



Pontifícia
Universidade
Católica do
Rio de Janeiro

Jessica Soares dos Santos Lira

**Determinação de elementos potencialmente
tóxicos em tintas de cabelo e avaliação de
risco à saúde**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre pelo programa
de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro Técnico
Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Tatiana Dillenburg Saint Pierre

Coorientadora: Dra. Laís Nascimento Viana

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2024



Jessica Soares dos Santos Lira

Determinação de elementos potencialmente tóxicos em tintas de cabelo e avaliação de risco à saúde

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Tatiana Dillenburg Saint Pierre
Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Dra. Laís Nascimento Viana
Coorientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Adriana Gioda
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Carlos German Massone
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Christiane Duyck
Departamento de Química – UFF

Rio de Janeiro, 08 de fevereiro de 2024.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e das orientadoras.

Jessica Soares dos Santos Lira

Graduou-se em Licenciatura em Química pela Universidade do Grande Rio (UNIGRANRIO). Atua na área de química há oito anos e possui experiência em: análises químicas e físico-químicas, gestão do controle de qualidade, espectrometria de massa e ICP-MS.

Ficha Catalográfica

Lira, Jessica Soares dos Santos

Determinação de elementos potencialmente tóxicos em tintas de cabelo e avaliação de risco à saúde / Jessica Soares dos Santos Lira; orientador: Tatiana Dillenburg Saint Pierre; coorientadora: Laís Nascimento Viana. – 2024.

115 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Tintas de cabelo. 3. ICP-MS. 4. Elementos potencialmente tóxicos. 5. Avaliação de risco à saúde. I. Saint Pierre, Tatiana Dillenburg. II. Viana, Laís Nascimento. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho ao meu marido
Rafael, meus filhos caninos, meus queridos
pais, Sandra e Luiz, e minha irmã Júlia.

Agradecimentos

A Deus, pela minha vida e resiliência ao longo do caminho.

Às minhas orientadoras, professora Tatiana Dillenburg Saint Pierre e Dra. Laís Nascimento Viana, pelos ensinamentos e paciência durante todo esse projeto.

Aos professores do Departamento de Química da PUC-Rio, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos professores participantes da banca examinadora, por aceitarem meu convite e pelas contribuições para este trabalho.

Aos meus amigos João Victor e Stephany que me ajudaram e me fizeram sorrir ao longo desses dois anos de mestrado.

Aos amigos do LABSPECTRO, Rafael, Verônica, Enrique e Adriana, por toda a ajuda ao longo do trabalho.

Agradeço imensamente ao meu marido Rafael, por ter me fortalecido, apoiado e nunca ter me deixado desistir.

Aos meus queridos pais, Sandra e Luiz, por tudo que fizeram para que eu pudesse alcançar as minhas metas.

Agradeço aos meus filhotes caninos, Frodo, Friday e Filipa, por sempre me alegrarem nos momentos mais difíceis.

Aos funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio.

À CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos.

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

Resumo

Lira, Jessica Soares dos Santos; Saint Pierre, Tatiana Dillenburg (orientadora); Viana, Laís Nascimento (coorientadora). **Determinação de elementos potencialmente tóxicos em tintas de cabelo e avaliação de risco à saúde.** Rio de Janeiro, 2024. 115f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Tinturas de cabelo, amplamente utilizadas em cosméticos, demandam atenção especial para garantir a ausência de substâncias prejudiciais à saúde. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabelece limites de impurezas, como 20 mg kg⁻¹ para Pb e 100 mg kg⁻¹ para a soma dos demais elementos potencialmente tóxicos. A fim de avaliar a ocorrência de elementos potencialmente tóxicos em tinturas comercializadas no Brasil, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi empregada neste estudo para determinar as concentrações de Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti e Zn em 26 amostras de tinturas de cabelo. A maioria das amostras apresentou baixas concentrações dos elementos estudados (< 1 mg kg⁻¹), exceto Pb em duas amostras (T01 e T09), tinturas à base de acetato de chumbo, que apresentaram concentrações de até 3.500 mg kg⁻¹, e Al com concentrações de até 480 mg kg⁻¹ para a amostra H01. Utilizando metodologia do *Scientific Committee on Consumer Safety* da União Europeia, foram avaliados os riscos à saúde associados à exposição prolongada a esses elementos. Alguns elementos demonstram margens de segurança (MS) maiores do que 100, indicando exposição segura de acordo com a *Environment Protection Agency* (EPA). No entanto, Al, Pb, Cr, Mn e Ni apresentaram valores de MS abaixo de 100, suscitando preocupações em relação ao uso prolongado de algumas tinturas comerciais por apresentarem um valor de MS considerado inseguro (MS < 100) pela EPA.

