupam as vacâncias da camada K . Quando esses elétrons são provenientes da camada L , os fótons de raios X são chamados de $K\alpha$. Uma vez que o H e o He não possuem nenhum elétron na camada L , só é possível detectar fótons $K\alpha$ para elementos químicos com número atômico maior que dois (CESAREO, 2000).

Quando as transições ocorrem com elétrons provenientes das camadas M ou N os fótons de raios X são chamados de $K\beta$, sendo $K\beta_1$, $K\beta_3$ e $K\beta_5$ correspondentes as transições da camada M e $K\beta_2$ e $K\beta_4$ da camada N . Para que fótons $K\beta$ sejam emitidos, é necessário que as camadas M ou N sejam populadas, sendo, portanto, somente observados para elementos químicos com número atômico maior que 10 (CESAREO, 2000).

No caso dos fótons de raios X da série L quando se tem a ocupação das vacâncias na subcamada L_3 por elétrons provenientes das subcamadas M_5 e M_4 , estes são chamados de $L\alpha_1$ e $L\alpha_2$, respectivamente. Já quando os elétrons saltam das subcamadas M_4 e N_5 e preenchem a vacância nas subcamadas L_2 e L_3 , são chamados de $L\beta_1$ e $L\beta_2$, respectivamente (CESAREO, 2000).

Essa notação é conhecida como notação Siegbahn e é uma convenção baseada na intensidade das transições. Embora ainda seja amplamente utilizada, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) sugere uma outra notação baseada puramente nos níveis de origem e destino das transições eletrônicas. Nessa notação, as transições $K\beta_1$ e $K\beta_2$ são referidas como $K-M_3$ e $K-N_3$ descrevendo as transições dos elétrons provenientes da subcamada M_3 e N_3 para a camada K , respectivamente. A Tabela 2 apresenta a equivalência entre a notação de Siegbahn e a proposta pela IUPAC para as linhas de fluorescência.

Tabela 2 – Equivalência entre as notações IUPAC e Siegbahn

Série K		Série L		Série M			
IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn
K-L ₃	K α_1	L ₃ -M ₅	L α_1	L ₂ -N ₄	L γ_1	M ₅ -N ₇	M α_1
K-L ₂	K α_2	L ₃ -M ₄	L α_2	L ₁ -N ₂	L γ_2	M ₅ -N ₆	M α_2
K-M ₃	K β_1	L ₂ -M ₄	L β_1	L ₁ -N ₃	L γ_3	M ₄ -N ₆	M β
K-N ₃	K β_2	L ₃ -N ₅	L β_2	L ₁ -O ₃	L γ_4	M ₃ -N ₅	M γ
K-N ₂	K β_2'	L ₁ -M ₃	L β_3	L ₁ -O ₂	L γ_4'	M _{4,5} -N _{2,3}	M ζ
K-M ₂	K β_3	L ₁ -M ₂	L β_4	L ₂ -N ₁	L γ_5		
K-N ₅	K β_4	L ₃ -O _{4,5}	L β_5	L ₂ -O ₄	L γ_6		
K-N ₄	K β_4'	L ₃ -N ₁	L β_6	L ₂ -O ₁	L γ_8		
K-N ₄	K β_{4X}	L ₃ -O ₁	L β_7	L ₂ -N ₆₍₇₎	L γ_8'		
K-M ₅	K β_5	L ₃ -N _{6,7}	L β_7'	L ₂ -M ₁	L γ_η		
K-M ₄	K β_5'	L ₁ -M ₅	L β_9	L ₃ -M ₁	L γ_i		
		L ₁ -M ₄	L β_{10}	L ₃ -M ₃	L γ_s		
		L ₃ -N ₄	L β_{15}	L ₃ -M ₂	L γ_t		
		L ₂ -M ₃	L β_{17}	L ₃ -N _{6,7}	L γ_u		
				L ₂ -N ₆₍₇₎	L γ_v		

Fonte: Adaptado de Jenkins et al. (1991)

2.2.2 Interação dos fótons de raios X com a matéria

Fótons de raios X possuem comprimento de onda na ordem de grandeza de 10^{-10} m que é, aproximadamente, igual ao diâmetro do átomo, favorecendo a interação entre eles. Nos processos de interação, a radiação eletromagnética transfere sua energia para elétrons fazendo com que a energia ou a direção da radiação incidente seja alterada. Uma vez que os átomos são, essencialmente, vazios, e as radiações eletromagnéticas possuem caráter ondulatório e ausência de carga e massa de repouso é possível que um fóton atravesse espessuras consideráveis de material sem

interagir com os elétrons dos átomos que o compõe. Portanto, é necessário estudar as interações em função das probabilidades de ocorrência de uma interação (OKUNO; YOSHIMURA, 2010; TILLY JR, 2010).

A seção de choque (σ) é a grandeza que caracteriza a probabilidade de duas partículas colidirem e reagirem de uma determinada maneira. É de extrema importância nas áreas da física atômica, nuclear e de partículas, uma vez que é possível medir a seção de choque (e consequentemente a probabilidade) observando o número de partículas emitidas ou espalhadas pelo alvo.

O poder de penetração dos raios X depende da seção de choque de interação para cada tipo de evento que pode absorver ou espalhar a radiação incidente. A penetrabilidade dos raios X e gama é muito maior que as de partículas carregadas de mesma energia, e a probabilidade de interação depende do valor de sua energia (OKUNO; YOSHIMURA, 2010).

Quando um feixe de raios X com fótons com energias E menores do que 1,022 MeV, há três possíveis interações primárias: efeito fotoelétrico, efeito Compton ou espalhamento incoerente e espalhamento Rayleigh ou coerente, os quais serão descritos nos tópicos a seguir.

2.2.2.1 Efeito fotoelétrico

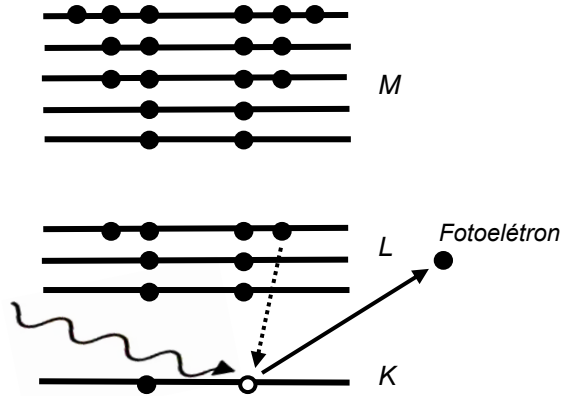
O efeito fotoelétrico é o processo de interação entre um fóton e um elétron fortemente ligado ao núcleo atômico. O fóton incidente é completamente absorvido pelo elétron que adquire energia suficiente para romper a ligação eletrônica e ser ejetado do átomo. A energia cinética com a qual o elétron é ejetado corresponde a diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron na camada (EISBERG; RESNICK, 1979).

O elétron ejetado recebe o nome de fotoelétron e possui energia para produzir novas interações com o meio até que toda sua energia seja perdida ou que este seja absorvido por um átomo ionizado.

Em 80% dos casos, o elétron é ejetado da camada K deixando uma vacância na camada que, por sua vez, é ocupada por outro elétron das camadas mais externas podendo gerar fótons de raios X característicos ou elétron Auger (TILLY JR, 2010). A preferência entre os processos secundários depende do rendimento de fluorescência

discutido detalhadamente na seção 2.2. Um diagrama para o fenômeno do efeito fotoelétrico pode ser visualizado na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama de Interação do Efeito Fotoelétrico



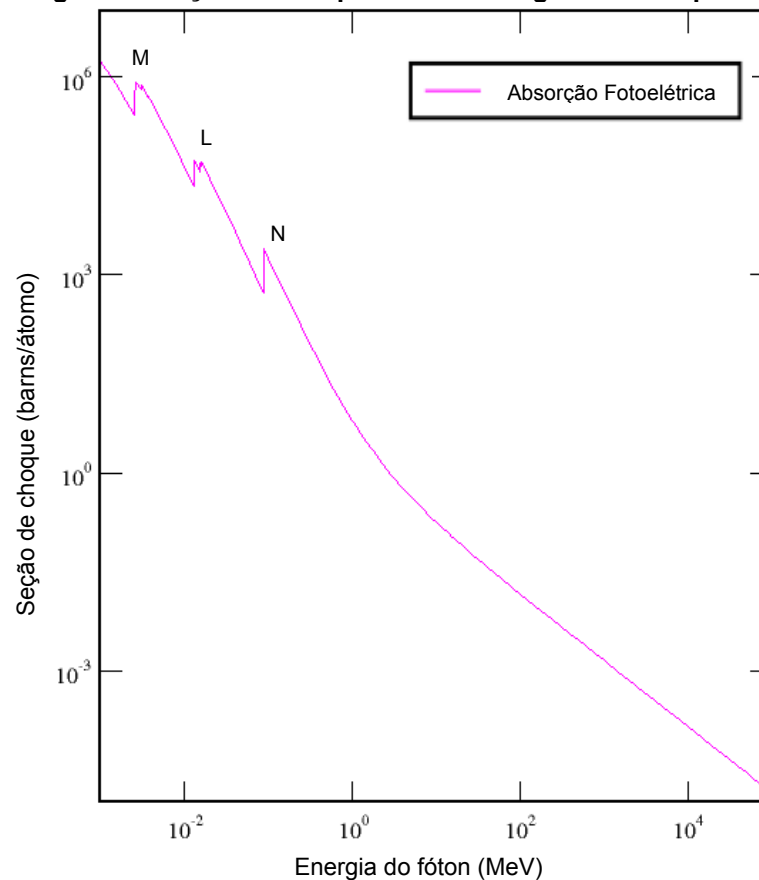
Fonte: Autoria própria (2023)

Visto que o elétron deve absorver energia suficiente para romper a ligação eletrônica e adquirir energia cinética, a energia do fóton incidente deve ser ligeiramente maior que a energia de ligação da camada. Se este for o caso, então a probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico é máxima e a seção de choque por átomo para a camada K pode ser aproximadamente calculada com a Equação 2.

$$\sigma = \frac{2,5 \times 10^{-17}}{Z^2} \left(\frac{E_{Kab}}{E_0} \right)^{\frac{8}{3}} \quad (2)$$

Onde Z é o número atômico, E_{Kab} é a energia de ligação da camada K e E_0 é a energia do fóton incidente (CESAREO, 2000).

A probabilidade de absorção fotoelétrica do fóton, em geral, diminui com o aumento da energia do fóton. Contudo, a curva de absorção apresenta descontinuidade acentuada em determinadas regiões. Isto pode ser visualizado na Figura 5.

Figura 5 - Seção de choque versus energia do fóton para o Pb

Fonte: Adaptado de National Institute of Standards and Technology (2023)

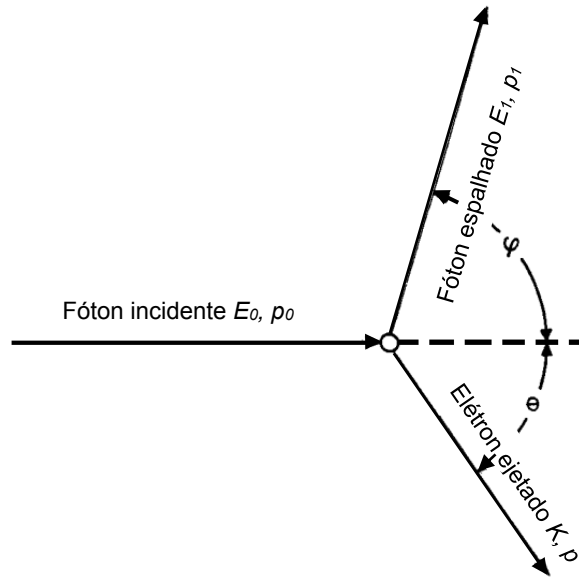
As regiões descontínuas na curva são chamadas de ‘bordas de absorção’ e configuram o aumento abrupto na absorção fotoelétrica de fótons de raios X com energia logo acima da energia de ligação dos elétrons em uma determinada camada do átomo absorvedor.

2.2.2.2 Efeito Compton

A descoberta de Arthur H. Compton em 1923 foi de extrema importância para a compreensão da natureza dual da luz. Em seu experimento, Compton observou que ao incidir um feixe de raios X com comprimento de onda bem definido sobre um alvo de grafite, a intensidade dos raios X detectados após a interação indicava uma alteração em seu comprimento de onda. Esse efeito é significativo, uma vez que demonstra que a luz não pode ser explicada puramente como um fenômeno ondulatório, sendo um feixe de luz compreendido como um aglomerado de partículas (COMPTON, 1927; EISBERG; RESNICK, 1979)

A interação entre um fóton e um elétron pode ser interpretada, classicamente, como a “colisão entre duas bolas de bilhar”. Deste modo, o fóton transfere toda a sua energia para um elétron fracamente ligado, ocasionando a expulsão do elétron e a diminuição da energia do fóton espalhado. A Figura 6 esquematiza a colisão entre um fóton e um elétron no referencial de repouso do elétron.

Figura 6 - Geometria do espalhamento Compton exibindo as direções do fóton e do elétron espalhados em relação à direção do fóton incidente



Fonte: Adaptado de Compton (1927)

Na Figura 6 um fóton com energia relativística total E_0 e momento p_0 incide sobre um elétron com massa de repouso m_0c^2 . O efeito Compton dá origem a um fóton secundário espalhado em um ângulo ϕ com energia relativística total E_1 e momento p_1 , ao passo que o elétron recua em um ângulo θ com energia cinética E_K e momento p com relação à direção do fóton incidente (COMPTON, 1927).

Aplicando a conservação do momento e da energia total relativística para o problema da colisão apresentado na Figura 6, obtém-se a equação de Compton

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = \lambda_c (1 - \cos\phi) \quad (3)$$

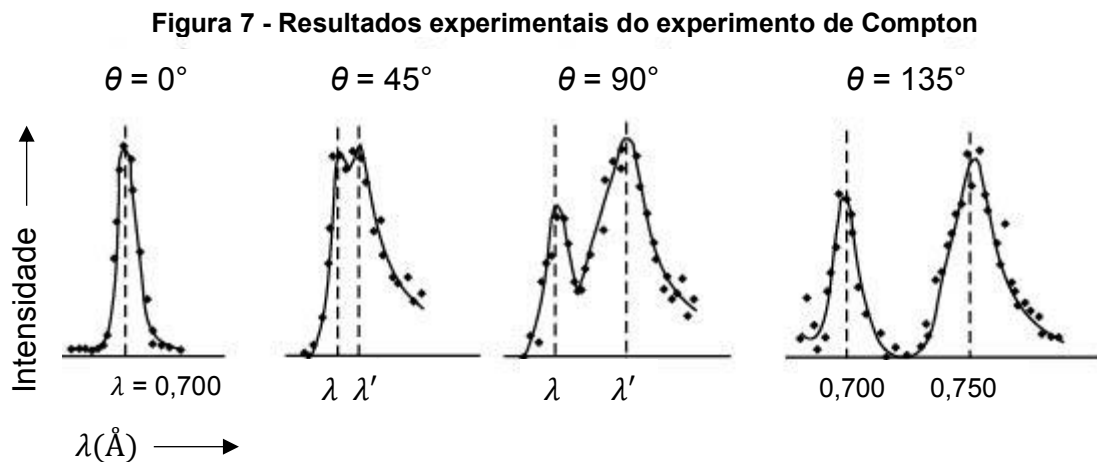
Sendo λ_c o comprimento de onda Compton, dado por

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0c} = 2,43 \times 10^{-12} = 0,0243 \text{ \AA} \quad (4)$$

O comprimento de onda Compton fornece a escala da mudança de comprimento de onda do fóton incidente. Sendo $\theta = 180^\circ$ a maior mudança possível para o λ , quando esta será duas vezes o λ_c .

A mudança no comprimento de onda após o espalhamento é da ordem do comprimento de onda Compton. Para comprimentos de onda longos, $\lambda \gg \lambda_c$, a mudança no comprimento de onda é pequeno em comparação com o comprimento de onda inicial (EISBERG; RESNICK, 1979).

É interessante ressaltar que a variação do comprimento de onda do fóton independe da intensidade do feixe incidente, tampouco do comprimento de onda inicial sendo o ângulo o único parâmetro a ser adequado às medições. Na Figura 7 é possível visualizar os dados experimentais obtidos por Compton (1927) para diferentes ângulos de espalhamento.



Fonte: Adaptado de Compton (1927) e Eisberg e Resnick (1979)

Cada gráfico representa a intensidade dos raios X em função do comprimento de onda. À medida que o ângulo de dispersão aumenta, a intensidade dos raios X se separa em dois picos.

Para energia incidente $E_0 \geq 10$ KeV, a seção de choque diferencial em função do ângulo de espalhamento pode ser aproximada a

$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} \cong r_0^2 * Z \quad (5)$$

Onde $r_0 = e^2/mc^2 = 2.818 \times 10^{-13}$ é o raio clássico do elétron e Z é o número atômico (CESAREO, 2000).

2.2.2.3 Espalhamento Rayleigh

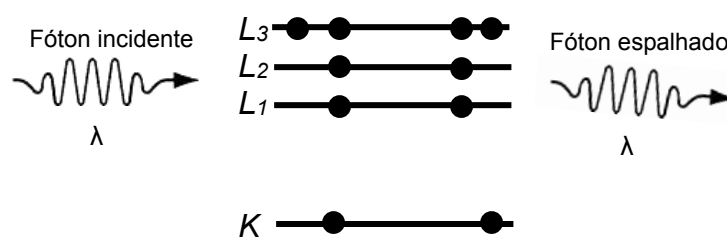
No efeito Compton, a energia cinética adquirida pelo elétron na colisão com o fóton é muito maior que sua energia de ligação, resultando na ejeção desse elétron e na alteração no comprimento de onda do fóton, uma vez que parte da sua energia foi transferida ao elétron ejetado.

Contudo, é possível que essa interação não resulte na ejeção do elétron se a energia do fóton incidente for baixa ou se o elétron estiver ligado ao átomo fortemente. Esta situação pode ser observada no primeiro gráfico da Figura 7 onde não há alteração no comprimento de onda do fóton muito menos separação nos picos.

Classicamente, esse processo de interação foi descrito por Lord Rayleigh que considerava os elétrons orbitais interagindo com o campo elétrico oscilante de ondas eletromagnéticas, que por sua vez produziam acelerações oscilantes aos elétrons resultando na irradiação de ondas eletromagnéticas com a mesma frequência das ondas incidentes (EISBERG; RESNICK, 1979).

O espalhamento Rayleigh acontece quando os fótons são espalhados sem que haja ionização ou excitação do átomo. Nesse caso, é considerado uma colisão entre o fóton incidente e o átomo como um todo que resulta na vibração dos elétrons ligados ao átomo. Se for utilizada a massa do átomo na Equação 4, é verificado que o fóton espalhado não tem seu comprimento de onda essencialmente alterado.

Figura 8 - Representação do Espalhamento Rayleigh



Fonte: Autoria própria (2024)

Na Figura 8 o fóton incidente é absorvido pelo átomo e perturba as orbitas dos elétrons, ocasionando na vibração dos elétrons no átomo. Em seguida, o átomo reemite o fóton em uma direção ligeiramente diferente da direção inicial, com energia muito próxima da energia do fóton incidente. A pequena variação na energia do fóton espalhado se dá devido ao recuo do átomo e não há quase energia alguma transferida para o meio (EISBERG; RESNICK, 1979).

A seção de choque diferencial para ângulo de espalhamento igual a 0° pode ser obtida a partir da Equação 6.

$$\frac{d\sigma_R}{d\Omega} = r_0^2 Z^2 \quad (6)$$

O efeito é predominante para átomos pesados e baixas energias, uma vez que fótons de baixa energia possuem comprimento de onda alto facilitando a interação entre o fóton e o átomo como um todo (CESAREO, 2000).

Nos limites de baixa energia, a transferência de energia entre a radiação incidente e o meio é inferior a 5%, resultando em seções de choque Compton e Rayleigh bastante similares.