Palavras-chave

Tintas de cabelo; ICP-MS; elementos potencialmente tóxicos; Avaliação de Risco à Saúde

Abstract

Lira, Jessica Soares dos Santos; Saint Pierre, Tatiana Dillenburg (advisor); Viana, Laís Nascimento (co-advisor). **Determination of potentially toxic elements in hair dyes and health risk assessment.** Rio de Janeiro, 2024. 115p. Master dissertation – Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Hair dyes, widely used in cosmetics, require special attention to ensure the absence of harmful substances to health. The *Agência Nacional de Vigilância Sanitária* (ANVISA) establishes limits for impurities, such as 20 mg kg⁻¹ for Pb and 100 mg kg⁻¹ for the sum of other potentially toxic elements. In order to assess the occurrence of potentially toxic elements in hair dyes marketed in Brazil, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was employed in this study to determine the concentrations of Al, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, and Zn in 26 hair dye samples. Most samples showed low concentrations of the studied elements (< 1 mg kg⁻¹), except for Pb in two samples (T01 and T09), lead acetate-based dyes, which showed concentrations of up to 3,500 mg kg⁻¹, and Al with concentrations of up to 480 mg kg⁻¹ for sample H01. Using the methodology of the Scientific Committee on Consumer Safety of the European Union, health risks associated with prolonged exposure to these elements were assessed. Some elements demonstrate margin of safety (MS) greater than 100, indicating safe exposure according to the Environmental Protection Agency (EPA). However, Al, Pb, Cr, Mn, and Ni showed MS values below 100, raising concerns regarding the prolonged use of some commercial dyes as they present a MS value considered unsafe (MS < 100) by the EPA.

Keywords

Hair dyes; ICP-MS; potentially toxic elements; Health Risk Assessment

Sumário

1	Introdução	17
1.1	Tintas de cabelo: histórico, tipos e composição	17
1.1.1	Tintas Temporárias	18
1.1.2	Tintas Semipermanentes	18
1.1.3	Tintas Permanentes	19
1.1.4	Henna	21
1.2	Malefícios dos elementos potencialmente tóxicos presentes em tintas	21
1.2.1	Alumínio	26
1.2.2	Bário	27
1.2.3	Cádmio	27
1.2.4	Chumbo	28
1.2.5	Cobalto	29
1.2.6	Cobre	29
1.2.7	Cromo	29
1.2.8	Estanho	30
1.2.9	Estrôncio	30
1.2.10	Ferro	31
1.2.11	Lítio	31
1.2.12	Manganês	31
1.2.13	Molibdênio	32
1.2.14	Mercúrio	32
1.2.15	Níquel	33

1.2.16 Titânio	34
1.2.17 Zinco	34
1.3 Legislações	35
1.4 Decomposição da amostra	37
1.5 Validação de metodologia	39
1.6 Determinação multielementar por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	39
1.6.1 Sistemas de Introdução de Amostras	40
1.6.2 Tocha e Fonte de Íons	41
1.6.3 Interface	42
1.6.4 Analisador de massas	43
1.6.5 Detector	44
1.7 Caracterização de risco de tintas de cabelo	46
2 Objetivo	48
2.1 Objetivo Geral	48
2.2 Objetivos Específicos	48
3 Materiais e métodos	49
3.1 Materiais e reagentes	49
3.2 Instrumentação	50
3.3 Amostras	50
3.4 Preparo da amostra	59
3.4.1 Otimização da massa mínima de amostra	59
3.4.2 Otimização do volume de HNO ₃	60

3.5 Estabelecimento dos Parâmetros de Mérito	60
3.5.1 Parâmetros relacionados à sensibilidade	60
3.5.2 Exatidão	61
3.6 Estatística aplicada	62
3.7 Avaliação da dose de exposição sistêmica e margem de segurança	63
4 Resultados e Discussão	64
4.1 Teste de massa mínima	64
4.3 Teste de volume de HNO_3	67
4.4 Estabelecimento dos Parâmetros de Mérito	68
4.4.1 Parâmetros relacionados à sensibilidade	68
4.4.2 Exatidão	70
4.4.3 Precisão	73
4.5 Amostras	74
4.6 Avaliação da dose de exposição sistêmica e margem de segurança	81
5 Conclusão	88
6 Trabalhos futuros	89
7 Referências	90
8 Anexos	101
A– Teste de Massa Mínima	101
B – Teste de Volume HNO_3	102

C – Teste de adição e Recuperação	102
D – Gráficos com as médias e desvios-padrão das amostras	103

Lista de figuras

- Figura 1.** (A) Estrutura do folículo capilar sob a pele; (B) Estrutura e principais partes do fio de cabelo externo à pele 20
- Figura 2.** Fontes de contaminações metálicas em cosméticos (Adaptada de Brzóška et al., 2018) 22
- Figura 3.** Representação esquemática de elementos que são acumulados na pele e absorvidos (Adaptado de Brzóška et al., 2018) 24
- Figura 4.** Componentes gerais do sistema de introdução de amostras de um ICP-MS (Adaptado de Nogueira, 2023). 40
- Figura 5.** Esquema da interface do ICP-MS (Adaptado de Nogueira, 2023). 42
- Figura 6.** Esquema de um quadrupolo (Adaptado de Nogueira, 2023). 43
- Figura 7.** Esquema de um detector multiplicador de elétrons (Adaptado de Nogueira, 2023). 44
- Figura 8.** Representação esquemática da extrapolação de animal para ser humano (Adaptado de SCCS, 2012). 45
- Figura 9.** Médias e desvios-padrão das concentrações elementares obtidas, em mg kg^{-1} , utilizando massas de amostra de tinta de cabelo entre 50 mg e 500 mg (com $n = 3$ para cada massa). 64
- Figura 10.** Teste t de Student para as massas 50 a 500 mg, em cinza (não significativas, $p > 0,05$) e em preto (significativas, $p < 0,05$). 65
- Figura 11.** Coeficiente de variação (%) das concentrações obtidas por ICP-MS para 7,5 mL e 10 mL de HNO_3 . 66

Figura 12. Somatórios dos elementos estudados e limites estabelecidos pela ANVISA. 79

Figura S. 1. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T01 na cor preta. 102

Figura S. 2. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T02 na cor Rosa. 102

Figura S. 3. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T02 na cor Azul. 102

Figura S. 4. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T02 na cor Lilás. 102

Figura S. 5. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T02. 103

Figura S. 6. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T03 na cor Preto. 103

Figura S. 7. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T03 na cor Louro. 103

Figura S. 8. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T03 na cor Louro. 104

Figura S. 9. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T03. 104

Figura S. 10. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T04 na cor Preto. 104

Figura S. 11. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T04 na cor Louro. 104

Figura S. 12. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T04 na cor Ruivo.	105
Figura S. 13. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T04.	105
Figura S. 14. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T05 na cor Preto.	105
Figura S. 15. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T05 na cor Louro.	105
Figura S. 16. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T05 na cor Ruivo.	106
Figura S. 17. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T05.	106
Figura S. 18. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T06 na cor Verde jade.	106
Figura S. 19. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T06 na cor Azul safira.	106
Figura S. 20. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T06 na cor Laranja ágata.	107
Figura S. 21. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T06.	107
Figura S. 22. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T07 na cor Preto.	107
Figura S. 23. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T07 na cor Louro.	107
Figura S. 24. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T07 na cor Ruivo.	107

Figura S. 25. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T07.	108
Figura S. 26. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T08 na cor Preto.	108
Figura S. 27. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T08 na cor Louro.	108
Figura S. 28. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T08 na cor Ruivo.	109
Figura S. 29. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T08.	109
Figura S. 30. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T09 na cor Preto.	109
Figura S. 31. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra H01 na cor Castanho.	110
Figura S. 32. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra H01 na cor Louro.	110
Figura S. 33. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra H01 na cor Ruivo.	111
Figura S. 34. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra H01.	111

Lista de tabelas

Tabela 1. Resumo sobre os elementos potencialmente tóxicos e riscos associados	25
Tabela 2. Legislação sobre contaminantes em cosméticos	36
Tabela 3. Parâmetros operacionais do equipamento Nexlon 300X	49
Tabela 4. Codificação das amostras e variações de cores	49
Tabela 5. Lista de ingredientes da marca T01	50
Tabela 6. Lista de ingredientes da marca T02	50
Tabela 7. Lista de ingredientes da marca T03	51
Tabela 8. Lista de ingredientes da marca T04	52
Tabela 9. Lista de ingredientes da marca T05	53
Tabela 10. Lista de ingredientes da marca T06	54
Tabela 11. Lista de ingredientes da marca T07	55
Tabela 12. Lista de ingredientes da marca T08	56
Tabela 13. Lista de ingredientes da marca T09	57
Tabela 14. Lista de ingredientes da marca H01	57
Tabela 15. Programação do bloco digestor	58
Tabela 16. Isótopos monitorados, coeficientes de determinação das curvas analíticas (R^2), limites de detecção instrumental (LOD) e limites de quantificação do método (LOQ) para os elementos determinados nas amostras	67
Tabela 17. Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) encontrados na literatura	67

Tabela 18. Recuperações obtidas (%) após adição de elementos em média e alta concentração na amostra T04 - cor Louro 68

Tabela 19. Recuperações obtidas (%) após adição de elementos em média concentração na amostra T01- cor Preto 69

Tabela 20. Recuperações obtidas (%) após adição de elementos em baixa concentração na amostra T01- cor Preto 69

Tabela 21. Concentrações esperadas e concentrações obtidas dos elementos, com os respectivos desvios-padrão, em mg kg^{-1} , e recuperação, em %, para a amostra de referência interna. 70

Tabela 22. Resultados do RSD para amostra H01 – Castanho por ICP-MS 71

Tabela 23. Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) determinados presentes nas tintas estudadas. 75

Tabela 24. Dosagem de Exposição Sistêmica (DES) 80

Tabela 25. Margem de segurança (MS) calculada para 50 % de biodisponibilidade 82

Tabela S. 1. Concentrações médias em (mg kg^{-1}) e desvio padrão da amostra T04 na cor Louro com massas variando de 50-500 mg 101