2.2.2.4 Atenuação

Quando um feixe de raios X incide em um material, a intensidade do feixe sofre uma redução. Essa redução de intensidade é chamada de atenuação sendo causada pela absorção ou deflexão dos fótons incidentes. Essa grandeza pode ser afetada pela energia do feixe e pela composição do material absorvedor (OKUNO; YOSHIMURA, 2010).

O coeficiente de atenuação é uma medida da quantidade de atenuação da radiação por uma determinada espessura x do absorvedor. A intensidade do fóton emergente pode ser obtida por meio da Equação 7.

$$N = N_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (7)$$

Onde N_0 é a densidade de fluxo incidente, caracterizada pela razão entre número de fótons e as unidades de tempo e área, μ é o coeficiente de atenuação linear e μ/ρ é coeficiente de atenuação mássico para uma densidade ρ e um número atômico Z .

O coeficiente de atenuação mássico é proporcional a seção de choque total de interação dos fótons por átomo e, portanto, independe da densidade do material.

$$\mu/\rho = \sigma N_A/A \quad (8)$$

Sendo N_A e A equivalente ao número de Avogadro e à massa atômica, respectivamente.

Na faixa de energia dos raios X, o coeficiente de atenuação linear total pode ser obtidos por meio da soma das contribuições de interação fotoelétrica (FE), incoerente (C) e coerente (R).

$$\mu_T = \mu_{FE} + \mu_C + \mu_R \quad (9)$$

2.2.3 Princípios de detecção por energia dispersiva

Na detecção de fótons de fluorescência por dispersão de energia, o detector capta o feixe fluorescente e converte cada fóton de raios X absorvido em um pulso de corrente elétrica cuja amplitude é proporcional à energia do fóton. O feixe fluorescente contém todas as energias excitadas dos elementos químicos que compõe a amostra. Os pulsos gerados são separados de acordo com as energias dos fótons das linhas de raios X correspondentes (BERTIN, 1978).

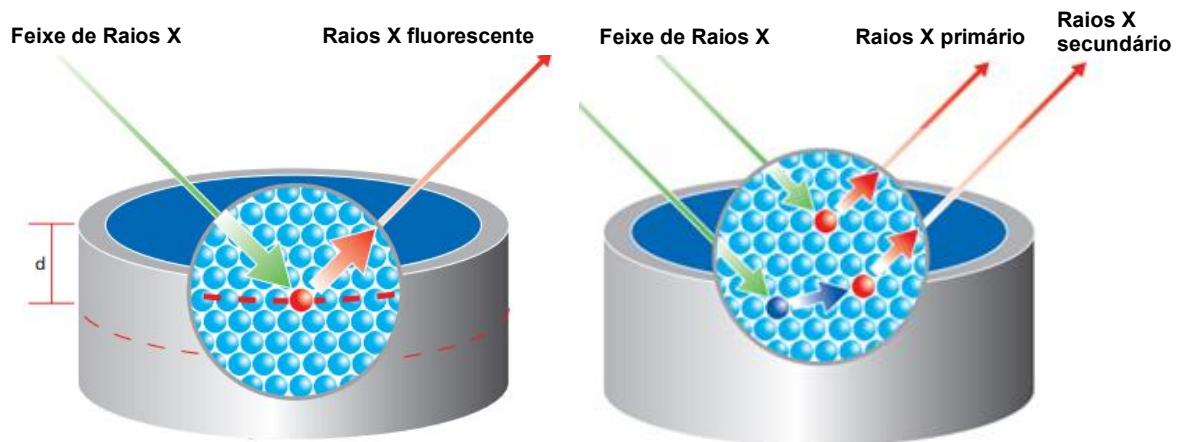
A amplitude dos pulsos de saída do detector possui uma flutuação estatística proporcional à energia dos fótons fluorescentes e é caracterizada por uma distribuição gaussiana. Com base no conjunto dos pulsos, por sua vez, constrói-se a distribuição de altura de pulso (do inglês: *pulse-height distribution*) onde as energias dos fótons fluorescentes são representadas como picos em uma escala de intensidade por energia, chamada de espectro (BERTIN, 1978).

A análise qualitativa desses espectros consiste em identificar os picos pela escala de energia e os elementos que compõem a amostra, visto que as energias da radiação fluorescente são características para cada elemento químico. Em contrapartida, a análise quantitativa consiste em determinar as concentrações dos elementos da amostra a partir da intensidade dos picos.

2.2.4 Métodos de análise quantitativa

A quantificação de um elemento da amostra é realizada a partir de uma relação de proporcionalidade entre a intensidade dos picos fluorescentes deste elemento e a concentração. Na prática, essa relação não é linear, uma vez que outros elementos da amostra podem ocasionar efeitos de absorção e intensificação dos picos. Uma ilustração destes efeitos pode ser visualizada na Figura 9 (BROUWER, 2010).

Figura 9 - Efeitos de Absorção (esquerda) e Intensificação (direita)



Fonte: Adaptado de Brouwer (2010)

No caso da absorção, a radiação incidente possui parte da sua energia absorvida pelos átomos que encontra no caminho e a radiação fluorescente emitida pelo elemento mais interno na amostra também sofre absorção até ser captada pelo detector. Esse efeito depende dos elementos presentes na amostra e das respectivas concentrações, sendo geralmente maior em átomos com as maiores massas atômica A (BROUWER, 2010).

No segundo caso, a radiação incidente excita um átomo da amostra, emitindo fótons de raios X fluorescente primários. Em seguida, esses fótons excitam um outro átomo da amostra que, por sua vez, emite fótons de raios X secundários. Assim como na absorção, a ocorrência desse efeito depende dos elementos presentes e da concentração desses elementos na amostra (BROUWER, 2010).

Os métodos de quantificação foram desenvolvidos para lidar com os efeitos da matriz e permitir a determinação da concentração dos elementos nas amostras a partir de padrões não idênticos a amostra de interesse. São inúmeros os métodos existentes sendo cada um deles utilizados de acordo com a particularidade da amostra de interesse, do equipamento e das condições do experimento.

Bertin (1975) classifica os métodos existentes em duas grandes categorias a partir das abordagens para a redução dos efeitos de absorção e intensificação. São eles: métodos analíticos e correções matemáticas.

Dentre os métodos mais famosos utilizados para quantificação dos elementos estão os métodos dos coeficientes de influência e os parâmetros fundamentais, em

que os efeitos interelementos são calculados. Esses métodos são mais precisos do que os métodos analíticos, que dependem de diversas variáveis experimentais.

Entretanto, para que os *softwares* possam calcular corretamente as concentrações, é necessário que vários parâmetros sejam conhecidos *à priori*, como a eficiência do detector, a composição dos elementos de número atômico abaixo do limite de detecção, a homogeneidade da amostra e do feixe, entre outros.

Nos casos em que esses parâmetros são desconhecidos, os métodos analíticos apresentam uma precisão adequada para quantificação. De maneira geral, esse método envolve a calibração de padrões que permitem a construção de curvas de calibração utilizadas, posteriormente, para converter as intensidades fluorescentes em concentração analítica (BERTIN, 1975).

2.2.4.1 Método de adição de padrão

Neste método, é adicionada uma quantidade adequada de analito à amostra de interesse fazendo com que a concentração do analito na amostra seja aumentada.

É coletado, então, o espectro da amostra dopada com o aditivo e a intensidade líquida da linha do analito é obtida. Assim, a razão entre a intensidade original da linha do analito pela intensidade do analito mais o aditivo é igual a razão entre as concentrações do analito original e do analito mais aditivo.

$$\frac{I_X}{I_{X+S}} = \frac{X}{X+S} \quad (10)$$

Onde X e I_X correspondem a concentração e a intensidade inicial do analito, respectivamente e S à concentração do aditivo que junto com o analito gera uma resposta de intensidade I_{X+S} (BERTIN, 1975).

A dopagem por um aditivo, no entanto, pode reduzir a concentração original do analito na amostra devido a um fator de proporção de diluição. Para diminuir esse fator é necessário que a concentração do analito no aditivo seja alta, sendo preferível utilizar o analito puro quando possível (BERTIN, 1975).

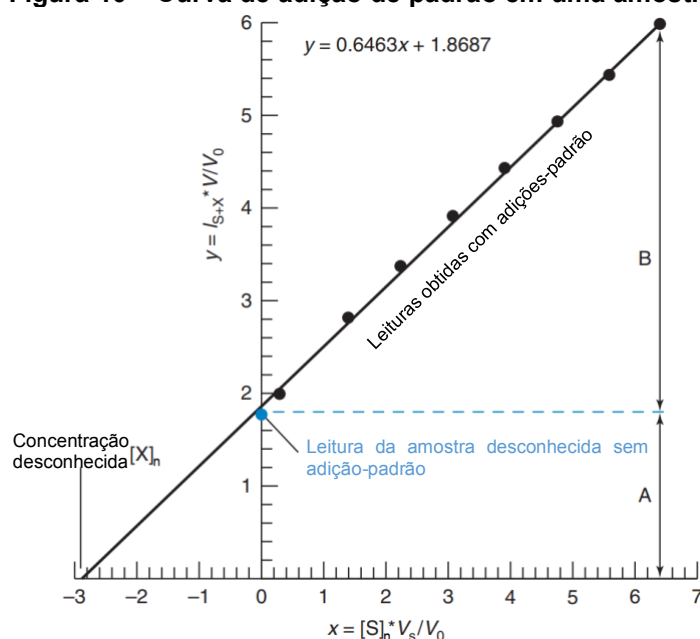
Uma correção para a Equação 10 é proposta por Harris (2007). A Equação 11 apresenta a correção para o fator de diluição quando altas concentrações de analito não são passíveis de serem utilizadas.

$$I_{S+X} \left(\frac{V}{V_0} \right) = I_X + \frac{I_X}{[X]_n} [S]_n \left(\frac{V_S}{V_0} \right) \quad (11)$$

Sendo V , V_0 e V_s os volumes final, inicial e do padrão, respectivamente, que configuram o fator de correção na diluição. O índice n representa as adições sucessivas em uma única amostra, onde $n=1$ representa a análise da amostra original, $n=2$ amostra mais adição de padrão 1, $n=3$ amostra mais adição de padrão 2, e assim sucessivamente.

O gráfico dos dados experimentais de $I_{S+X}(V/V_0)$ versus $[S]_n(V_s/V_0)$, por sua vez, é representado por uma reta e a intersecção do eixo X corresponde a concentração inicial do analito na amostra (HARRIS, 2007).

Figura 10 – Curva de adição de padrão em uma amostra



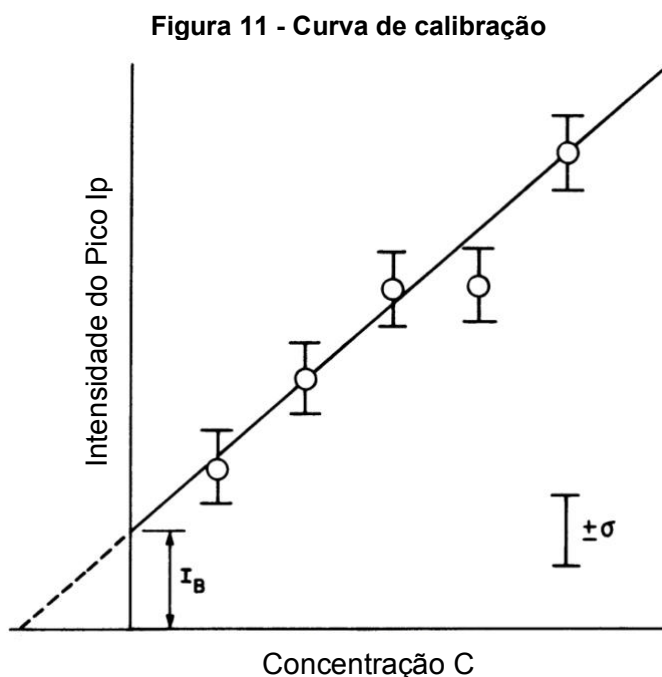
Fonte: Adaptado de Harris (2007)

No gráfico da Figura 10 é possível perceber que a adição de padrão aumenta o sinal da linha analítica do analito. A concentração inicial do analito na amostra é, portanto, obtida quando $y = 0$ e $x = -b/a$. Maiores precisões são obtidas quando os padrões são adicionados por massa.

2.2.4.2 Método de calibração de padrão

A calibração de padrão é um método analítico das intensidades medidas em um padrão e em amostras. Para uma boa acurácia do método, o padrão deve ter características semelhantes a da amostra no que diz respeito a forma física, composição da matriz, concentração do analito e tratamento físico (densidade, superfície, tamanho da partícula, entre outros) (BERTIN, 1975).

Na prática padrões com diferentes concentrações do analito de interesse são medidos. A intensidade da linha analítica é coletada para cada um dos padrões e, posteriormente, é construído um gráfico de intensidade da linha analítica *versus* concentração do analito. Uma representação desta curva de calibração é apresentada na Figura 11.



Fonte: Adaptado de Bertin (1975)

No gráfico da Figura 11, o ponto de intersecção com o eixo y representa a intensidade do *background* I_B gerado pelos efeitos da matriz, que, por sua vez, expressa o limite de medição da intensidade da linha analítica. Neste caso, o ajuste da curva aos pontos experimentais apresenta uma estimativa do limite de medição por extrapolação (BERTIN, 1975).

A partir da curva de calibração, a quantificação é feita medindo a intensidade da linha analítica nas amostras de interesse e aplicando essa intensidade à equação da curva de calibração para obter a concentração do analito nas amostras.

O método de calibração de padrões apresenta boa aplicabilidade somente se os efeitos da matriz não são acentuados, ou se a faixa de concentração do analito é pequena. Para corrigir esses efeitos, outros métodos devem ser utilizados para complementar a calibração de padrão (BERTIN, 1975).

2.2.4.3 Padronização com raios X espalhados

O método de padronização a partir das intensidades dos raios-X espalhados é um dos métodos utilizados para complementar a calibração de padrão quando a matriz da amostra é composta por elementos leves. Uma vez que elementos leves geram quantidades significativas de radiação espalhada, as intensidades espalhadas apresentam boa precisão estatística (BERTIN, 1975).

Para um comprimento de onda específico, o coeficiente de absorção mássica e a intensidade espalhadas são proporcionais ao número atômico. Se a matriz da amostra é composta por elementos de baixo número atômico, então a intensidade é proporcional ao coeficiente de absorção mássico e, portanto, proporcional à intensidade das linhas de espalhamento, conforme expresso nas Equações 12 à 14.

$$I \approx \frac{KC}{\mu/\rho} \quad (12)$$

Onde I, C e μ/ρ são a intensidade, a concentração e o coeficiente de absorção mássico (Equação 8) do analito, respectivamente, e K é uma constante (BERTIN, 1975).

Em contrapartida, o coeficiente de absorção mássico é uma função linear das intensidades das linhas espalhadas coerentes (Rayleigh) I_R e incoerentes (Compton) I_C . Logo,

$$\mu/\rho \propto I_R/I_C = R \quad (13)$$

Portanto,

$$I \approx \frac{K''C}{R} \quad (14)$$

Sendo K'' uma constante.

Esse método também é bastante utilizado para corrigir a diferença dos efeitos da matriz entre as amostras analisadas.

Se a intensidade do analito na amostra de interesse I_X e a intensidade do analito na amostra padrão I_S são medidas, então a concentração do analito na amostra de interesse C_X pode ser calculada a partir da Equação 15 e a diferença de efeitos na matriz da amostra de interesse e padrão são corrigidos (BERTIN, 1975).

$$C_X = C_S \left(\frac{I_X}{I_S} \right) \left(\frac{R_X}{R_S} \right) \quad (15)$$

É possível, ainda, estimar o coeficiente de absorção mássico utilizando somente a intensidade da linha Compton espalhada, uma vez que frequentemente a

radiação coerente possui baixa intensidade e, portanto, prejudica a precisão da medição. Além disso, a radiação incoerente espalhada não sofre efeitos de difração e não tem relação de fase fixa com os centros de espalhamento e entre a radiação incidente e a emitida (BERTIN, 1975).

Nesse caso, a determinação da concentração do analito por meio da medição da intensidade (Equação 15) é a mesma, bastando alterar o valor de R para $1/l_c$.

2.3 Bases faciais

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) caracteriza as bases faciais como produtos cosméticos utilizados para adornar o corpo e a face. Os cosméticos, por sua vez, são produtos constituídos por compostos químicos derivados de fontes naturais ou sintéticas destinados para uso externo ao corpo humano (BRASIL, 2022a).

A agência reguladora classifica as bases faciais como produto de grau 1, categoria a qual estão enquadrados produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Devido ao fato desses produtos possuírem propriedades básicas, não é exigido do fabricante informar ao consumidor os modos e as restrições de uso (BRASIL, 2022).

Existem três tipos principais de formulações de bases faciais, a saber, fluidas, compactas e em pó (GUICHARD; ROULIER, 2016).

As bases fluidas são formuladas a partir da emulsão de água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A). A utilização de óleos voláteis, siliconados ou carbonatados, contribui para o desenvolvimento de bases de longa duração. Os óleos evaporam deixando uma película suave e colorida que adere à pele após a secagem e resiste a atritos e fricções. Atualmente, 90% das formulações de bases fluidas são constituídas por emulsão de água, silicone e óleo (GUICHARD; ROULIER, 2016).

As formulações compactas são obtidas a partir de óleos voláteis e cera, enquanto os ingredientes em pó (pigmentos e corantes) são incorporados sob aquecimento, gerando um compacto gorduroso que contribui para a criação de uma película de cor que fixa na pele sem sofrer alterações devido a movimentos faciais e atrito. Uma variação dessa formulação, consiste na emulsão de A/O ou O/A incorporadas em cera e compactadas sob aquecimento, resultando em uma base fresca de fácil aplicabilidade. A vantagem dessa formulação em comparação às bases fluidas está na facilidade de aplicação e retoque, além de possibilitar a aplicação

concentrada de produto em uma região específica da pele (GUICHARD; ROULIER, 2016).

As bases em pó, também chamadas de pós compactos, são formuladas em combinação de pigmentos, veículo¹ e um aglutinante composto por óleos e graxas que permite a compactação das partículas moídas. Além das versões compactadas, existem também os pós soltos com formulação semelhante à exceção do aglutinante, o qual não é utilizado nos pós soltos. As aplicabilidades são diversas, desde substituição das versões fluidas e compactas de base até finalização sobre a base para proporcionar brilho ou maior cobertura à pele (GUICHARD; ROULIER, 2016).

2.3.1 Corantes e pigmentos

Independentemente da motivação do uso de bases faciais, um pré-requisito no desenvolvimento dos produtos é a criação de uma gama de tons passível de satisfazer pessoas de todas as cores e tons de pele. Combinações de pigmentos e corantes são utilizadas para atingir diferentes tonalidades e cores nos produtos cosméticos (GUICHARD; ROULIER, 2016).

Alguns tipos de pigmentos e corantes bem como sua função nas bases faciais podem ser visualizados no quadro 1.

Quadro 1 - Pigmentos e corantes utilizados em bases faciais

Composto	Classificação	Função
Talco	Pigmento	Melhora a fluidez e espalhabilidade
Mica	Pigmento	Confere brilho; melhora a adesão de cosméticos à pele
Flogopita sintética	Pigmento	Confere aparência natural à pele; veículo
Sílica	Pigmento	Veículo
Nitreto de boro	Pigmento	Confere brilho
Sulfato de bário	Pigmento	Confere suavidade; desfoque óptico
Óxido de ferro	Corante	Confere cor
Dióxido de titânio	Pigmento	Confere cor; produz efeito de correção; protege contra raios UV

¹ Substâncias inertes não pigmentadas utilizadas para dar estabilidade e completar massa dos produtos. Também utilizados para promover melhor espalhabilidade, cobertura e aspecto final na pele (GUICHARD; ROULIER, 2016).

Óxido de zinco	Pigmento	Confere cor; protege contra raios UV e UV-A; antibacteriano
Carbonato de cálcio	Pigmento	Absorve sebo; aumenta a durabilidade

Fonte: Adaptado de Nonomura (2017)

Os óxidos de ferro vermelho (Fe_2O_3), amarelo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e preto (Fe_3O_4) são utilizados em combinação com o dióxido de titânio (TiO_2) na formulação das bases faciais para formar diferentes tons de base (NONOMURA, 2017).

Os pigmentos de óxido de ferro podem ser de origem natural ou sintética. Quando de origem sintética possuem qualidade mais consistente possibilitando reprodutibilidade das fórmulas e cores mais vivas (PFAFF, 2021).

A vantagem atribuída ao uso de óxidos de ferro em cosméticos se dá, principalmente, ao fato desses compostos serem classificados como substâncias não-tóxicas, salvo nos casos em que o composto é de origem natural e pode apresentar contaminação por metais pesados presentes na natureza (PFAFF, 2021).

O dióxido de titânio é um pigmento inorgânico na forma de um pó branco. A utilização desse composto como pigmento em cosméticos é amplamente conhecida, devido ao fato de possuir maior índice de refração, o que implica que pouca quantidade de pigmento é suficiente para atingir o branco opaco. Ademais, o branco de titânio, como é popularmente conhecido, possui alto poder de correção quando utilizados em bases e corretivos faciais (GÁZQUEZ et al., 2014; NONOMURA, 2017).

Contudo, o dióxido de titânio pode causar irritações na pele e sofrer degradação da fórmula por meio da fotocatalise. Portanto, é necessário que o composto seja tratado com metais oxidados, como alumina e zircônio que possuem ação inibidora da fotocatalise (GÁZQUEZ et al., 2014).

2.3.2 Metais pesados e elementos tóxicos

Devido ao uso expressivo de cosméticos, agências reguladoras estabelecem diretrizes para os produtos com o intuito de prevenir possíveis riscos à saúde associados ao uso prolongado dos cosméticos (BRASIL, 2021a, 2021b; THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, 2009; UNITED STATES, 2023). Apesar disso, diversas pesquisas realizadas nos últimos anos apontam a presença de elementos potencialmente tóxicos em produtos cosméticos, a saber, Cr, Ni, Hg, Sb e outros em maquiagens (LIM et al., 2018), Pb, Ni, Cu, Zn e Fe em bases faciais em pó

(LODYGA-CHRUSCINSKA; SYKULA, 2018), Cd, Cr, Fe, Ni e Pb em bases fluidas (ARSHAD et al., 2020), Al, Ba, Pb e outros em bases em pó (SHOMAR; RASHKEEV, 2021), entre outros.

Metais em cosméticos podem estar presentes de forma deliberada, como no uso de pigmentos, corantes e filtros UV, ou devido à contaminação, seja durante o processo de produção do cosmético ou pela contaminação da matéria prima utilizada na fabricação (BOROWSKA; BRZÓSKA, 2015).

Alguns metais pesados, como Hg, Cd e Pb, quando presentes em cosméticos, podem ser absorvidos pela pele e serem transportados para órgãos via corrente sanguínea, onde podem ocasionar danos à saúde humana. Outros metais, como Ni, Co, e Cu, apesar de não serem absorvidos pelo organismo, podem se acumular na camada mais externa da epiderme e desencadear quadros de dermatite alérgica (BOROWSKA; BRZÓSKA, 2015).

Em artigo de revisão, Borowska e Brzoska (2015) apresentam diversos estudos onde são relatadas reações adversas causadas pela presença de metais pesados em cosméticos. Maquiagens para os olhos (lápiz *Kohl*) contendo 0,028 mg/kg de Ni, ocasionou dermatite alérgica de contato, coceira, eritema e descamação das pálpebras em mulheres na Bélgica.

Foi detectado contaminação de Ni em corantes de óxido de ferro utilizados na formulação de bases faciais e sombras para os olhos. Casos de eczema facial foram reportados em mulheres que utilizaram bases contaminadas com Ni (BOROWSKA; BRZÓSKA, 2015).

É reportado na literatura a presença de Al em produtos antitranspirante, cosméticos coloridos, cremes e emulsões cosméticas. Foram relatado concentrações de 3,88 $\mu\text{mol/l}$ e 1,71 $\mu\text{mol/24h}$ no sangue e urina de mulheres que utilizaram antitranspirante contendo Al. A exposição prolongada a esse metal pode estar associada ao desenvolvimento de osteomalácia, Alzheimer e doenças neurodegenerativas e câncer de mama (BOROWSKA; BRZÓSKA, 2015).

Embora existam estudos que indicam que a utilização de ZnO em cosméticos não é prejudicial à saúde, uma vez que este não penetra na epiderme, pesquisa recente realizada por Chen et al. (2002) apontou que a utilização de ZnO associada à exposição aos raios UVB pode ocasionar inflamação cutânea grave e outros distúrbios à saúde.

2.3.3 Regulamentações

Como citado na seção 2.3, as bases faciais são cosméticos enquadrados na categoria de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes de grau 1 da ANVISA. Para o cadastramento dos produtos no país, os fabricantes devem fornecer uma série de requisitos técnicos dispostos pela RDC nº 752 de 2022.

De maneira geral o fabricante deve prover documentos que atestem a segurança do produto e a garantia que este não constitui risco a saúde quando utilizado de maneira adequada (BRASIL, 2022a).

No que diz respeito aos corantes na composição dos cosméticos, a ANVISA dispõe da RDC nº 628 de 2022. Neste documento está contida uma lista de substâncias corantes que são permitidas em cosméticos, bem como, as quantidades máximas de metais como impurezas permitidos em corantes orgânicos artificiais. Essas quantidades podem ser visualizadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Máximas quantidades de impurezas permitas em corantes

Substância	Quantidade (µg/g)
Bário solúvel em ácido clorídrico 0,001N (expresso como cloreto de bário)	500
Arsênico (expresso como As ₂ O ₃)	3
Chumbo (expresso como Pb)	20
Outros metais pesados	100

Fonte: Brasil (2021a)

Ademais, se comprovada adequadamente a insolubilidade, lacas insolúveis de bário (Ba), estrôncio (Sr) e zircônio (Zr), sais e pigmentos provenientes de corantes são permitidas.

A Resolução nº 529, de 4 de agosto de 2021, em conformidade com a Resolução nº 1223 do Parlamento Europeu, estabelece uma lista com 1373 substâncias proibidas na composição dos cosméticos. No Quadro 2 estão organizados os metais e compostos metálicos, bem como elementos ametálicos que constituem a lista geral.

Quadro 2 - Metais e compostos metálicos proibidos em cosmeticos

Metais e Compostos
Sb, As, Cd, Ni, Tl, Cl, Be, I, Te, Br e seus compostos
Cr, ácido crômico e seus sais
Sais de Co, Benzenossulfonato de Cobalto

Sais de Ba, com exceção do sulfato de bário, sulfeto de bário, lacas, sais e pigmentos preparados sob condições previstas em outras listas de substâncias
Sais de Ouro
Se e seus compostos, com exceção do dissulfeto de selênio sob as condições estabelecidas em outras listas de substâncias
Chumbo e seus compostos, com exceção daqueles mencionados em outras listas de substâncias
Zr e seus compostos, com a exceção dos complexos mencionados em outras listas de substâncias
Hg e seus compostos, exceto aqueles casos especiais mencionados em outras listas de substâncias
P e fosfetos metálicos
Lacas de Al
Lactato, Nitrato e Policarboxilato de Sr

Fonte: Adaptado de Brasil (2021b)

A RDC nº 600, de 9 de fevereiro de 2022, estabelece a concentração máxima autorizada em 25% para o TiO_2 e ZnO a serem utilizados como filtros ultravioletas em cosméticos (BRASIL, 2022b).

A resolução nº 1223 do Parlamento Europeu determina os corantes permitidos e compostos metálicos com restrições especiais para uso em cosméticos. As substâncias estão elencadas no Quadro 3.

Quadro 3 - Corantes permitidos e compostos metálicos sob restrição para uso em cosméticos na União Europeia

Corantes permitidos	Compostos metálicos sob restrição
Al, sulfato de hidróxido de alumínio, Silicato de alumínio hidratado natural, Alumino silicato com de óxido férrico	2,1% de cloreto de estrôncio hexahidratado (em shampoos e produtos para face)
Sulfato de bário	4% de nitrato de prata
Oxicloreto de bismuto	0,1% de piritionato de zinco
Carbonato de cálcio e sulfato de cálcio	6% de fenolsulfonato de zinco
Óxido de cromo (III) e Hidróxido de cromo (III)	1% de sais de zinco solúveis em água
Óxido de ferro, óxido de ferro vermelho, óxido de ferro amarelo, óxido de ferro preto	3,5 % de cloreto de estrôncio hexahidratado e 3,5% de acetato de estrôncio hemi-hidratado (em produtos orais)
Cu, Au, Ag	3,5% de hidróxido de estrôncio
Carbonato de magnésio	4,5% de peróxido de estrôncio

Fonte: União Europeia (2009)

Nos Estados Unidos (EUA), a agência reguladora FDA (*Food and Drug Administration*) dispõe de uma lista com aditivos de cor permitidos em cosméticos que são isentos de certificação, sujeitos a certificação e que estão provisoriamente

certificados. Em sua grande maioria, a lista prevista no Código de Regulamentações Federais do EUA corresponde à lista de corantes permitidos proposta pela ANVISA (BRASIL, 2021a; UNITED STATES, 2023).

2.3.4 Análise bibliométrica

Para analisar a produção acadêmica e científica acerca das bases faciais, utilizou-se a base de dados *Scopus*, que compreende resumos e citações de literatura revisada por pares.

Em um primeiro momento, escolheu-se arbitrariamente duas palavras-chave genéricas, cujos significados estão diretamente ligados a pesquisa desenvolvida neste trabalho, a saber, ‘cosméticos’ e ‘metais pesados’. Essa busca resultou em 799 publicações.

Na sequência, foram reunidas novas palavras e termos que melhor se conectam com a pesquisa, a partir da aba de palavras-chave da base de dados. Além das palavras-chave sugeridas pela base de dados, optou-se por incluir os elementos metálicos e ametálicos que constituem a lista de substâncias proibidas da Anvisa (Quadro 2).

No Quadro 4 estão dispostas as palavras-chave e suas similares utilizadas para a busca.

Quadro 4- Palavras-chave utilizadas para a busca da análise bibliométrica

Palavras-chave em inglês	Similares
<i>Cosmetic</i>	<i>Cosmetics, cosmetics products</i>
<i>Heavy metal</i>	<i>Trace elements, toxic substance, metal, toxicity, lead, cooper, zinc, chromium, cobalt, nickel, iron, silver, mercury, barium, arsenic, cadmium, chlorine, beryllium, bromine, gold, selenium, zirconium, aluminum, strontium, iodine, tellurium, phosphorus, tin, thallium</i>
<i>Facial foundation</i>	<i>Face foundation, face powder</i>

Fonte: Autoria própria (2023)

Na aba de busca da base de dados, a palavra-chave e suas similares foram separadas pelo operador Booleano ‘OR’, ao passo que as palavras-chave foram separadas entre si pelo operador ‘AND’. O operador OR é utilizado para aumentar a estatísticas dos dados, uma vez que permite uma maior abrangência dos resultados

da busca. Já o operador *AND* é utilizado para limitar a busca dentro dos temas de interesse. A sequência de busca pode ser visualizada no Quadro 5.

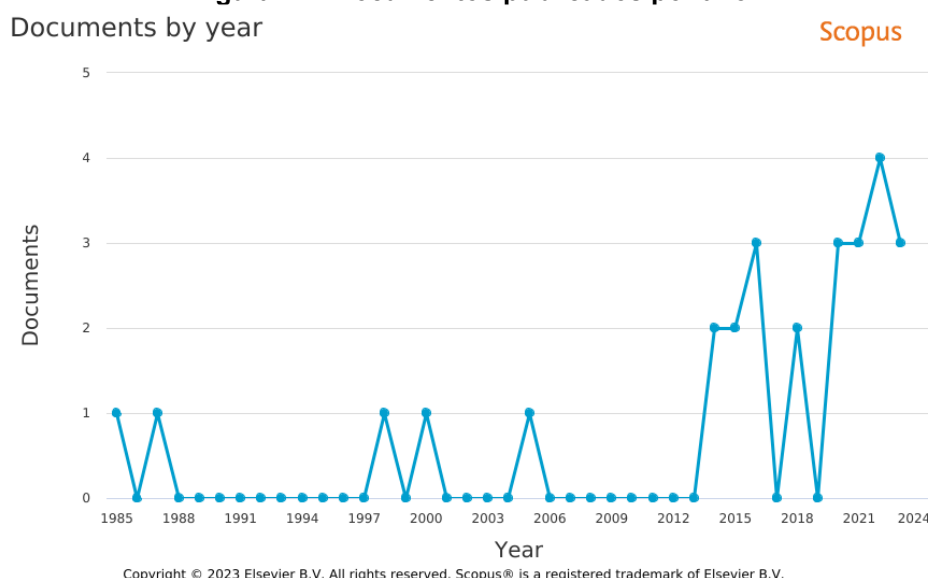
Quadro 5 - Sequência de busca

(TITLE-ABS-KEY (cosmetic OR cosmetics OR "cosmetic products") AND TITLE-ABS-KEY ("heavy metal" OR "trace elements" OR "toxic substance" OR metal OR toxicity OR lead OR copper OR zinc OR chromium OR cobalt OR nickel OR iron OR silver OR mercury OR barium OR arsenic OR cadmium OR chlorine OR beryllium OR bromine OR gold OR selenium OR zirconium OR aluminum OR strontium OR iodine OR tellurium OR phosphorus OR tin OR thallium) AND TITLE-ABS-KEY ("facial foundation" OR "face foundation" OR "face powder"))

Fonte: Autoria própria (2023)

Ao final, a sequência de busca resultou em 27 documentos, sendo 25 artigos e 2 capítulos de livros, publicados entre os anos de 1985 e 2023. A evolução temporal da produção pode ser visualizada na Figura 12.

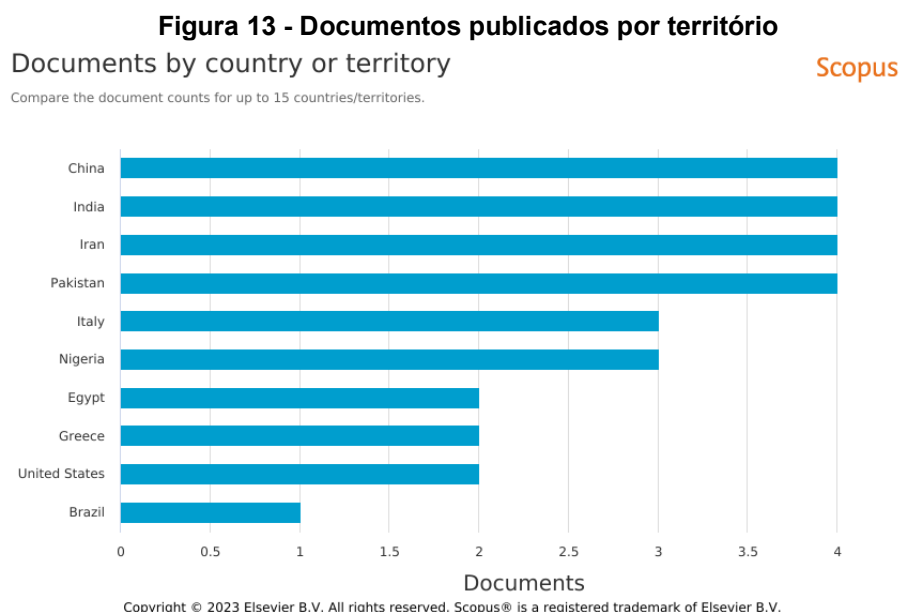
Figura 12 - Documentos publicados por ano



Fonte: Scopus (2023)

Apesar da produção científica acerca desse tema ser escassa, nota-se um aumento no número de publicação a partir do ano de 2014.

Quanto a publicação por território (Figura 13), percebe-se que o Brasil figura a décima posição no ranking, com um artigo publicado. Entretanto, este artigo apresenta uma estratégia para o desenvolvimento de padrões de calibração pra análise quantitativa utilizando cera de abelha. Apesar do teste de validação do padrão ter sido feito em amostras de maquiagem (base facial e batom líquido), o intuito do trabalho não foi identificar metais e elementos potencialmente tóxicos em bases faciais.



Fonte: Scopus (2023)

Dos 27 documentos encontrados, reuniu-se no Quadro 6 aqueles cujo intuito da pesquisa foi determinar a presença de metais pesados em bases faciais. Ao total foram selecionados 13 artigos com propósitos similares ao deste trabalho.

Quadro 6 - Artigos cujo tema converge com o proposto neste trabalho

Título	Autores	Ano
<i>Toxic element determination in selected cosmetic products: health risk assessment</i>	S. Đogo-Mračević, T. Laketić, M. Stanković, A. Lolić	2023
<i>Effect of lead on the skin and health of female dermatitis patients through cosmetics</i>	H.I. Afridi, A. Ali, M. Bhatti, A. Unar, G.Q. Chanihoon, F.N. Talpur, T.G. Kazi, F.A. Arain	2023
<i>Cadmium concentration in different brands of cosmetic and their effect on the skin of female dermatitis cosmetic users</i>	H.I. Afridi, M. Bhatti, F.N. Talpur, T.G. Kazi, J.A. Baig, G.Q. Chanihoon, A. Rahoojo	2022
<i>Human exposure to toxic elements through facial cosmetic products: Dermal risk assessment</i>	A. Akhtar, T.G. Kazi, H.I. Afridi, M. Khan	2022
<i>Risk of Exposure to Trace Elements through the Application of Facial Makeup Powders</i>	S.A. Saah, N.O. Boadi, P.O. Sakyi, G. Darko, M.B. Mensah	2022
<i>Assessment of Heavy Metal in Some Commonly Used Cosmetic Product and Associated Health Risk in Nigeria: Threat to Public Health</i>	U.L. Usman, S.A. Danhauwa, S. Sajad, S. Banerjee	2021
<i>A comprehensive risk assessment of toxic elements in international brands of face foundation powders</i>	B. Shomar, S.N. Rashkeev	2021
<i>Hidden metals in several brands of lipstick and face powder present on Polish market</i>	E. Łodyga-Chruścińska, A. Sykuła, M. Więdołcha	2018

<i>Studies of radioactive contaminations and heavy metal contents in cosmetics</i>	H.A. Abdel-Ghany, F. Ragab	2016
<i>Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in kano metropolis, Nigeria</i>	A. Sani, M.B. Gaya, F.A. Abubakar	2016
<i>Concentrations and exposure risks of some metals in facial cosmetics in Nigeria</i>	C.M.A. Iwegbue, F.I. Bassey, G. Obi, G.O. Tesi, B.S. Martincigh	2016
<i>Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Nickel, and Lead in Cosmetic Face-Powders: Optimization of Extraction and Validation</i>	C. Capelli, D. Foppiano, G. Venturelli, E. Carlini, E. Magi, C. Ianni	2014
<i>Determination of trace elements in eyeshadow face powder and rouge make-up cosmetics by neutron activation analysis</i>	G.D. Kanas	1985

Fonte: Autoria própria (2023)

Dos artigos selecionados, 10 deles investigaram a presença de metais pesados em bases faciais em pó, dois deles em bases faciais fluidas e um deles analisou as versões tanto em pó quanto fluidas.

No que diz respeito as técnicas de análises utilizadas, somente os artigos de Saah et al. (2022) e Abdel-Ghany e Ragab (2016) investigaram a presença de metais pesados por meio da técnica de XRF. As pesquisas publicadas por Đogo-Mračević et al. (2023), Afridi et al. (2023), Afridi et al. (2022), Akhtar et al. (2022), Usman et al. (2021), Łodyga-Chruścińska, Sykuła e Więdołcha (2018), Sani, Gaya, e Abubakar (2016) e Iwegbue et al. (2016) utilizaram a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS).

Os trabalhos publicados por Shomar e Rashkeev (2021) e Capelli et al. (2014) foram desenvolvidos por meio de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e ICP-MS combinado com espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), respectivamente. Já o trabalho publicado por Kanas (1985) foi desenvolvido utilizando ativação de nêutrons.