Tabela S. 2. Concentrações médias ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e desvio padrão da amostra T04 na cor Louro utilizando 2,5 - 10 mL de HNO_3 para decomposição. 102

Tabela S. 3. Concentrações médias ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e desvio padrão dos ensaios de adição e recuperação. 102

Lista de siglas e abreviaturas

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

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASEAN – *The Association of Southeast Asian Nations*

CFDA – *China Food and Drug Administration*

DES – Dose de Exposição Sistêmica

DP – Desvio Padrão

EC – *Ethical Consideration*

EPT - Elementos potencialmente tóxicos

FAAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FD – Fator de diluição

FDA - *Food and Drug Administration*

ICP OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*

ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

LABSPECTRO – Laboratório de Espectrometria atômica (PUC-Rio)

LOD – Limite de Detecção

LOQ – Limite de quantificação

MS – Margem de segurança

NOAEL - *No Observed Adverse Effect Level*

OCDE - Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico

OMS – Organização Mundial de Saúde

RDC - Resolução de Diretoria Colegiada

RfD – *Reference Dose*

RSD – *Relative Standard Deviation*

SCCS – *Scientific Committee on Consumer Safety*

"Ipsa Scientia Potestas Est"

Francis Bacon

1 Introdução

1.1 Tintas de cabelo: histórico, tipos e composição

A aplicação de cosméticos para cuidados pessoais é uma prática tão antiga quanto a civilização humana. Com o passar dos anos, a demanda por cosméticos tem aumentado exponencialmente em todo o mundo. O mercado global de produtos de beleza cresceu em média 5 % ao ano nos últimos 5 anos, demonstrando que o setor tem apresentado um crescimento contínuo, mesmo em economias instáveis (Arshad et al., 2020).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), o Brasil é o quarto maior consumidor de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos do mundo. Em 2020, o país ficou em quarto lugar no consumo desses produtos, incluindo os de cuidados com os cabelos (ABIHPEC, 2023).

A alteração da cor dos cabelos é uma das técnicas de embelezamento feminino mais antigas e populares. O uso de tintas preparadas a partir de corantes naturais, vegetais e minerais tem mais de 4.000 anos. Na sociedade egípcia, por exemplo, a henna era usada para embelezamento pessoal, em cerimônias religiosas, no preparo de pessoas falecidas para sepultamento e em cabelos de múmias. No Império Romano, pentes embebidos com sulfeto de chumbo (PbS) eram usados para encobrir cabelos grisalhos (Oliveira et al., 2014).

Tintas de cabelo são cosméticos utilizados para modificar a cor dos cabelos. Exigem aplicação regular para mascarar o crescimento capilar. Podem ser classificadas de acordo com a sua composição:

- A. Tintas vegetais: são feitas de ingredientes naturais, como henna e camomila. Modificam a tonalidade do cabelo, não são tóxicas e duram um curto período de tempo.
- B. Tintas metálicas: feitas de sais de prata, bismuto ou chumbo, combinam-se com o enxofre do cabelo para formar sulfetos pretos, cobrindo cabelos grisalhos. São tóxicas, requerem uso diário e podem durar até alguns meses. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta que o acetato de chumbo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), um dos sais mais tóxicos, pode estar presente na concentração máxima de 0,6 % m/m em tinturas capilares (ANVISA, RDC nº 79 de 25 de agosto de 2000).

C. Tintas sintéticas: são classificadas de acordo com a durabilidade em relação a lavagens e grau de permanência:

- i. Tintas temporárias – a cor permanece por alguns dias. Possuem alto peso molecular e encontram-se na superfície da cutícula capilar.
- ii. Tintas semipermanentes – possuem baixo peso molecular e atingem superficialmente o córtex capilar.
- iii. Tintas permanentes – A cor persiste indefinidamente. Possuem peso molecular muito baixo e penetram profundamente o córtex.
- iv. Descolorantes capilares – São produtos que clareiam permanentemente o cabelo. A descoloração capilar é o método mais efetivo para clarear o cabelo, esteja ele na sua cor natural ou colorido por tintas capilares (Guerra-Tapia e Gonzalez-Guerra, 2014).

1.1.1 Tintas Temporárias

Tinturas temporárias, também conhecidas como tonalizantes, são usadas principalmente para adicionar brilho, remover a tonalidade amarelada de cabelos grisalhos ou cobrir pequenas quantidades de cabelos grisalhos (menos de 15 %) (Guerra-Tapia e Gonzalez-Guerra, 2014; Neuser e Schlatter, 2010).

O pigmento é ligado ao cabelo por ligações fracas, o que permite que a cor dure apenas alguns dias e seja facilmente removida por lavagens. Para aumentar a afinidade do pigmento com o cabelo, ele é ligado a um polímero catiônico. O complexo resultante é disperso em uma base usando surfactantes, formando o produto final, que pode ser vendido como spray, loção, espuma ou shampoo (Guerra-Tapia e Gonzalez-Guerra, 2014; Neuser e Schlatter, 2010).

1.1.2 Tintas Semipermanentes

As tinturas semipermanentes podem ser classificadas em dois tipos: não oxidativas e oxidativas.

- Tintas não oxidativas

Tintas semipermanentes não oxidativas são utilizadas para ressaltar ou modificar a cor, suavizar ou cobrir fios grisalhos. Elas não podem clarear o cabelo porque não contêm agentes descolorantes. Sua característica principal é o baixo

peso molecular, que permite que o pigmento se difunda nas camadas médias da cutícula sem se ligar fortemente à proteína capilar. A cor dura por aproximadamente 6-8 lavagens, pois a lavagem abre a cutícula e libera o pigmento, que é solúvel em água (Guerra-Tapia e Gonzalez-Guerra, 2014; Harrison e Sinclair, 2003; Neuser e Schlatter, 2010).

- **Tintas oxidativas**

Tintas semipermanentes oxidativas são tintas que contêm 2 % de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e baixos níveis de agentes alcalinizantes (por exemplo, a monoetanolamina). A penetração do pigmento no fio é mais eficiente do que nas tintas não oxidativas, mas menos eficiente do que nas tintas permanentes. Por conta do seu poder colorante maior, essas tintas são utilizadas para melhorar a cor ou cobrir mais de 50 % de fios grisalhos. No entanto, elas são pouco eficientes para clarear os cabelos. As tintas semipermanentes oxidativas representam de 70 a 80 % das vendas na Europa (Guerra-Tapia e Gonzalez-Guerra, 2014; Hedberg et al., 2018).

1.1.3 Tintas Permanentes

Tintas permanentes são as mais utilizadas por serem versáteis, duráveis e oferecerem a maior gama de tonalidades. Elas também têm alta capacidade de cobrir cabelos grisalhos (até 100 %) e podem escurecer ou clarear a cor natural do cabelo (Draelos, 1991; Guerra-Tapia e Gonzalez-Guerra, 2014; Neuser e Schlatter, 2010).

Esses produtos contêm até 6 % de H_2O_2 e amônia como agente alcalinizante. Isso resulta em valores de pH de 9 a 10,5, o que facilita sua penetração no córtex do cabelo. A cor final é obtida por meio dos seguintes processos químicos:

- a. A oxidação da melanina e dos pigmentos previamente aplicados clareia a cor base do cabelo. Os grãos de melanina são dissolvidos e parcialmente fragmentados, deixando uma lacuna no córtex (Figura 1).
- b. Os precursores são oxidados pelo H_2O_2 , formando cromóforos, que são as moléculas responsáveis pela cor do cabelo. Os acopladores de cor mais

utilizados são fenóis, meta-aminofenóis ou meta-diaminobenzenos, como resorcinol ou 1-naftol.

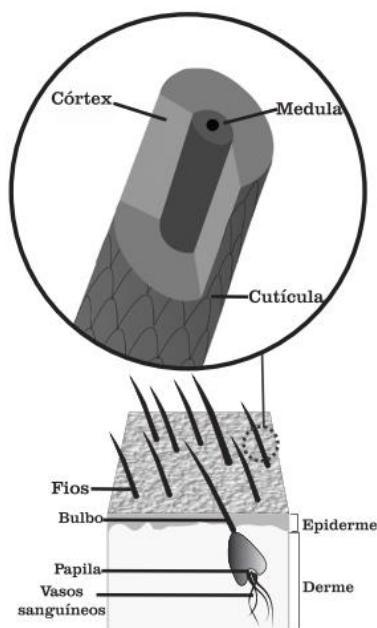


Figura 1. (A) Estrutura do folículo capilar sob a pele; (B) Estrutura e principais partes do fio de cabelo externo à pele

c. Mudança de cor – geralmente em três estágios:

- 1 – Os intermediários primários são oxidados para formar iminas ativas. Essas iminas podem reagir com suas contrapartes não oxidadas para formar complexos pretos ou marrons com múltiplos núcleos.
- 2 – Na presença de acopladores ou modificadores de cor, as iminas reagem preferencialmente no átomo de carbono mais nucleofílico da molécula.
- 3 – O composto formado pela reação de acoplamento é oxidado a um composto resistente à água. As moléculas do complexo colorido resultante são muito grandes para serem removidas da cutícula com lavagens. Essa é a razão pela qual a coloração torna-se permanente e irreversível até o novo crescimento do cabelo. (Draelos, 1991; Guerra-Tapia e Gonzalez-Guerra, 2014; Neuser e Schlatter, 2010).

1.1.4 Henna

A henna é um cosmético tradicional feito de folhas secas da planta *Lawsonia inermis*, nativa das regiões tropicais e subtropicais. O corante *lawsone* (2-hidroxi-1,4-naftoquinona), presente na henna, é responsável pela coloração avermelhada dos cabelos e da pele (Boboaker et al., 2019).