Em relação aos metais pesados analisados, com exceção dos trabalhos desenvolvidos por Afridi et al. (2022) e Kanas (1985), todos analisaram a presença e concentração de Pb. O elemento Ni foi investigado em nove trabalhos, sendo eles Đogo-Mračević et al. (2023), Akhtar et al. (2022), Saah et al. (2022), Usman et al. (2021), Abdel-Ghany e Ragab (2016), Łodyga-Chruścińska, Sykuła e Więdołcha (2018), Sani, Gaya, e Abubakar (2016), Iwegbue et al. (2016) e Capelli et al. (2014).

O Cd, por sua vez, foi determinado em oito trabalhos, sendo esses os trabalhos de Đogo-Mračević et al. (2023), Afridi et al. (2022), Akhtar et al. (2022), Saah et al. (2022), Shomar e Rashkeev (2021), Sani, Gaya, e Abubakar (2016), Iwegbue et al. (2016) e Capelli et al. (2014).

A concentração de As foi estudada em seis trabalhos (ĐOGO-MRAČEVIĆ et al., 2023; AKHTAR et al., 2022; SAAH et al., 2022; SHOMAR; RASHKEEV, 2021; ABDEL-GHANY; RAGAB, 2016; CAPELLI et al., 2014), ao passo que o Hg foi estudado em três (AKHTAR et al., 2022; SAAH et al., 2022; SHOMAR; RASHKEEV, 2021).

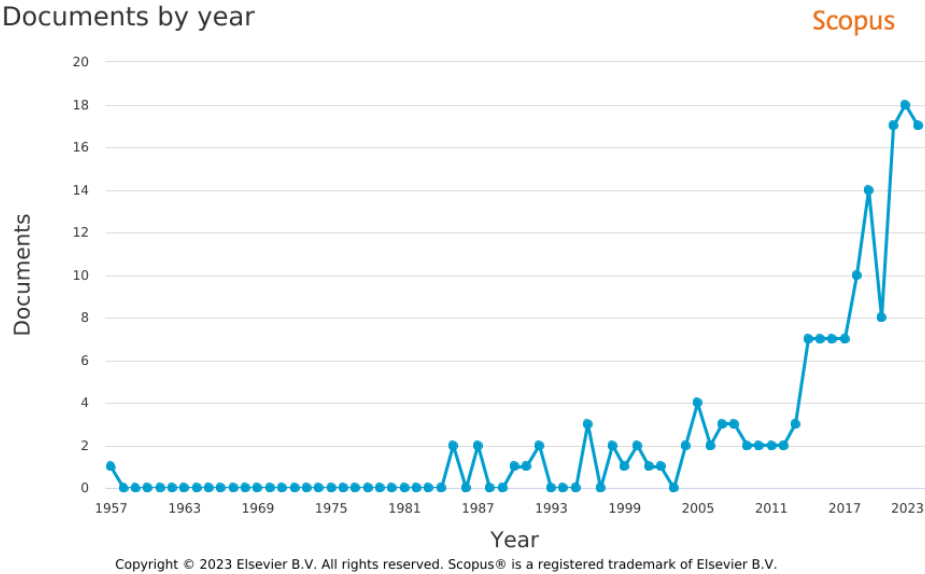
Ademais, os trabalhos de Đogo-Mračević et al. (2023), Akhtar et al. (2022), Saah et al. (2022) e Shomar e Rashkeev (2021) realizaram o cálculo da exposição devido ao contato dérmico e a avaliação do risco total não cancerígeno. Já o trabalho de Iwegbue et al. (2016) determinou a dosagem de exposição sistêmica e margem de segurança dos elementos estudados.

Com o objetivo de comparar pesquisas envolvendo a presença de metais em bases faciais com pesquisas envolvendo a presença de metais em maquiagem no geral, optou-se por modificar a sequência de busca (Quadro 5 - Sequência de buscaQuadro 5).

Para isto, foi incluído na linha da palavra-chave *facial foundation* mais um operador Booleano 'OR' e a palavra '*makeup*'. Essa alteração resultou em 156 documentos, incluindo os 27 documentos encontrados anteriormente e pertencentes exclusivamente à base facial.

O resultado dessa nova busca permitiu verificar que, assim como a produção acerca de elementos potencialmente tóxicos em bases faciais, a produção envolvendo maquiagem no geral teve um salto de crescimento a partir do ano de 2014. Esse resultado pode ser visto na Figura 14.

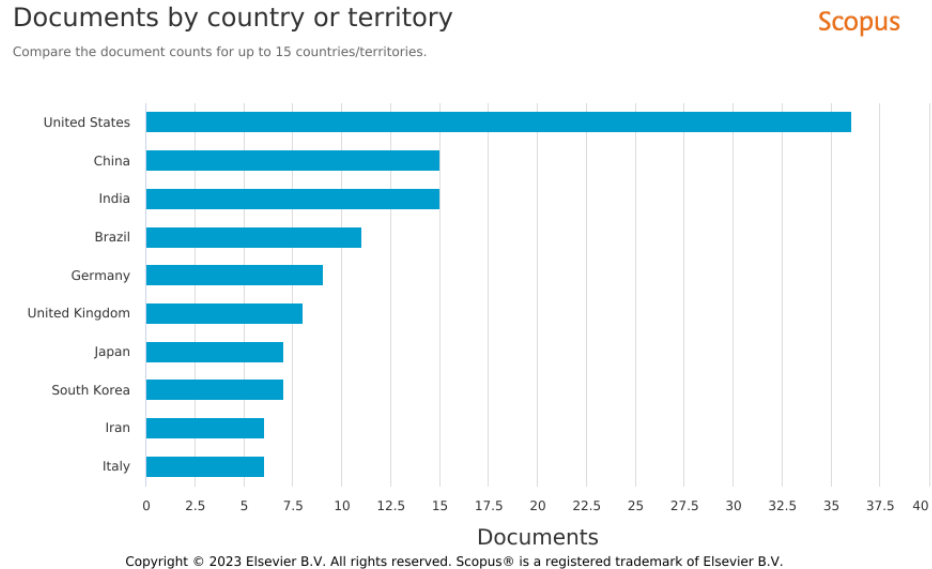
Figura 14 - Documentos publicados por ano incluindo maquiagem no geral
Documents by year



Fonte: Scopus (2023)

Além disso, a estatística da nova busca a respeito das publicações por território apontou o Brasil ocupando o quarto lugar do ranking, com 11 publicações, enquanto os Estados Unidos dominam a produção, com 36 documentos publicados.

Figura 15 - Documentos publicados por território incluindo maquiagem no geral
Documents by country or territory



Fonte: Scopus (2023)

Em comparação, esses resultados mostram que, apesar da produção científica envolvendo análise elementar de maquiagens possuir relevância na comunidade científica, trabalhos acerca de bases faciais são bastante escassos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Seleção e preparo das amostras

Foram adquiridas 51 bases faciais fluidas em lojas de cosméticos e perfumaria espalhadas pelas cidades de Curitiba e São Paulo. As amostras foram obtidas por meio de doação das lojas e de conhecidos, portanto, as bases não foram pré-selecionadas levando em consideração preço de venda, popularidade da marca ou especificidades do produto (fator de proteção solar, longa duração, efeito *matte* ou efeito *glow*, entre outros). Posteriormente, verificou-se que a faixa de preço das bases doadas está entre R\$ 10 e R\$ 125 no ano de 2023.

Sempre que possível, realizou-se a análise de bases de mesma marca em tons claros e escuros, a fim de verificar possíveis contaminação por metais e ametais nos corantes e pigmentos utilizados na composição do produto.

Para a coleta dos espectros, utilizou-se um suporte para amostras XRF com 44,7 mm de diâmetro externo, 39,9 mm de diâmetro interno e 29,5 mm de altura da marca PANalytical® e plástico filme com, aproximadamente, 10 µm de espessura da marca Bompack®.

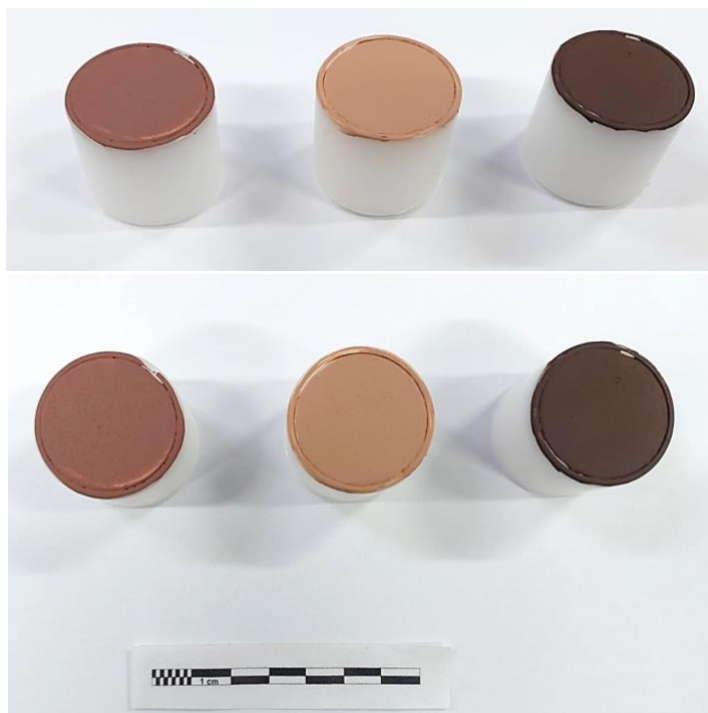
Fotografia 1 - Suporte para exposição das amostras. A esquerda o suporte desmontado e a direita o suporte com plástico filme pronto para receber as amostras



Fonte: Autoria própria (2023)

As amostras foram despejadas no plástico filme e espalhadas com uma espátula de vidro (vide Fotografia 2). Optou-se por utilizar as bases *in natura*, portanto, não foi realizado nenhum tratamento químico nas amostras.

Fotografia 2 - Suporte com amostras prontas para exposição



Fonte: Aatoria própria (2023)

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Equipamento

A aquisição dos dados foi realizada no Laboratório de Física Nuclear Aplicada e de Raios X (LFNA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). O equipamento utilizado é composto por um tubo de raios X (Modelo Mini-X) e detector semicondutor de Si (Modelo X-123SDD – *Silicon Drift Detectors*), ambos comercializados pela empresa Amptek Inc.®. A coleta dos espectros é feita por meio do software DppMCA (Amptek Inc.®) onde são controlados os parâmetros técnicos do equipamento. As especificações do kit de fluorescência de raios X estão explicitadas Quadro 7.

Quadro 7 - Especificações técnicas do equipamento

Tubo de raios X		Detector	
Elemento Alvo	Ag	Material	Si
Espessura do Alvo	1,5 μm	Espessura	500 μm
Janela	Be	Espessura da camada morta	0,15 μm
Espessura da janela	500 μm	Janela	Be
		Espessura da janela	0,5 mil
		Área do detector	25 mm ²

Fonte: Cross (2011)

Além das características especificadas no Quadro 7, o sistema de detecção, ainda, conta com um pré-amplificador, processador de pulso digital (DPP) DP5 com modelador de pulso, analisador multicanal (MCA) e sistema de resfriamento termoelétrico.

3.2.2 *Setup* experimental e análise dos espectros

O suporte com a amostra foi posicionado com superfície a, aproximadamente, 8 mm de distância do detector, conforme Fotografia 3.



Fonte: Autoria própria (2023)

A geometria do *setup* consiste em ângulo de espalhamento de 135° .

Os espectros foram coletados por meio do software DppMCA (Amptek Inc.®).

A aquisição de dados foi realizada utilizando potencial em 40 kV, corrente em $10 \mu\text{A}$ e tempo de exposição de 1200 segundos. Utilizou-se um colimador de 1 mm na saída do feixe do tubo de raios X e variação do tempo morto para todos os espectros coletados permaneceu entre 2% e 8%.

Ademais, durante a aquisição de espectros, o analisador multicanal e o processador de pulso digital foram operados usando 4.096 canais com resolução de energia de 9,9 eV por canal e ganho total de 31,61 vezes.

A análise dos espectros coletados foi realizada utilizando o software PyMCA (SOLÉ et al., 2007), que permite o tratamento do espectro e a obtenção das áreas dos picos fluorescentes.

3.3 Procedimento para quantificação dos elementos

A quantificação dos elementos nas amostras de interesse consistiu em utilizar o método de adição padrão (seção 2.2.4.1) para a determinação da concentração inicial em uma amostra analisada. Os métodos de correção para os efeitos na matriz (seções 2.2.4.2 e 2.2.4.3) foram utilizados *a posteriori* para quantificação das demais amostras.

3.3.1 Preparo de amostras padrão

Para preparar as amostras padrão foram utilizadas soluções aquosas contendo concentrações conhecidas dos elementos de interesse. A dopagem da base facial foi realizada com uma micropipeta mecânica monocal de volume variável (10 µl – 100 µl) da marca Kasvi® conforme Fotografia 4.

Fotografia 4 - Processo de preparação das amostras padrão



Fonte: Autoria própria (2024)

Uma pequena concentração de aditivo foi depositada em um recipiente contendo uma quantidade fixa de base facial. O aditivo e a base foram misturados manualmente, uma vez que na composição da base há uma grande quantidade de emulsificante que permitiu a homogeneidade. Em seguida a amostra de base mais aditivo foi despejada no suporte conforme Fotografia 2 e exposta ao kit de irradiação e detecção (Fotografia 3) sob os mesmos parâmetros de irradiação utilizados para a aquisição de dados das amostras de interesse.

Esse procedimento foi repetido cinco vezes, sendo que em cada uma delas diferentes concentrações do aditivo foram adicionadas à base. Ao total, obteve-se seis medições da amostra padrão, cinco referentes as adições e uma sendo a base *in natura* para ser tratada como o ponto zero.

As concentrações dos aditivos para cada uma das medições podem ser visualizadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentração dos aditivos em amostras padrão para cada elemento

Elemento	Concentração do aditivo (µg/g)					
	N=1	N=2	N=3	N=4	N=5	N=6
Cr	0	29,3 ± 2,7	57,4 ± 2,7	71,4 ± 2,7	83,9 ± 1,6	110,1 ± 1,8
Ni	0	13,3 ± 2,4	26, 5 ± 2,4	51,5 ± 2,4	64,0 ± 2,4	110,1 ± 1,8
Cu	0	26,4 ± 2,4	52,8 ± 2,4	77,7 ± 1,1	99,94 ± 1,02	124,13 ± 1,03
Zn	0	21,3 ± 2,0	41,7 ± 2,1	62,2 ± 1,5	80,3 ± 1,8	100,7 ± 2,2
Rb	0	34,1 ± 3,4	65,1 ± 3,9	99,8 ± 4,2	129,4 ± 5,3	158,1 ± 6,5
Sr	0	29,4 ± 2,7	57,7 ± 2,9	84,1 ± 2,2	109,4 ± 2,6	134,2 ± 3,1
Cd	0	18,4 ± 3,3	37,1 ± 3,4	54,6 ± 3,4	71,4 ± 3,4	64,0 ± 2,4

*N representa o índice de adições sucessivas

Fonte: Autoria própria (2023)

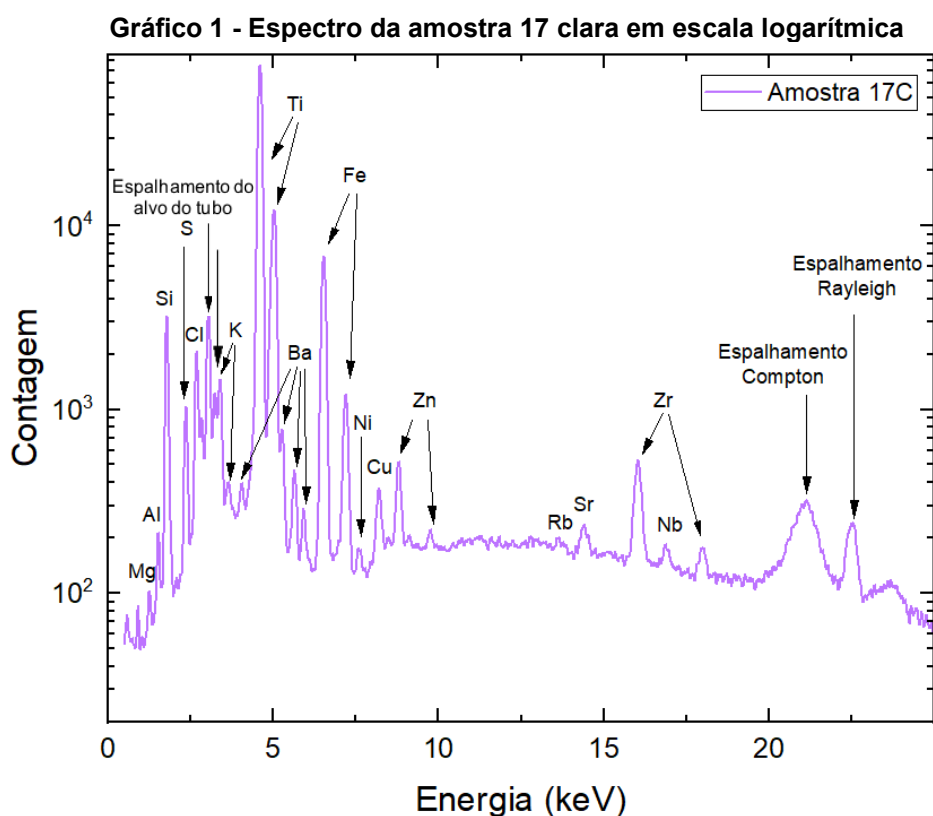
O índice N=1 representa a amostra que não teve nenhum aditivo adicionado. Nas amostras N=2, N=3, N=4, N=5 e N=6 foram adicionadas as concentrações especificadas na Tabela 4 para 1g de base, cada uma dessas amostras padrão foi irradiada.

Para cada elemento foram preparadas cinco amostras padrão, com exceção daquelas em que a solução utilizada como aditivo continha mais de um elemento de interesse. Nesse caso, as cinco amostras padrão foram utilizadas para quantificar mais de um elemento.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise dos espectros foi realizada por meio do software PyMCA. Foi utilizada a calibração energética original realizada no equipamento de 4.096 canais com resolução de energia de 9,9 eV por canal.

No Gráfico 1, observa-se o espectro de uma amostra em escala logarítmica para melhor visualização dos elementos traço e identificação dos elementos desta amostra.



Fonte: Autoria própria (2024)

A análise qualitativa consistiu na identificação manual dos picos de fluorescência por meio da biblioteca de energias disponível no software de análise. Os elementos identificados foram Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Cd e Ba.

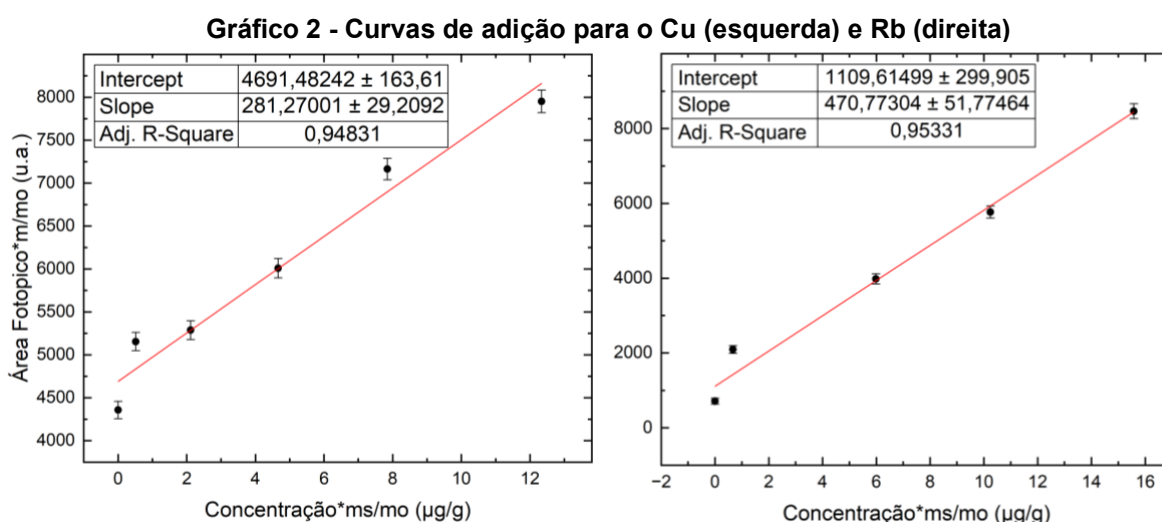
Destes elementos, o Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti e Fe não foram quantificados, visto que compostos químicos desses elementos estão presentes na formulação de maneira deliberada e são incluídos na lista de ingredientes dos produtos.