A composição da henna pode ser afetada por fatores naturais, antropogênicos e pelo pós-processamento. A planta pode crescer em áreas contaminadas e ser misturada com outros ingredientes. Quando usada para fins cosméticos, a henna é frequentemente misturada com água ou óleo para formar uma pasta que pode ser aplicada nos cabelos ou corpo. O corante natural da planta é grande demais para penetrar na cutícula capilar, mas o produto disponível no comércio pode ser misturado com aditivos químicos para torná-la permanente ou mais forte. A henna natural geralmente é segura, mas o produto com aditivos pode causar efeitos colaterais (Boboaker et al., 2019; Hemielewski e Da Silveira, 2007; Ortiz, Terron e Bellido, 1997; Rubio et al., 2022).

1.2 Malefícios dos elementos potencialmente tóxicos presentes em tintas

Os humanos são expostos diariamente a elementos potencialmente tóxicos presentes na natureza, liberados pelo ambiente de várias formas. As emissões atmosféricas são particularmente preocupantes, pois envolvem uma grande quantidade de elementos tóxicos e podem se espalhar por grandes áreas (Harmens et al., 2010; Marinovich et al., 2014).

Além das emissões atmosféricas, a exposição a elementos potencialmente tóxicos (EPT) pode ocorrer por meio de cosméticos. Esses produtos são aplicados diretamente na pele, membranas e mucosas, o que aumenta a absorção de substâncias tóxicas. Alguns EPT são adicionados aos cosméticos para melhorar sua eficácia, mas outros podem ser impurezas indesejáveis. Por isso, é importante que os cosméticos sejam submetidos a rigorosos testes de controle de qualidade para garantir a segurança dos consumidores (Kaličanin e Velimirović, 2015; Marinovich et al., 2014).

A exposição a EPT, mesmo em baixas doses e por longos períodos, pode causar danos irreversíveis aos órgãos e colocar a saúde em risco. Esses danos

podem ser causados por envenenamento crônico ou câncer (Li et al., 2021; Zhang et al., 2019)

As fontes de contaminação metálica em produtos cosméticos podem ser divididas em duas categorias: uso intencional de ingredientes metálicos e contaminação advinda do processo de fabricação (Arshad et al., 2020; Bocca et al., 2014; Iwegbue et al., 2016).

A Figura 2 apresenta um esquema com as principais fontes de contaminações metálicas em produtos de uso cosmético. No primeiro caso, os metais são utilizados como ingredientes ativos ou inertes em cosméticos. Por exemplo, o óxido de zinco (ZnO) é um ingrediente ativo utilizado em protetores solares para proteger a pele da radiação solar. Já o $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ é um ingrediente utilizado em tinturas progressivas para escurecer os cabelos (Arshad et al., 2020; Bocca et al., 2014; Iwegbue et al., 2016).

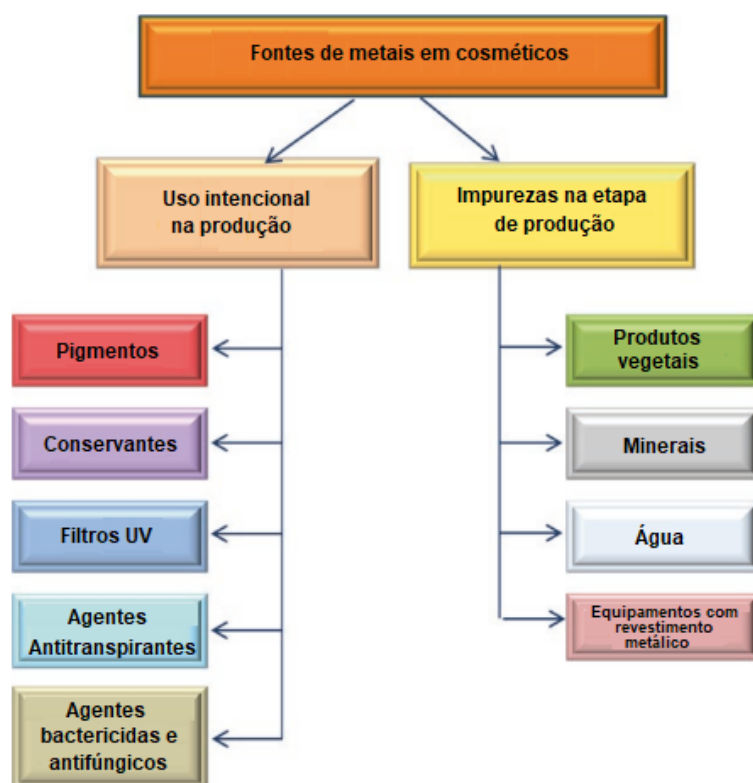


Figura 2. Fontes de contaminações metálicas em cosméticos (Adaptada de Brzóška et al., 2018)

No segundo caso, a contaminação metálica pode ocorrer em qualquer etapa do processo de fabricação. Na produção de cosméticos coloridos, os pigmentos minerais são uma fonte comum de contaminação. Esses pigmentos podem conter EPT, como Cu, Ni, Co, Pb, Cr e Cd. Além disso, a água utilizada para a preparação dos cosméticos também pode conter impurezas metálicas. Por fim, o uso de diferentes equipamentos nas indústrias cosméticas durante a amostragem, produção e empacotamento também pode causar contaminações por EPT (Arshad et al., 2020; Bocca et al., 2014; Iwegbue et al., 2016).