4.1 Quantificação dos elementos

4.1.1 Adição de padrão

Para cada adição sucessiva, foi preparada uma amostra com 1g de base mais aditivo conforme explicitado na seção 3.3.1. As correções na diluição foram realizadas conforme Equação 11. Os gráficos foram construídos de acordo com a Figura 10 dispostos no eixo y as área do analito, equivalente as intensidades do mesmo, mais o aditivo multiplicado pelo fator de correção em massa e, no eixo x, as concentrações do analito mais aditivo multiplicado pelo fator de correção em massa.

As curvas de adição de padrão foram construídas utilizando o software OriginPro®. As curvas para os elementos Cu e Rb estão organizadas no Gráfico 2.



Fonte: Autoria própria (2024)

O ajuste da curva permitiu determinar a concentração inicial desses elementos nas amostras de interesse. No caso do Cu, a amostra padrão foi preparada utilizando a amostra 2C cuja concentração inicial determinada foi de $16,7 \pm 1,8 \mu\text{g/g}$. Já para o Rb, foi utilizada a amostra 21C cuja concentração inicial determinada foi de $2,36 \pm 0,69 \mu\text{g/g}$.

As curvas de adição para os outros elementos foram preparadas de forma semelhante com as concentrações dos aditivos conforme Tabela 4. Os gráficos de adição para todos os elementos analisados podem ser visualizados no Apêndice A.

4.1.2 Correção para os efeitos da matriz

4.1.2.1 Comparação dos métodos de correção para os efeitos da matriz que utilizam espalhamentos Compton e Rayleigh

Conforme mencionado na seção 2.2.4, as respostas fluorescentes dos elementos traço sofrem influências do meio. A correção dos efeitos da matriz pode ser realizada utilizando a radiação espalhada coerente e incoerente.

Na literatura é possível encontrar correções sendo realizadas utilizando a soma ou razão entre as radiações Compton e Rayleigh, bem como somente uma delas no processo de padronização (GARMAY et al., 2019; HODOROABA; RACKWITZ, 2014; PASHKOVA et al., 2018; YAP; AYALA; WOBRAUSCHEK, 1988).

A fim de verificar qual combinação de radiação espalhada apresenta melhor resposta na padronização das curvas de calibração, optou-se por comparar os métodos de correção com radiações coerente e incoerente.

Para tal, foram preparadas quatro soluções de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada com concentrações distintas e conhecidas de Cr.

Fotografia 5 - Soluções de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para validação do método de correção pela radiação espalhada



Fonte: Autoria própria (2023)

As concentrações para cada uma das amostras preparadas pode ser visualizada na Tabela 5.

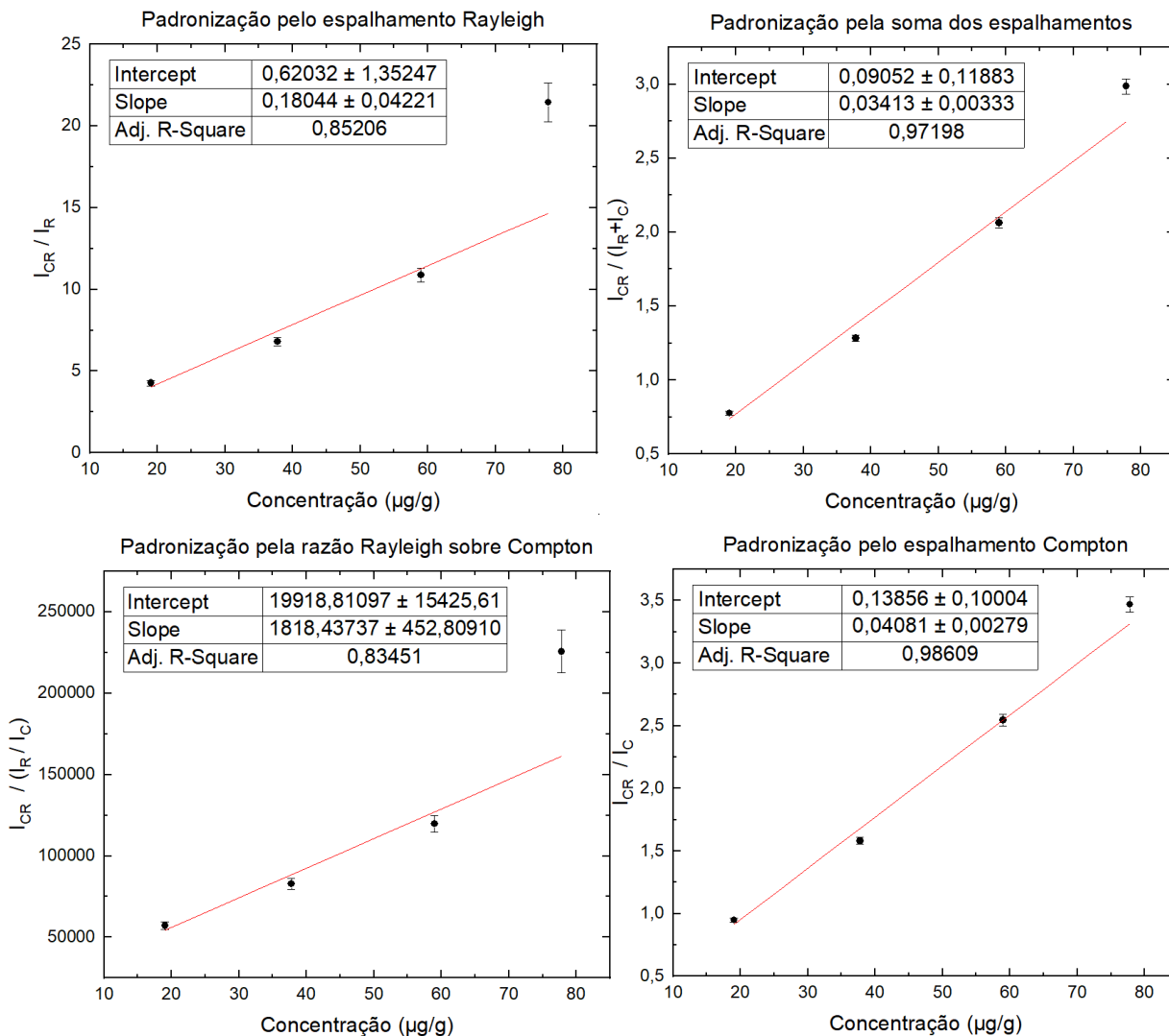
Tabela 5 - Concentração de Cr nas amostras de validação				
	1	2	3	4
Concentração de Cr ($\mu\text{g/g}$)	19,06	37,78	58,99	77,83
Erro na concentração de Cr ($\mu\text{g/g}$)	0,19	0,19	0,19	0,19

Fonte: Autoria própria (2023)

Cada uma das amostras foi irradiada com os mesmos parâmetros de irradiação citados na seção 3.2.2. Os dados coletados foram exportados para o software PyMCA, o qual forneceu as áreas do pico de Cr e dos picos de espalhamentos para cada amostra.

De posse desses dados, foram construídos gráficos de intensidade padronizada *versus* concentração de Cr com ajuste em regressão linear. Os ajustes podem ser visualizados nos gráficos 1a, 1b, 1c e 1d.

Gráfico 3 – Intensidade padronizada pelo (a) espalhamento Rayleigh, (b) soma dos espalhamentos, (c) razão entre os espalhamentos e (d) espalhamento Compton



Fonte: Autoria própria (2024)

A fim de verificar qual ajuste resultou na melhor padronização, uma solução etanólica de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com concentração real de Cr igual a $11,4 \mu\text{g/g}$ – denominada padrão na Fotografia 5 – foi irradiada sob mesmas condições das soluções aquosas. Seu espectro foi coletado e, posteriormente, as áreas do pico de Cr e dos picos de espalhamento foram obtidas.

A concentração de Cr na solução etanólica foi calculada utilizando as equações de calibração exibidas nos gráficos 1a, 1b, 1c e 1d. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentração calculada de Cr na solução etanólica

Padronização	Concentração de Cr ($\mu\text{g/g}$)	Erro na concentração ($\mu\text{g/g}$)
$I_{\text{Cr}} / I_{\text{R}}$	26,7	9,8
$I_{\text{Cr}} / (I_{\text{R}} + I_{\text{C}})$	12,6	3,7
$I_{\text{Cr}} / (I_{\text{R}}/I_{\text{C}})$	39	13
$I_{\text{Cr}} / I_{\text{C}}$	10,7	2,6

Fonte: Autoria própria (2024)

Observou-se que tanto a padronização pela soma das áreas dos picos de espalhamento quanto a padronização pela área do pico Compton apresentaram resultados satisfatórios. Entretanto, o erro relativo na padronização pelo espalhamento incoerente foi de 6,34%, ao passo que a soma das áreas dos picos de espalhamento apresentou um erro relativo de 9,88% em relação a concentração real de Cr na solução etanólica.

Diante disso, optou-se por padronizar as intensidades nas curvas de calibração utilizando somente a área do pico de espalhamento Compton nas amostras de bases faciais.

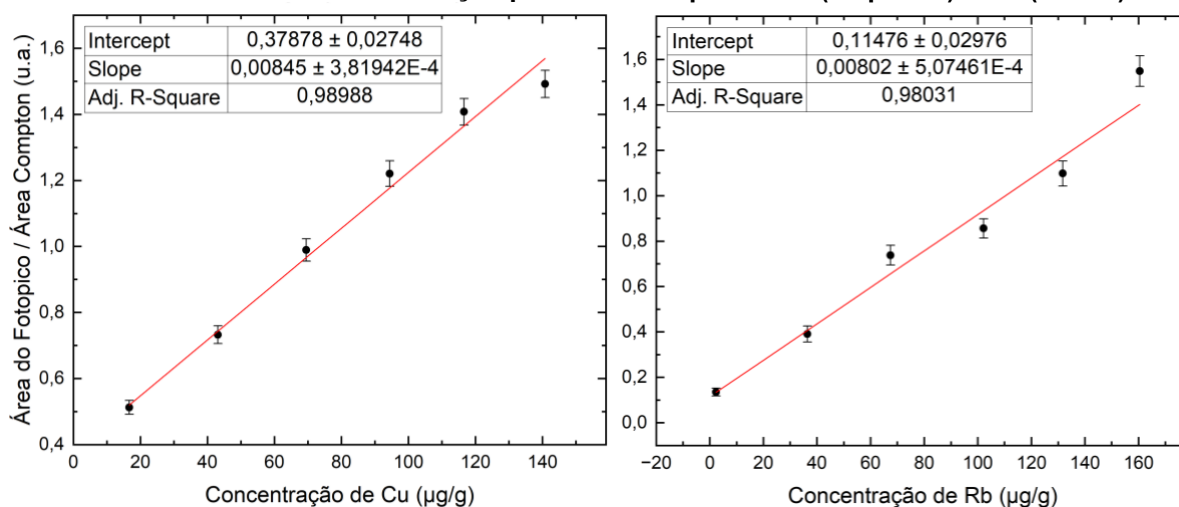
4.1.2.2 Curvas de calibração padronizadas

A construção das curvas de calibração foi subsequente ao método de adição de padrão. Uma vez que se optou por padronizar as amostras com a radiação Compton, os dados referentes as amostras padrão utilizados no método de adição foram reutilizados para as curvas de calibração padronizada.

Para isso, foram obtidos os dados de área do pico Compton para cada uma das amostras padrão. As intensidades foram, então, corrigidas pela radiação espalhada, conforme indicado nas seções 2.2.4.3 e 4.1.2.1.

As concentrações também foram corrigidas, considerando a concentração inicial determinada pelo método da adição de padrão.

As curvas de calibração para o Cu e Rb podem ser visualizadas no Gráfico 4.

Gráfico 4 - Curvas de calibração padronizadas para o Cu (esquerda) e Rb (direita)

Fonte: Autoria própria (2024)

De posse desses dados, foi possível obter a equação da reta para cada elemento de interesse. Essa equação foi utilizada para calcular a concentração do elemento nas demais amostras desconhecidas.

4.1.2.2.1 Casos especiais

O método da adição de padrão é realizado quando há uma concentração desconhecida do elemento químico na amostra de interesse. Dessa forma, é adicionado concentrações conhecidas do mesmo elemento à amostra para a determinação da concentração inicial daquele elemento.

Algumas amostras cuja presença de Ba, Br e Zr foram identificadas não continham quantidades suficientes de material para realizar as adições sucessivas. Nesse caso, a quantificação foi realizada somente por meio das curvas de calibração padronizadas.

O procedimento para a construção das curvas foi o mesmo com a diferença de que as amostras utilizadas não continham os elementos químicos de interesse. Desse modo, foram adicionadas concentrações conhecidas desses elementos em uma amostra inerte que permitiu a construção de uma curva de calibração padronizada para cada um desses elementos. As concentrações adicionadas para cada elemento estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 8 - Concentração de elementos químicos em amostras de bases faciais

(continua)

Amostra	Concentração em µg/g									
	Cr	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Zr	Cd	Ba
A1C	ND	7,7 ± 2,8	56,6 ± 5,3	32,8 ± 5,7	ND	ND	6,8 ± 3,4	76 ± 18	96 ± 56	ND
A1E	ALD	1,6 ± 1,9	26,9 ± 4,1	ALD	ND	ND	2,23 ± 0,83	ND	87 ± 39	ND
A2C	ALD	ALD	16,7 ± 1,8	ALD	ND	ND	ND	78 ± 18	106 ± 35	ND
A2E	3,41 ± 0,54	4,8 ± 1,4	29,4 ± 4,2	11,1 ± 4,7	ND	ND	ND	78 ± 18	274 ± 51	ND
A3C	ALD	9,6 ± 1,9	13,0 ± 3,7	ALD	ND	ND	ND	72 ± 18	ND	ND
A3E	ND	2,1 ± 1,8	14,3 ± 3,7	ALD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
A4C	ALD	2,4 ± 1,7	10,8 ± 3,6	ALD	68 ± 10	ND	ND	59 ± 18	19 ± 30	ND
A4E	25,0 ± 4,2	ALD	39,9 ± 4,6	ALD	81 ± 12	ND	5,5 ± 3,4	74 ± 18	ND	ND
A5C	ALD	ALD	ALD	ALD	ND	ND	ND	74 ± 18	9 ± 22	ND
A5E	ND	9,0 ± 2,2	39,3 ± 4,6	255 ± 21	ND	ND	ND	ND	ND	ND
A6C	ALD	0,3 ± 1,8	24,8 ± 3,9	24,7 ± 5,0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
A6E	ALD	ALD	18,4 ± 3,8	11,7 ± 4,6	ND	ND	1,4 ± 3,3	56 ± 18	ND	ND
A7C	ND	4,4 ± 1,9	22,8 ± 4,0	31,8 ± 5,3	ND	ND	4,3 ± 3,3	ND	ND	ND
A7E	ALD	ALD	20,1 ± 3,9	11,1 ± 4,6	ND	ND	1,6 ± 3,3	52 ± 17	142 ± 40	ND
A8C	ALD	0,4 ± 1,7	13,5 ± 3,6	ALD	88 ± 12	ND	4,6 ± 3,3	69 ± 18	135 ± 32	ND
A8E	ALD	5,3 ± 1,9	21,8 ± 3,9	1,2 ± 4,4	128 ± 17	ALD	6,7 ± 3,3	124 ± 20	90 ± 37	ND
A9C	ALD	ALD	11,4 ± 3,6	ALD	ND	ND	1,2 ± 3,2	79 ± 18	ND	ND
A9E	ND	5,1 ± 1,9	18,4 ± 3,9	ALD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
A10C	ALD	7,5 ± 2,0	28,5 ± 4,1	5,9 ± 4,5	ND	ND	3,9 ± 3,3	93 ± 19	ND	ND
A11C	ALD	12,7 ± 2,3	39,4 ± 4,6	10,4 ± 4,8	ND	ND	ND	101 ± 19	ND	ND
A11E	11,2 ± 3,7	5,8 ± 2,0	31,7 ± 4,3	1,6 ± 4,5	ND	ND	ND	ND	72 ± 44	ND
A12C	ALD	2,1 ± 1,6	2,8 ± 3,5	23,5 ± 4,8	ND	ND	ND	285 ± 31	42 ± 28	ND
A13C	ALD	5,7 ± 1,8	15,6 ± 3,7	ALD	ND	ND	4,8 ± 3,3	68 ± 18	63 ± 33	ND
A14C	ALD	5,8 ± 1,8	14,1 ± 3,7	723 ± 57	ND	ND	ND	91 ± 19	ND	ND
A15C	ND	1,0 ± 1,7	2,9 ± 3,5	ALD	143 ± 18	ND	4,8 ± 3,3	60 ± 18	23 ± 27	ND
A15E	ALD	1,6 ± 1,7	5,8 ± 3,6	ALD	132 ± 17	ND	ND	54 ± 17	19 ± 28	ND

Tabela 8 - Concentração de elementos químicos em amostras de bases faciais**(conclusão)**

Amostra	Concentração em µg/g									
	Cr	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Zr	Cd	Ba
A16E	7,0 ± 4,2	ALD	ALD	17,6 ± 5,1	ND	ND	ND	589 ± 57	114 ± 61	ND
A17C	ND	2,8 ± 1,9	40,4 ± 4,4	74,8 ± 7,7	ND	5,3 ± 4,1	22,1 ± 3,7	392 ± 40	ND	14292 ± 730
A17E	ND	2,8 ± 1,9	63,2 ± 5,6	74,5 ± 7,7	ND	ND	18,9 ± 3,7	280 ± 31	ND	30867 ± 1500
A18C	ND	1,1 ± 1,8	13,2 ± 3,7	ALD	78 ± 11	ND	6,7 ± 3,3	123 ± 20	199 ± 38	ND
A19E	ALD	1,6 ± 1,9	17,8 ± 3,9	ALD	ND	ND	1,5 ± 3,3	ND	38 ± 38	ND
A20C	ALD	5,3 ± 1,9	24,7 ± 4,0	0,2 ± 4,5	ND	ND	2,8 ± 3,3	107 ± 19	ND	ND
A21C	17,6 ± 3,8	12,0 ± 2,4	50,0 ± 4,9	23,8 ± 5,2	ND	2,36 ± 0,69	ND	ND	198 ± 69	ND
A22C	ALD	4,6 ± 2,0	34,7 ± 4,3	3,7 ± 4,6	ND	ND	5,4 ± 3,3	68 ± 18	ND	ND
A23C	2,5 ± 3,1	12,4 ± 2,3	37,3 ± 4,5	45,1 ± 6,1	ND	ND	3,2 ± 3,4	102 ± 19	ND	ND
A24C	ALD	11,0 ± 2,4	56,6 ± 5,2	24,2 ± 5,3	ND	ND	7,1 ± 3,4	91 ± 19	ND	ALD
A25C	ND	30,3 ± 2,5	ALD	6857 ± 540	ND	ND	ND	52 ± 17	ND	ND
A26C	ND	12,1 ± 1,7	ALD	694 ± 44	ND	ALD	ND	ND	39 ± 37	ND
A27C	ND	ALD	ALD	6,6 ± 2,8	ND	ND	ND	60 ± 17	ND	ND
A28C	15,8 ± 4,1	12,3 ± 2,6	73,2 ± 6,1	54,0 ± 6,9	ND	ND	9,5 ± 3,5	ND	ND	ND
A29C	ND	12,7 ± 2,8	90,5 ± 6,9	42,8 ± 6,4	ND	ND	13,1 ± 3,6	64 ± 18	131 ± 69	ND
A30C	ND	9,9 ± 2,4	59,6 ± 5,3	13,5 ± 4,9	ND	ND	7,6 ± 3,4	60 ± 18	70 ± 54	ND
A31C	5,6 ± 3,3	6,8 ± 2,1	43,0 ± 4,6	107 ± 10	ND	ND	ND	140 ± 21	ND	ND
A32C	ALD	13,3 ± 2,2	38,0 ± 4,4	89,7 ± 8,7	ND	ND	3,5 ± 3,3	127 ± 20	ND	ND
A33C	ALD	4,7 ± 2,0	36,8 ± 4,4	3,0 ± 4,5	ND	ND	3,8 ± 3,3	64 ± 18	28 ± 46	ND
A34C	ALD	11,24 ± 2,4	47,7 ± 5,0	9,2 ± 4,8	ND	ND	ND	88 ± 19	78 ± 46	ND
A35C	9,0 ± 4,5	19,8 ± 3,2	94,7 ± 7,4	69,1 ± 8,2	ND	ND	14,8 ± 3,7	ND	ND	ND
A36C	ND	130 ± 10	108,7 ± 8,4	33287 ± 2700	ND	ND	ND	66 ± 18	173 ± 93	ND
A36E	ND	77,7 ± 5,8	40,2 ± 4,6	21877 ± 1700	ND	ND	ND	ND	277 ± 51	ND
A37C	ND	13,8 ± 3,2	142,0 ± 9,9	88,6 ± 9,7	ND	ND	20,2 ± 3,9	96 ± 19	ND	ND
A38C	ALD	9,5 ± 2,4	58,9 ± 5,4	29,0 ± 5,5	ND	ND	6,7 ± 3,5	101 ± 19	ND	ND

ALD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO. ND: NÃO DETECTADO

Fonte: Autoria própria (2024)

As amostras foram categorizadas pela letra A seguida de um número que identifica o produto/marca analisado. As letras C (claro) e E (escuro) classificam os tons das bases. Desse modo, as amostras da mesma marca que possuem as designações C e E foram analisadas em tons claros e escuros.