Além dessas fontes, a literatura também relata que ingredientes naturais, como materiais de origem vegetal, podem ser uma fonte importante de contaminação em cosméticos. Esses contaminantes podem estar presentes como resultado da utilização de fertilizantes e pesticidas no cultivo, bem como se as mesmas são cultivadas próximas a zonas industriais (Arshad et al., 2020; Bocca et al., 2014; Iwegbue et al., 2016).

A ocorrência de EPT em cosméticos é preocupante por três motivos principais:

- Os cosméticos são utilizados diariamente, o que pode levar a uma exposição prolongada a esses elementos.
- Os EPT podem se acumular no corpo ao longo do tempo, aumentando os riscos à saúde.
- Alguns EPT são conhecidos por causar doenças crônicas, como câncer, dermatite de contato, perda de cabelo, etc.

Alguns EPT, como Cd, Pb e Hg são tóxicos em baixas concentrações e podem causar uma variedade de efeitos crônicos à saúde. Outros, como Cr, Ni e Co, são conhecidos por causar sensibilização da pele (Iwegbue et al., 2016; Bocca et al., 2014; Forte, Petrucci e Bocca, 2008).

No passado, acreditava-se que os cosméticos só causavam efeitos locais na pele. No entanto, nas últimas décadas, tem-se observado que alguns elementos tóxicos presentes nos cosméticos podem penetrar na pele e adentrar na corrente sanguínea (Arshad et al., 2020; Bocca et al., 2014).

A camada mais externa da pele, o estrato córneo, é uma barreira que impede a penetração de muitos compostos. No entanto, mesmo traços de EPT

podem passar por essa barreira e chegar ao sistema circulatório (Arshad et al., 2020; Bocca et al., 2014).

Conforme apresentado na Figura 3, alguns EPT têm a tendência de se acumular no estrato córneo, podendo causar alergias. Outros são propagados pelo suor, lágrimas e sebo. Eles podem penetrar na pele por meio da barreira cutânea ou por vias trans ou intracelulares, alcançando a corrente sanguínea (Arshad et al., 2020; Bocca et al., 2014).

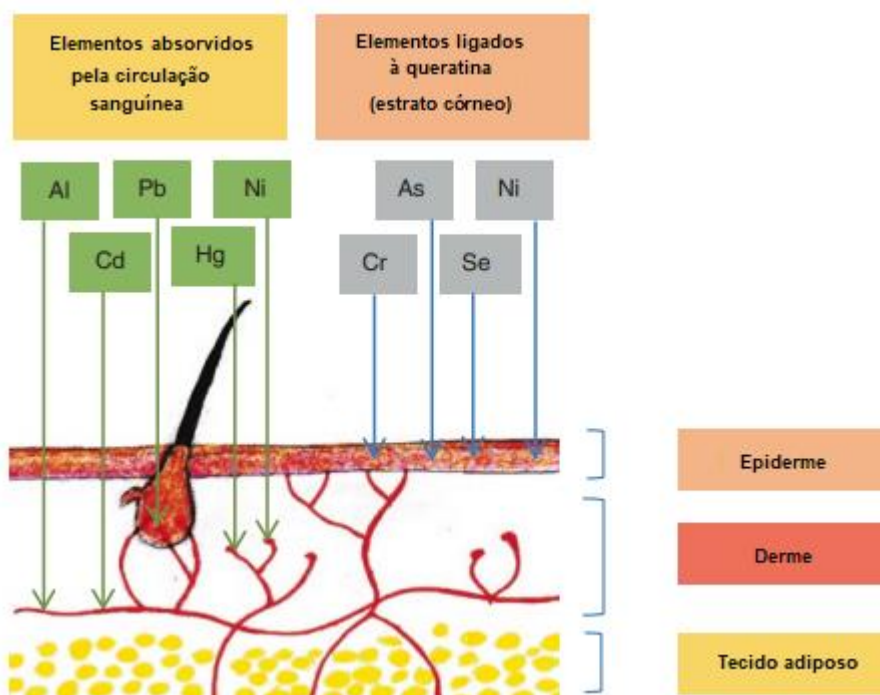


Figura 3. Representação esquemática de elementos que são acumulados na pele e absorvidos (Adaptado de Brzóška et al., 2018)

Exposições elevadas a EPT podem causar uma variedade de problemas de saúde, incluindo:

- Alergias cutâneas
- Eritema (vermelhidão)
- Inchaço e ulceração cutânea
- Morte celular
- Dano ao DNA

- Estresse oxidativo
- Perda de memória
- Efeitos carcinogênicos

É importante estar ciente dos riscos potenciais associados à exposição a EPT em cosméticos. Os consumidores devem escolher produtos com ingredientes seguros e de alta qualidade. A Tabela 1 apresenta um breve resumo sobre os riscos associados aos EPT (Arshad et al., 2020; Bocca et al., 2014).