A análise das amostras em tons escuros permitiu verificar um aumento significativo na intensidade dos picos de Fe, ao passo que amostras em tons claros apresentaram maior intensidade nos picos de Ti. Esse resultado era esperado, visto que os corantes amarelo, vermelho e preto são provenientes de óxidos de ferro, ao passo que o TiO_2 é utilizado para promover cor branca opaca aos cosméticos.

Ademais, não se observou padrão nas concentrações dos elementos analisados em amostras em diferentes tons. Era esperado que a concentração de Zr fosse maior em amostras em tons claros, uma vez que este elemento é frequentemente utilizado para estabilizar os pigmentos provenientes do Ti. Todavia, esta relação não foi observada. Esse resultado pode ser um indicativo de que a presença de Zr nas amostras configure traços de contaminação.

Conforme a RDC n° 529 da ANVISA explicitada no Quadro 2 (Seção 2.3.3), os elementos Cr, Ni, Br, Cd, e compostos de Sr são proibidos em produtos cosméticos em qualquer concentração. Estes elementos foram encontrados em quantidades que variam de dezenas a centenas de partes por milhão. Destes elementos, destacam-se as concentrações de Br, Cd e Ni nas amostras A15C ($143 \pm 18 \mu\text{g/g}$), A36E ($277 \pm 51 \mu\text{g/g}$) e A36C ($130 \pm 10 \mu\text{g/g}$), respectivamente.

Em relação aos elementos restritivos, foram encontradas concentrações acima dos limites estabelecidos pela ANVISA para metais pesados² de $100 \mu\text{g/g}$ e para o elemento Ba de $500 \mu\text{g/g}$. Para o Zr a maior concentração obtida foi de, aproximadamente, seis vezes acima do limite ($589 \pm 57 \mu\text{g/g}$), ao passo que o Ba foi obtido cerca de 60 vezes acima do limite ($30867 \pm 1500 \mu\text{g/g}$).

Entretanto, vale ressaltar que, conforme a RDC n° 628 da ANVISA, lacs insolúveis, sais e pigmentos de Ba, Zr e Sr são permitidos desde que comprovada a insolubilidade. Visto que as análises deste trabalho não configuram testes adequados para verificar a insolubilidade desses elementos, não foi possível inferir essas características dos compostos e, portanto, as concentrações obtidas nesse trabalho podem estar alinhadas com os padrões da ANVISA.

² Embora este não seja um termo bem definido, para fins de análise dos dados foi considerado a classificação química dos elementos metálicos com base na tabela periódica (DUFFUS, 2002)

Para o elemento Cu, apenas duas amostras, A36C e A37C, apresentaram valores de concentração acima do limite, sendo $108,7 \pm 8,4 \mu\text{g/g}$ e $142,0 \pm 9,9 \mu\text{g/g}$, respectivamente. O Zn, por sua vez, apresentou valores de concentração altos em relação ao limite estabelecido, sendo o maior deles de $33287 \pm 2700 \mu\text{g/g}$ na amostra A36C, cerca de 330 vezes acima do limite.

Todavia, salienta-se que o Zn é um elemento comumente utilizado em cosméticos para efeitos de prevenção aos danos causados pela radiação solar. De acordo com a RDC n° 600 da ANVISA, o ZnO é permitido com máxima concentração de 25% e, portanto, os resultados obtidos não ultrapassaram o valor estabelecido por esta resolução.

O Rb foi observado em quatro amostras em baixas concentrações, sendo $5,3 \pm 4,1 \mu\text{g/g}$ na amostra A17C e $2,36 \pm 0,69 \mu\text{g/g}$ na amostra A21C. Nas amostras A8E e A26C, a concentração estava abaixo do limite de detecção³. Esse resultado pode indicar uma contaminação do produto pelo ambiente, visto que a amostra A17E, versão escura da amostra A17C, não apresentou nenhum traço de Rb.

Foi detectado As em uma amostra. Entretanto, não foi possível quantificar esse elemento. Ao obter a equação de ajuste para a curva de calibração do As e, consequentemente, o limite de detecção por extrapolação, a intensidade do pico de As na amostra de interesse ficou abaixo do limite de detecção. Portanto, não foi possível determinar se este está em desacordo com os limites propostos pela ANVISA.

A amostra A5C apresentou pico de espalhamento Compton muito elevado. Dessa forma, ao dividir a intensidade dos picos de interesse pelo espalhamento, a concentração para quase todos os elementos ficou abaixo do limite de detecção. O teste com essa amostra foi repetido 2 vezes e, em todos eles, o resultado foi o mesmo. Isso pode ser um indicativo de problema na fórmula do produto que acabou resultando no aumento do pico de espalhamento, uma vez que a amostra A5E não apresentou esse resultado. Portanto, os valores de concentração para os elementos nessa amostra podem estar subestimados.

Ademais, foi conduzida uma análise comparando os preços das amostras com as concentrações obtidas neste trabalho. O resultado dessa análise não apontou nenhuma relação entre a presença e concentração de elementos traço e o preço das

³ Obtido por extrapolação conforme descrito na seção 2.2.4.2

amostras. Desta forma, não é possível inferir que amostras de menor ou maior preço de venda possuam maiores concentrações de elementos potencialmente nocivos.

4.2.1 Comparação dos resultados com a literatura

Os resultados encontrados neste estudo foram comparados com quatro artigos presentes na análise bibliométrica (seção 2.3.4) desenvolvida nesta dissertação. Optou-se por selecionar as publicações mais recentes das quais as técnicas de quantificação foram distintas. As concentrações obtidas para os elementos analisados estão dispostas na Tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações máximas em µg/g dos elementos encontrados em bases faciais: neste estudo com outros estudos.

Elemento	Este estudo*	Saah et al. (2022)*	Abdel-Ghany e Ragab (2016)*	Đogo-Mračević et al. (2023) [†]	Shomar e Rashkeev (2021) [‡]
Cr	25,0 ± 4,2	83,7	153 ± 72	-	6741 ± 1261
Ni	130 ± 10	-	318 ± 145	2,15 ± 0,14	-
Cu	142,0 ± 9,9	-	1001 ± 722	-	8124 ± 2149
Zn	33287 ± 2736	7,17x10 ⁴	673 ± 433	-	8909 ± 2102
Br	143 ± 18	-	-	-	-
Rb	5,3 ± 4,1	-	25 ± 13	-	-
Sr	22,1 ± 3,7	-	27 ± 12	-	-
Zr	589 ± 57	-	25 ± 18	-	-
Cd	277 ± 51	-	-	1,11 ± 0,14	25 ± 4
Ba	30867 ± 1486	-	-	-	32 ± 11

* XRF, [†] AAS, [‡] ICP-MS

Fonte: Autoria própria (2024)

É possível notar que as concentrações obtidas neste estudo são comparáveis com as encontradas por outros autores. Com exceção do trabalho de Đogo-Mračević et al. (2023), o qual os valores ficaram muito abaixo dos obtidos neste e nos demais estudos desenvolvidos com outras técnicas de quantificação.

Os elementos Cr, Ni, Cu, Rb e Sr apresentaram resultados estatisticamente iguais aos obtidos por Abdel-Ghany e Ragab (2016), com 95,4% ($2\sigma_d$) do limite de confiança.

As divergências nos valores de concentração podem estar relacionadas ao tipo de produto analisado, seja com relação à textura do cosmético, a matéria prima

utilizada na produção ou a marca. É esperado que diferentes produtos, em especial, desenvolvidos em regiões distintas apresente, também, contaminações diferentes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram determinadas as concentrações de elementos traço em amostras de bases faciais fluidas adquiridas em lojas de cosméticos e perfumaria nas cidades de Curitiba e São Paulo.

A técnica de fluorescência de raios X foi empregada para a realização das análises que consistiu de duas etapas distintas. A primeira etapa identificar os elementos químicos presentes nas amostras. A partir disso, a determinação da concentração de parte dos elementos encontrados foi realizada por meio de três métodos, são eles adição de padrão, curva de calibração e padronização por raios X espalhados.

A análise das concentrações dos elementos permitiu verificar a presença em concentrações consideráveis de elementos nocivos à saúde, como o Ni e o Cd. Embora em grande parte das amostras as concentrações de Ni estejam abaixo de 10 $\mu\text{g/g}$, duas amostras registraram concentrações de $77,7 \pm 5,8$ e 130 ± 10 partes por milhão. O Cd, por sua vez, apresentou concentrações acima de 100 $\mu\text{g/g}$ em 6 das 24 amostras no qual este elemento foi identificado, sendo a maior concentração encontrada cerca de $277 \pm 51 \mu\text{g/g}$.

Esses resultados estão em discordâncias com as regulamentações dispostas pela ANVISA, uma vez que tanto o Ni quanto o Cd são elementos proibidos na composição dos cosméticos independentemente da concentração.

Além disso, foram encontradas altas concentrações de Ba em duas amostras analisadas. Esses valores ultrapassam 14 mil $\mu\text{g/g}$, sendo o valor máximo permitido pela ANVISA para esse elemento de 500 $\mu\text{g/g}$.

Embora existam ressalvas nas regulamentações estabelecidas pela agência reguladora nacional, todos os elementos quantificados apresentaram concentrações acima dos limites propostos pela ANVISA em ao menos uma amostra, com exceção do Rb. Além dos elementos cujas concentrações são restritivas, foram encontrados elementos proibidos pela ANVISA na composição dos cosméticos, são eles o Cr, Ni, Br, Cd, e Sr.

Esta pesquisa contribui para a ampliação do conhecimento acerca da presença de elementos potencialmente nocivos à saúde. Além de apresentar dados de concentração desses elementos em bases faciais do tipo fluidas, os quais são bastante escassos. Apesar de serem conduzidas pesquisas envolvendo bases faciais,

em geral, estas são analisadas na forma de pós compactos, cuja formulação e processo de fabricação são distintos das bases fluidas. Ademais, os resultados desta pesquisa apontam discordâncias dos produtos comercializados no país com as resoluções proposta pela ANVISA

A análise das amostras foi realizada com as bases faciais *in natura* ainda em seu estado fluido. A não secagem do produto em estufa pode ter contribuído para um background maior que, por sua vez, pode ter contribuído para a não identificação de possíveis elementos. Essa pode ser uma justificativa para esta pesquisa não ter encontrado chumbo em nenhuma das amostras, visto que este elemento foi identificado em 12 dos 13 trabalhos da análise bibliométrica.

Durante os processos de quantificação das amostras pelo método de adição de padrão, notou-se que a partir de uma quantidade de solução adicionada à amostra, aproximadamente 80 μL , a resposta fluorescente deixava de ser linear. Este fato pode ser consequência de a quantidade de solução adicionada alterar a matriz da amostra de uma forma que apenas a correção da diluição não é suficiente para corrigir os efeitos ocasionados na matriz.

Em contrapartida, ao adicionar concentrações abaixo de 10 $\mu\text{g/g}$ a resposta fluorescente era similar a resposta da amostra original, sem analito adicionado. Por esse motivo, a faixa de concentração nas amostras quantificadas por esse método, variou de algumas dezenas à centena de partes por milhão.

Por fim, recomenda-se ampliar o estudo desenvolvido neste trabalho para maquiagens e cosméticos no geral, analisando não somente bases faciais em outras texturas, mas também outros produtos de beleza e cuidado pessoal utilizados frequentemente na rotina dos brasileiros.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-GHANY, H. A.; RAGAB, F. Studies of radioactive contaminations and heavy metal contents in cosmetics. **International Journal of Low Radiation**, v. 10, n. 3, p. 181-197, 2016.
- AFRIDI et al. Effect of Lead on the Skin and Health of Female Dermatitis Patients through Cosmetics. **Journal of Ayub Medical College Abbottabad-Pakistan**, v. 35, n. 1, 2023.
- AFRIDI et al. Cadmium Concentration in Different Brands of Cosmetic and their Effect on the Skin of Female Dermatitis Cosmetic Users. **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, v. 44, n. 5, 2022.
- AKHTAR et al. Human exposure to toxic elements through facial cosmetic products: Dermal risk assessment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 131, p. 105145, 2022.
- ALOTIBY, M. **Accurately determining the number of Auger electrons per nuclear decay for medical isotopes**. 2019. 154 p. Tese (Doctor of Philosophy) - Australian National University, 2019.
- ARSHAD et al. Evaluation of heavy metals in cosmetic products and their health risk assessment. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 28, n. 7, p. 779–790, 2020.
- BAMBYNEK, W. et al. X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities. **Rev. Mod. Phys**, v. 44, n. 4, p. 716, 1972.
- BERTIN, E. P. **Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis**. New York: Springer, 1975. 1080 p.
- BERTIN, E. P. **Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis**. 2 ed. Illinois: Springer Science & Business Media, 1978. 494 p.
- BOROWSKA, S.; BRZÓSKA, M. M. Metals in cosmetics: implications for human health. **Journal of applied toxicology : JAT**, v. 35, n. 6, p. 551–572, jun. 2015.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). RDC nº 628, de 4 de agosto de 2021 dispõe sobre a lista de **substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**, 2021a.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 529, de 4 de Agosto de 2021 dispõe sobre a lista de **substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**, 2021b.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 752, de 19 de setembro de 2022 dispõe sobre **a definição, a classificação, os requisitos técnicos para rotulagem e embalagem, os parâmetros para controle microbiológico, bem como os requisitos técnicos e procedimentos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**, 2022a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC N° 600, de 9 de fevereiro de 2022 **dispõe sobre a lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes**, 2022b.

BROUWER, P. **THEORY OF XRF: Getting Acquainted with the principles**. 3 ed. The Netherlands: PANalytical B.V., 2010.

CAPELLI et al. Determination of arsenic, cadmium, cobalt, chromium, nickel, and lead in cosmetic face-powders: optimization of extraction and validation. **Analytical Letters**, v. 47, n. 7, p. 1201-1209, 2014.

CESAREO, R. X-ray physics: Interaction with matter, production, detection. **Revista Del Nuevo Cimento**, p. 231, 2000.

CHEN et al. Skin damage induced by zinc oxide nanoparticles combined with UVB is mediated by activating cell pyroptosis via the NLRP3 inflammasome–autophagy–exosomal pathway. **Particle and fibre toxicology**, v. 19, p. 1-22, 2022.

COMPTON, A. H. X-rays as a Branch of Optics. **The Nobel Prize**. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/compton-lecture.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2023.

COSTER, D.; KRONIG, R. D. L. New type of auger effect and its influence on the x-ray spectrum. **Physica**, v. 2, n. 1–22, p. 13–24, 1935.

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

ĐOGO-MRAČEVIĆ et al. Toxic elements determination in selected cosmetic products: **Health risk assessment**, v. 195, n. 1059, 2023.

DOMINGO, I.; CHIELI, A. Characterizing the pigments and paints of prehistoric artists. **Archaeological and Anthropological Sciences**, 2021.

DUFFUS, J. H. IUPAC Technical Report. “**HEAVY METALS**”— **A MEANINGLESS TERM?**, Pure and Applied Chemistry, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.

ELDRIDGE, L. **Face Paint: The Story of Makeup**. New York: Abrams Image, 2015.

EUROMONITOR INTERNATIONAL. **Voice of the Consumer: Beauty Survey 2022 Key Highlights**. 2022.

EUROMONITOR INTERNATIONAL. **World Market for Beauty and Personal Care**. 2023.

GARMAY et al. Total reflection X-ray fluorescence analysis of highly mineralized water samples using relative intensities and scattered radiation. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 152, p. 74–83, 2019.

GÁZQUEZ et al. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. **Materials Sciences and Applications**, v. 2014, p. 441–458, 2014.

GRIFFITHS, D. J. **Mecânica Quântica**. 2 ed. Londres: Pearson Universidades, 2011.

GUICHARD, S.; ROULIER, V. Facial Foundation. In: DRAELOS, Z. (Ed.). **Cosmetic Dermatology: Products and Procedures**. 2 ed. Durham, North Carolina: John Wiley & Sons, Ltd, 2016. cap. 20, p. 177-185.

HARDY et al. Egyptian Eye Cosmetics ("Kohls"): Past and Present. In: BRADLEY, D.; CREAGH, D. (Eds.). **Physical Techniques in the Study of Art, Archaeology and Cultural Heritage**. Elsevier, 2006. cap. 5, p. 173-203.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 7. ed. New York: W.H. Freeman, 2007. 828 p.

HODOROABA, V. D.; RACKWITZ, V. Gaining Improved Chemical Composition by Exploitation of Compton-to-Rayleigh Intensity Ratio in XRF Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 14, p. 6858–6864, 15 jul. 2014.

IWEGBUE et al. Concentrations and exposure risks of some metals in facial cosmetics in Nigeria. **Toxicology reports**, v. 3, p. 464-472, 2016.

JENKINS et al. IUPAC—nomenclature system for x-ray spectroscopy. **X-Ray Spectrometry**, v. 20, n. 3, p. 149–155, 1991.

JIN, H. S.; CHANG, B. S. Analysis of microstructural characteristics and components of red and yellow ink pigments used in permanent makeup. **Applied Microscopy**, v. 52, n. 1, p. 3, 2022.

JOHNSON, R. The Anthropological Study of Body Decoration as Art : Collective Representations and the Somatization of Affect. v. 7419, 2015.

KANIAS, G. Determination of trace elements in eyeshadow face powder and rouge make-up cosmetics by neutron activation analysis. **Journal of radioanalytical and nuclear chemistry**, v. 89, n. 2, p. 487-496, 1985.

LIM et al. Non-cancer, cancer, and dermal sensitization risk assessment of heavy metals in cosmetics. **Journal of toxicology and environmental health. Part A**, v. 81, n. 11, p. 432–452, 2018.

LODYGA-CHRUSCINSKA, E.; SYKULA, A. Hidden Metals in Several Brands of Lipstick and Face Powder Present on Polish Market. **Cosmetics**, v. 5, 2018.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Standard Reference Database**. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>>. Acesso em: 15 out. 2023.

NGO et al. Analysis of cosmetic mineral eyeshadows and foundations with a handheld X-ray fluorescence analyzer. In: **Environmental Chemistry**:

Undergraduate and Graduate Classroom, Laboratory, and Local Community Learning Experiences. American Chemical Society, 2018. p. 89-103.

NONOMURA, Y. Powders and Inorganic Materials. In: SAKAMOTO, K. et al. (Eds.). **Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications.** Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 223–229.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das Radiações.** 1 ed. Oficina de Textos, 2010.

OLIVEIRA, Ó. A. DE; FERNANDES, J. D. G. O modelo atômico atual e os números quânticos. In: **Arquitetura atômica e molecular.** Natal: EDUFRN - Editora da UFRN, 2006. p. 18.

PASHKOVA et al. Quantitative approaches to the determination of elements in lake sediments by total reflection X-ray fluorescence. **Microchemical Journal**, v. 143, p. 264–271, 2018.

PFAFF, G. Iron oxide pigments. **Physical Sciences Reviews**, v. 6, n. 10, p. 535–548, 2021.

RIESMEIER et al. Recipes of Ancient Egyptian kohls more diverse than previously thought. **Scientific Reports**, p. 1–11, 2022.

ROMÃO, L. P. C.; BEZERRA, D. DOS S.; PASSOS, E. A. **Química Analítica II.** São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, CESAD, 2008.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques.** 2. ed. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

SAAH, et al. Risk of Exposure to Trace Elements through the Application of Facial Makeup Powders. **Journal of Chemistry**, v. 2022, 2022.

SANI, A.; GAYA, M.; ABUBAKAR, F. Determination of some heavy metals in selected cosmetic products sold in kano metropolis, Nigeria. **Toxicology reports**, v. 3, p. 866-869, 2016.

SERUP et al. On the mechanism of painful burn sensation in tattoos on magnetic resonance imaging (MRI). Magnetic substances in tattoo inks used for permanent makeup (PMU) identified: Magnetite, goethite, and hematite. **Skin Research and Technology**, v. 29, n. 3, p. e13281, 2023.

SHOMAR, B.; RASHKEEV, S. N. A comprehensive risk assessment of toxic elements in international brands of face foundation powders. **Environmental research**, v. 192, p. 110274, jan. 2021.

SIEGBAHN, M. The X-ray spectra and the structure of the atoms. **The Nobel Prize.** Disponível em: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/siegbahn-lecture.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2023.

SLOLEY, R. W.; LUCAS, A. Ancient Egyptian Materials and Industries. **The Journal of Egyptian Archaeology**, v. 34, p. 125, 1948.

SOLEÉ et al. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 1, p. 63–68, 2007.

STRAMARI, A.; PRESCENDO, C. R. Clean beauty : artigo de revisão sobre a nova tendência em cosméticos Artigo de Revisão. **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v. 14, p. 1–5, 2022.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. **Regulation (EC) No 1223/2009 of 30 November 2009 on cosmetic products**. European Union, 2009.

TILLY JR, J. G. **Física radiológica**. Guanabara Koogan Ltda: Rio de Janeiro, v. 1, p. 141–197, 2010.

UNITED STATES - FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **21 CFR 73C**. Department of health and human services, 2023.

USMAN, Usman Lawal et al. Assessment of heavy metal in some commonly used cosmetic product and associated health risk in Nigeria: threat to public health. In: **Macromolecular Symposia**, p. 2100161, 2021.

VOGEL, A. I. **Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1989.

WATTS, I.; CHAZAN, M.; WILKINS, J. Early Evidence for Brilliant Ritualized Display : Specularite Use in the Northern Cape (South Africa) between ~ 500 and ~ 300 Ka. **Current Anthropology**, v. 57, n. 3, 2016.

WEKSLER, M.; PINHO, A. G. DE. X-Ray Spectra , L-Subshell Fluorescence and Coster-Kronig Yields in Bismuth and Neptunium *. **Revista Brasileira de Física**, v. 3, n.2, p. 291–309, 1973.

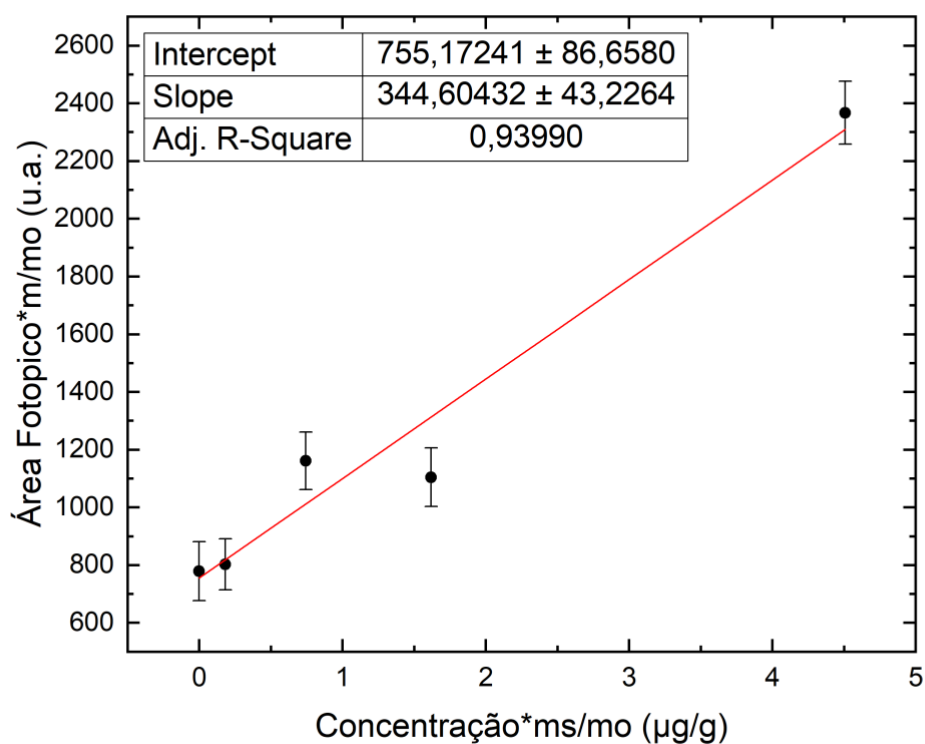
WOLF et al. The Use of Ochre and Painting During the Upper Paleolithic of the Swabian Jura in the Context of the Development of Ochre Use in Africa and Europe. **Open Archaeology**, v. 4, p. 185–205, 2018.

YAP, C. T.; AYALA, R. E.; WOBRAUSCHEK, P. Quantitative trace element determination in thin samples by total reflection x-ray fluorescence using the scattered radiation method. **X-Ray Spectrometry**, v. 17, n. 5, p. 171–174, 1988.

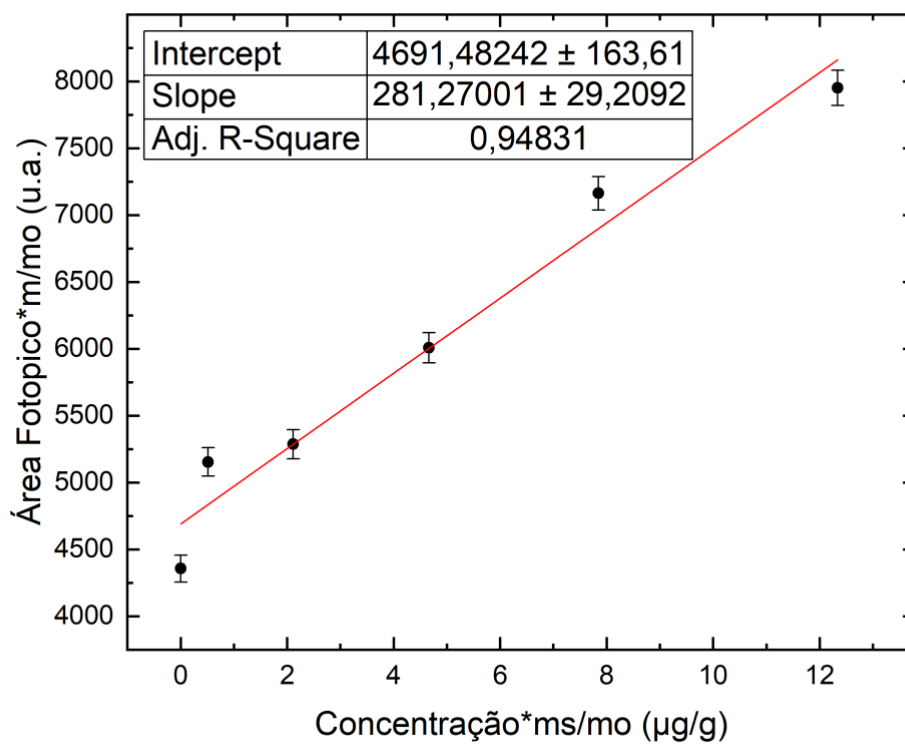
APÊNDICE A – GRÁFICOS ADIÇÃO DE PADRÃO

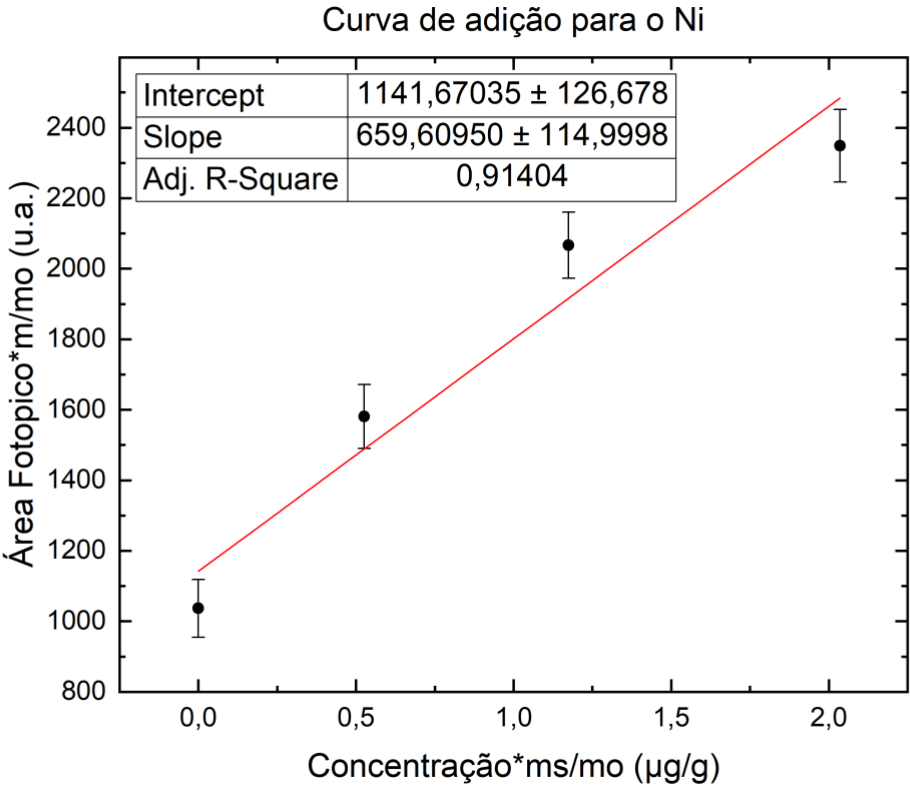
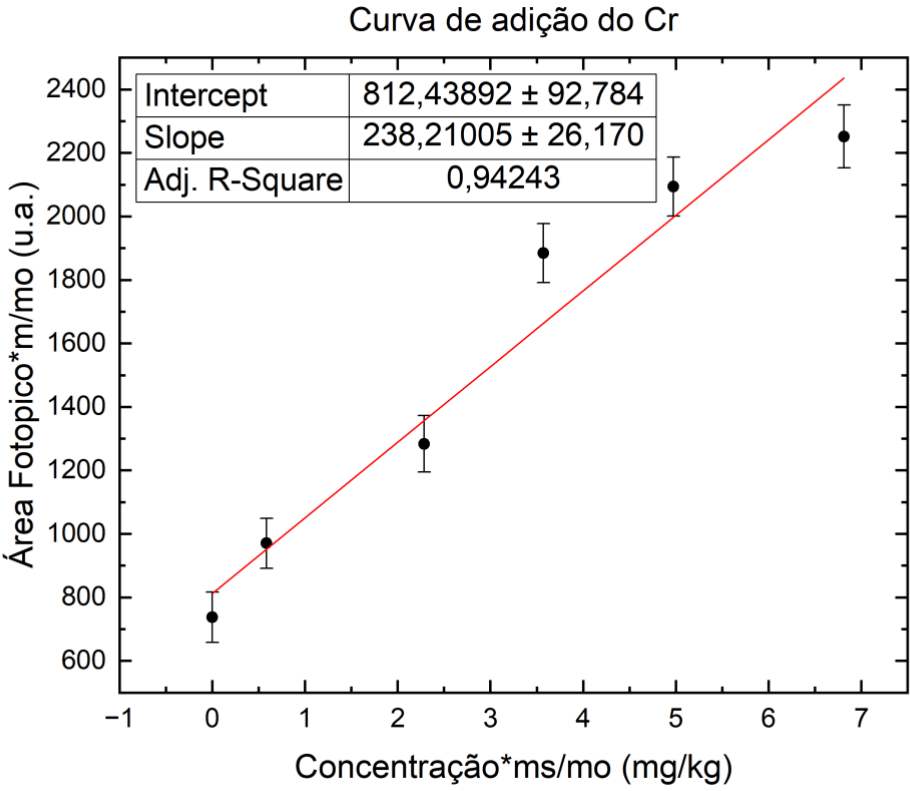
GRÁFICOS ADIÇÃO DE PADRÃO

Curva de adição para o Cd

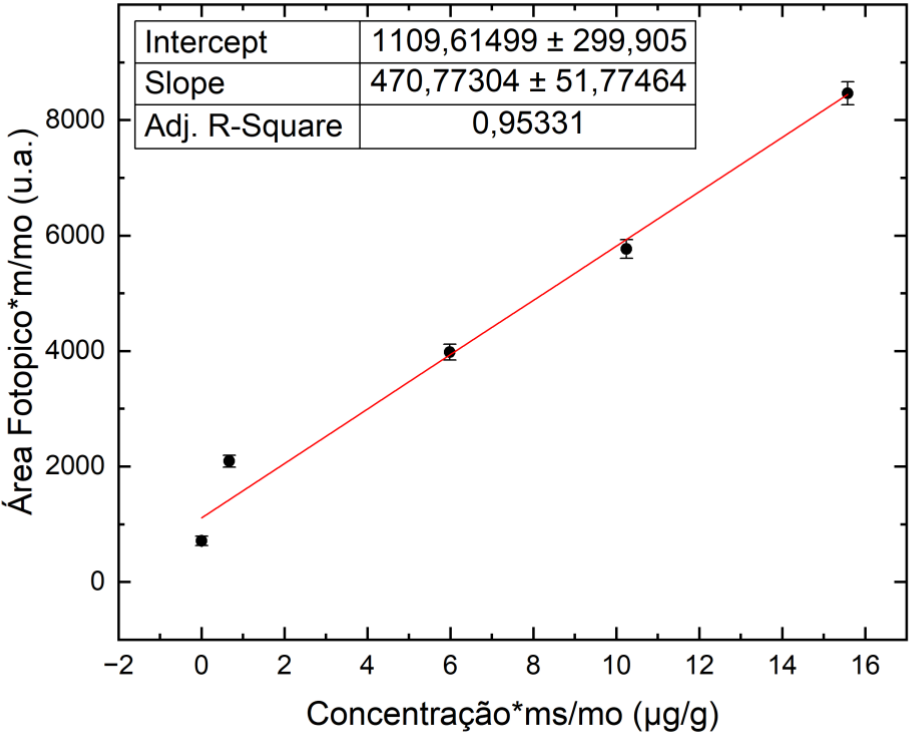


Curva de adição para o Cu

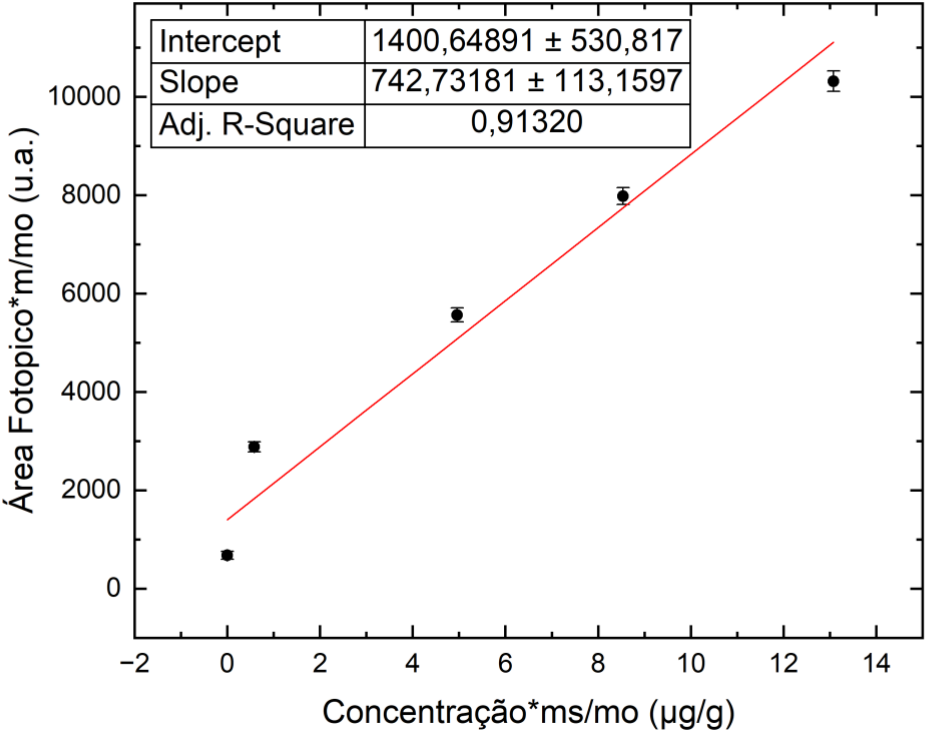


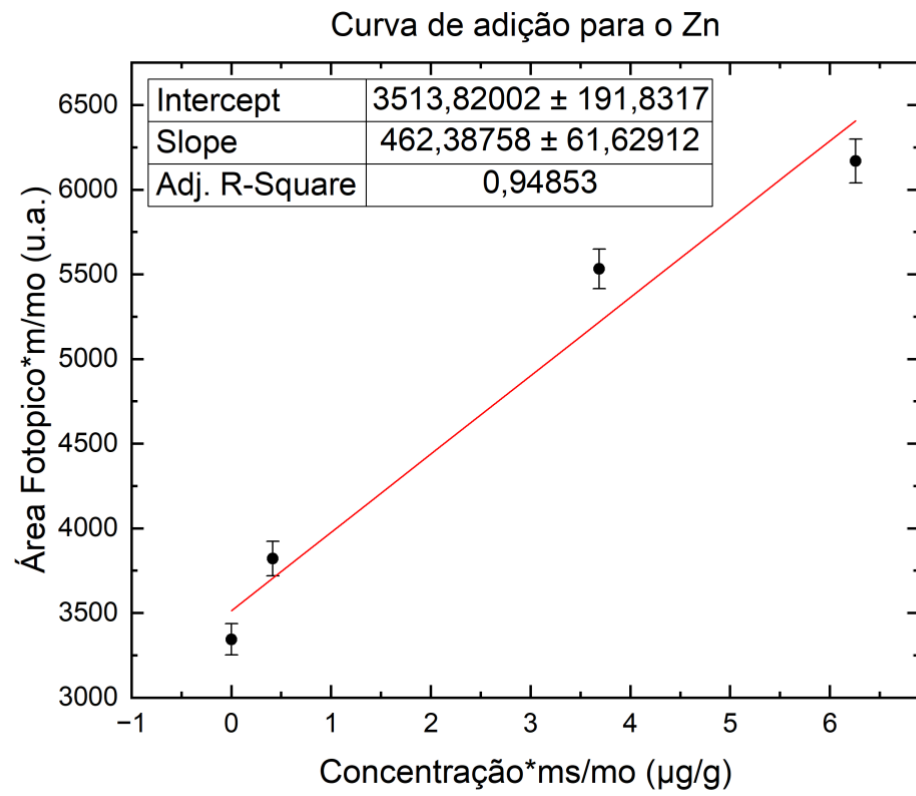


Curva de adião para o Rb



Curva de adião para o Sr

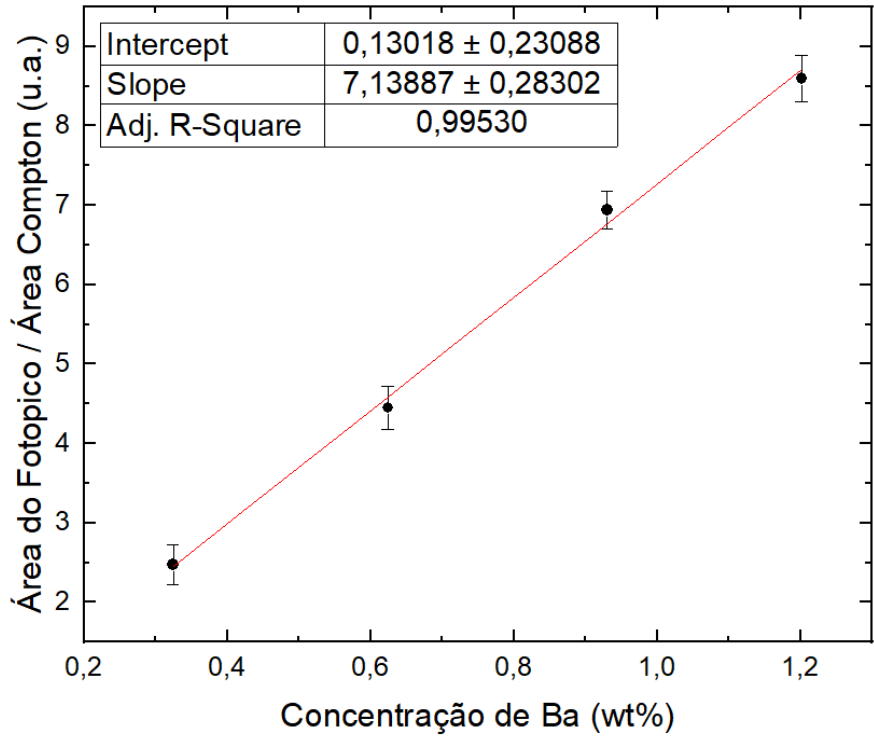




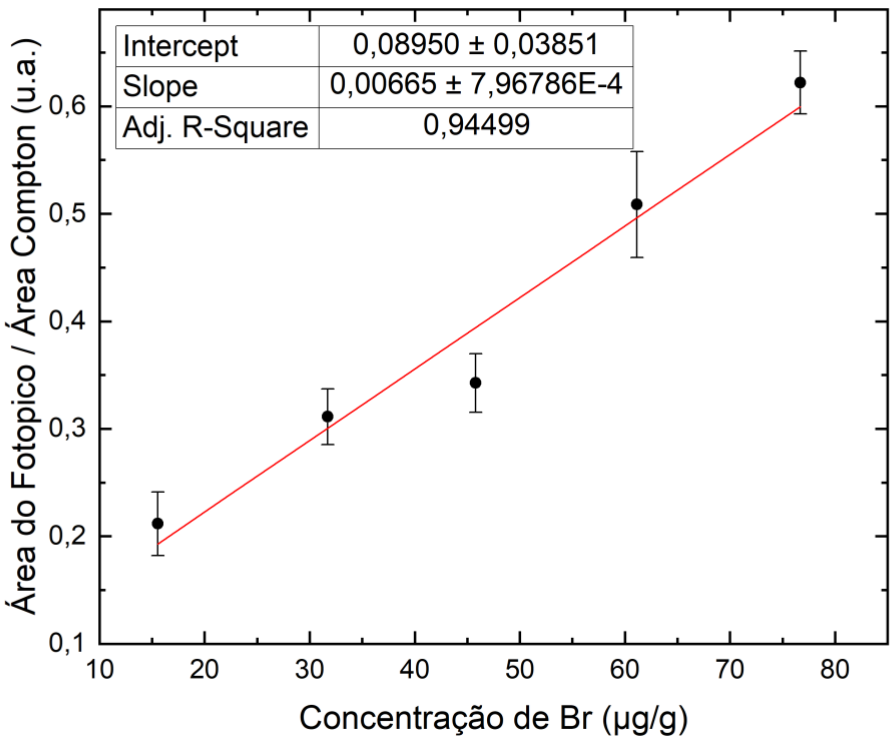
APÊNDICE B – GRÁFICOS CURVA DE CALIBRAÇÃO

GRÁFICOS CURVA DE CALIBRAÇÃO

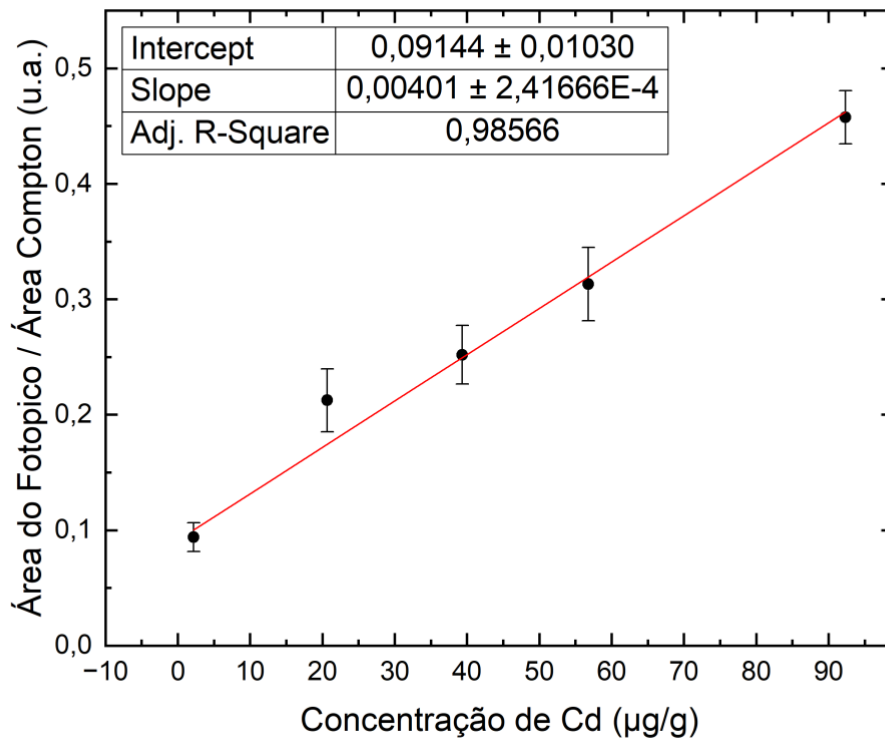
Curva de calibração padronizada para o Ba



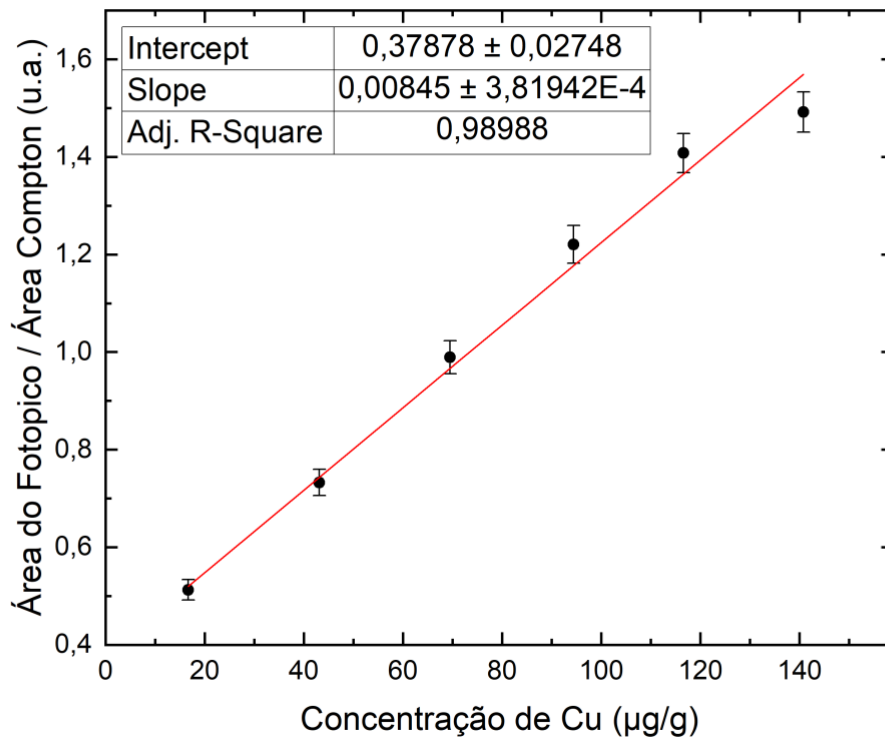
Curva de calibração padronizada para o Br

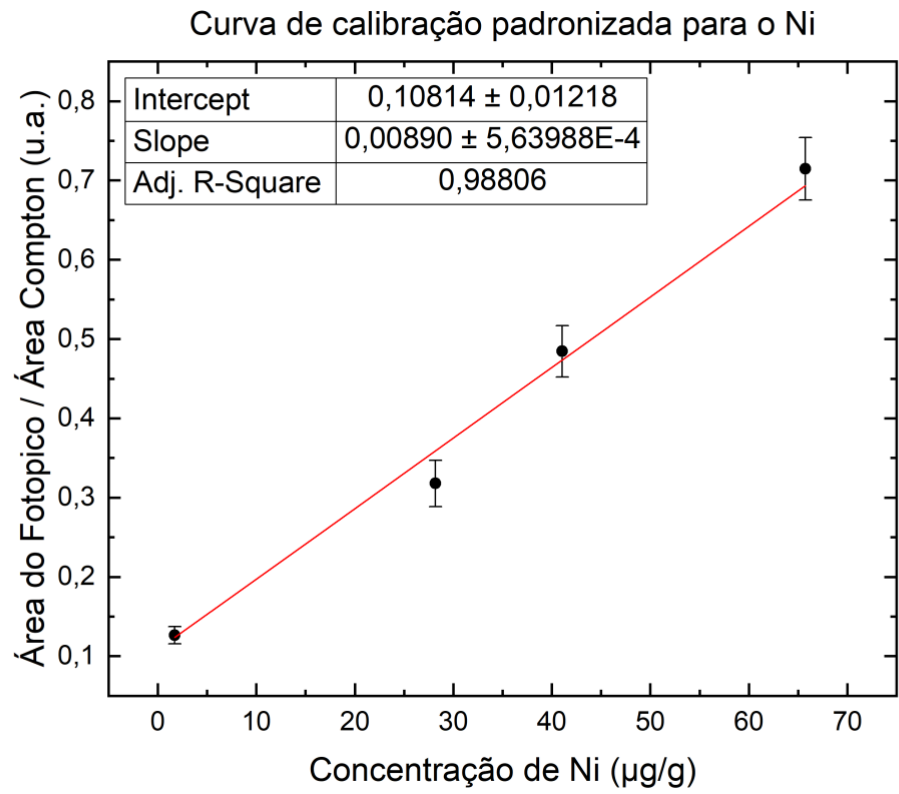
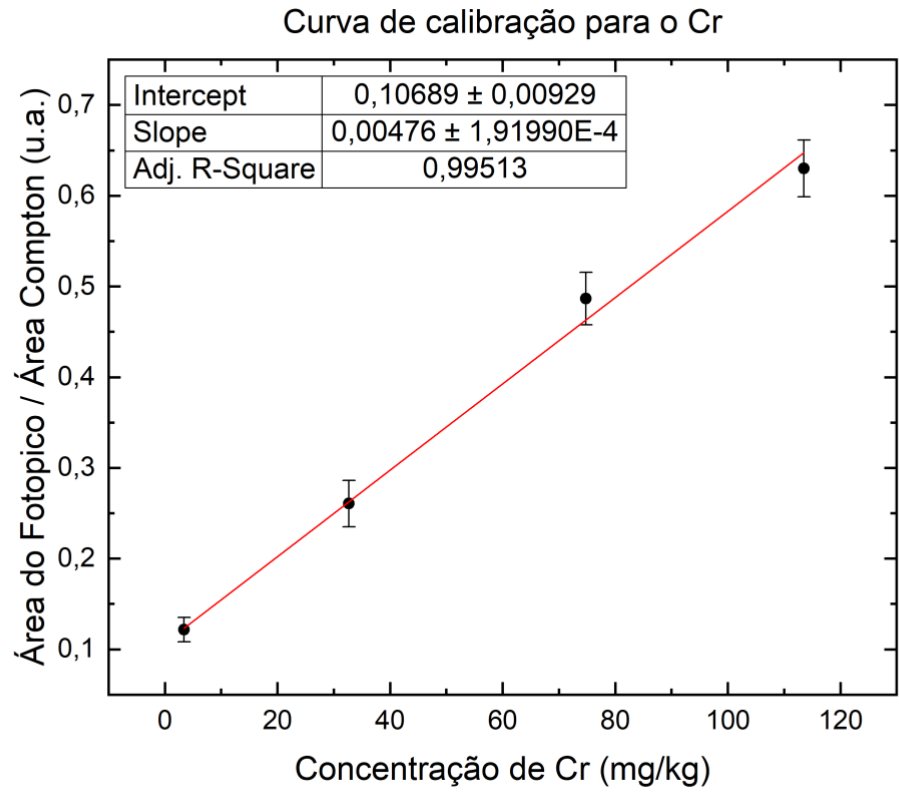


Curva de calibração padronizada para o Cd

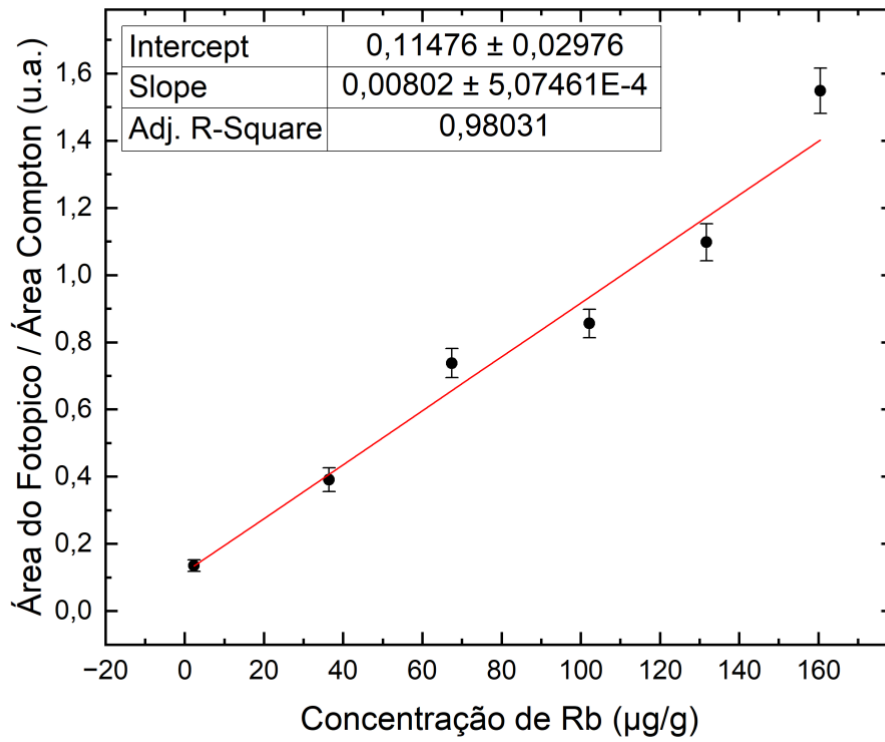


Curva de calibração padronizada para o Cu

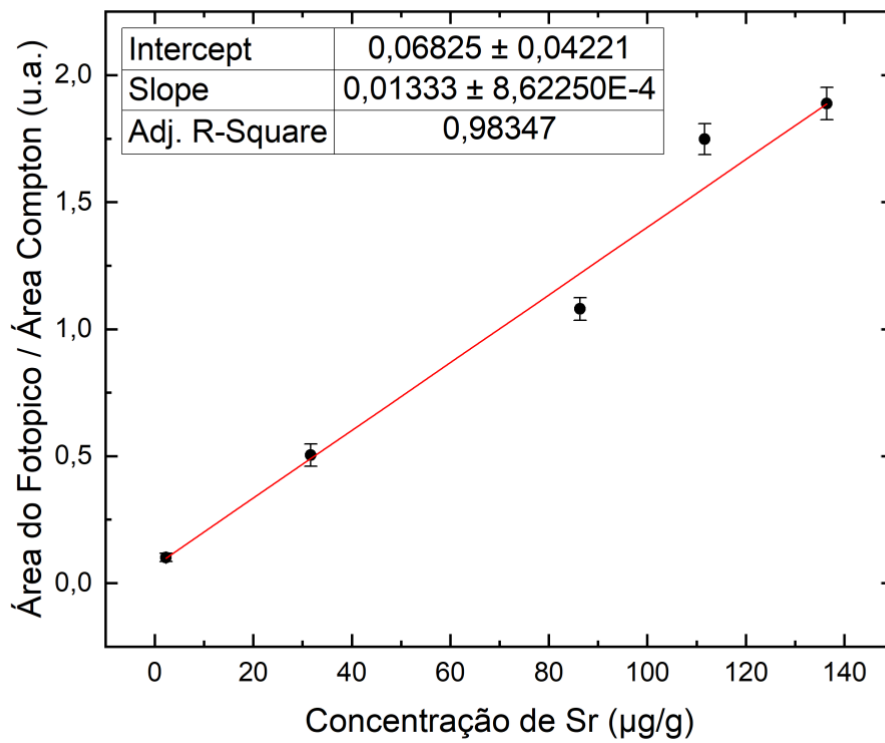




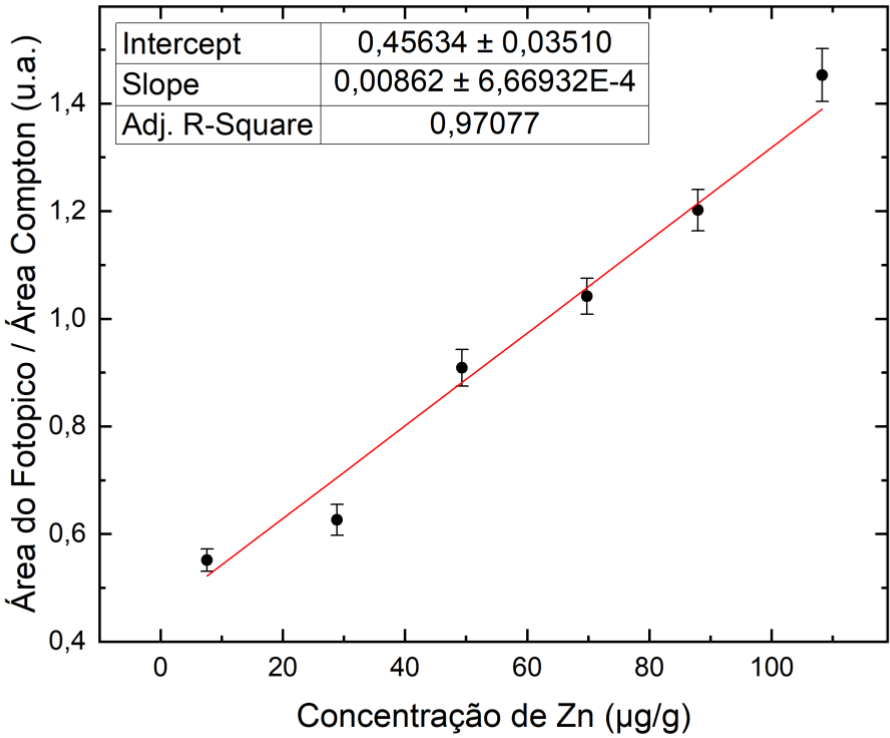
Curva de calibração padronizada para o Rb



Curva de calibração para o Sr



Curva de calibração padronizada para o Zn



Curva de calibração padronizada para o Zr