Tabela 1. Resumo sobre os elementos potencialmente tóxicos e riscos associados

Elemento	Presença nas tintas de cabelo	Concentração segura (mg kg ⁻¹)	Risco associado	Função na tinta (caso ingrediente intencional)
Al	Impureza	2 (aditivos alimentares)	Danos ao sistema nervoso central	Não aplicável
Ba	Ingrediente intencional	3 x 10 ⁴ (sais de bário usados como corantes)	Edema pulmonar, paralisia respiratória, hemorragias gástricas, insuficiência cardíaca e danos renais.	Corantes
Cd	Ingrediente intencional ou impureza	0,1	Retardo no desenvolvimento de fetos em ratos e perda de peso	Corante
Co	Impureza	1	Dermatite de contato	Não aplicável
Cu	Impureza	-	Irritação nas vias aéreas, boca e olhos, cefaleia, dores no estômago, tonturas, vômito e disenteria	Não aplicável
Cr	Ingrediente intencional	50	Sensitizador da pele	Corante (FD&C blue nº1)
Fe	Ingrediente intencional	-	Hemocromatose	Corante
Hg	Impureza	0,1	Parestesia, dermatite de contato, descoloração facial e eritrodermia	N.A
Li	Ingrediente intencional	2x10 ⁴ (alisantes capilares)	Distúrbios gastrointestinais, edema e tremor	Condicionante, agente quelante ou controlador de viscosidade
Mn	Impureza	-	Neurotóxico	N.A
Mo	Impureza	-	Irritação nas vias aéreas, boca e olhos, cefaleia, dores no estômago, tonturas, vômito e disenteria	N.A
Ni	Impureza	10	Coceira, vermelhidão e inchaço	N.A
Pb	Ingrediente intencional (Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂)	2 (impureza) e 6 x 10 ³ (Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂)	Doenças gastrointestinais, envenenamento do fígado e sistema nervoso central	Corante (Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂)
Sn	Ingrediente intencional	20 (óxido de estanho)		Opacificante
Sr	Impureza	2x10 ⁴ (creme dental)	Problemas de desenvolvimento ósseo em crianças	N.A
Ti	Ingrediente intencional	-	Dermatite	Opacificante
Zn	Ingrediente intencional	-	Fragilidade do cabelo e das unhas, distúrbios gastrointestinais, anormalidades neurológicas e convulsões	Opacificante

1.2.1 Alumínio

O alumínio é um metal abundante na natureza, mas não é essencial para o corpo humano. Na verdade, ele é considerado um agente neurotóxico, que pode causar danos ao sistema nervoso central (Sanajou e Baidar, 2021). O alumínio pode afetar negativamente mais de 200 reações biológicas críticas, incluindo o

transporte axonal, a síntese de neurotransmissores, a transmissão sináptica, a fosforilação ou desfosforilação de proteínas, a degradação de proteínas, a expressão gênica, a peroxidação e as respostas inflamatórias (Sanajou, Sahin e Baidar, 2021).

No sistema nervoso central, o alumínio pode se ligar ao complexo histona-DNA, induzindo mudanças conformacionais na cromatina e induzindo mudanças topológicas no DNA (Sanajou, Sahin e Baidar, 2021).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a ingestão semanal tolerável provisória de alumínio em aditivos alimentares é de 2 mg kg⁻¹ de peso corporal (Sanajou, Sahin e Baidar, 2021).

O corpo humano é exposto diariamente a cosméticos e produtos de higiene pessoal que contêm sais de alumínio. Tem-se levantado a hipótese de que o alumínio nesses produtos possa ser prejudicial à saúde humana; portanto, ele deveria ser removido dos cosméticos e produtos de higiene pessoal (Sanajou, Sahin e Baidar, 2021)

1.2.2 Bário

O sulfato de bário (BaSO₄) é usado como agente opacificante em cosméticos. Inclusive, esse é o único sal de bário permitido pela União Europeia (UE) como ingrediente intencional. O acúmulo de bário no corpo humano pode levar a graves riscos à saúde, incluindo: edema pulmonar, paralisia respiratória, hemorragias gástricas, insuficiência cardíaca e danos renais. De acordo com informações fornecidas pela indústria à *Food and Drug Administration* (FDA) como parte do Programa Voluntário de Registro de Cosméticos, BaSO₄ é utilizado principalmente em produtos *leave-in* (que permanecem na pele). Dados de uma pesquisa de 2013 pelo *Personal Care Products Council* sobre a concentração de uso de ingredientes indicam que BaSO₄ é utilizado em concentrações de até 0,99 % (em produtos de limpeza da pele) e 37 % (em batons e cosméticos sem enxágue) (Johnson Jr et al., 2018; Salih, 2019).

1.2.3 Cádmio

O cádmio é utilizado em cosméticos como corante, devido à sua cor amarela. A adição de selênio ao sulfeto de cádmio (CdS) pode produzir cores que variam do laranja ao preto. Embora o Cd esteja presente em concentrações muito

baixas nos cosméticos, e sua absorção pela pele seja limitada, a liberação lenta desse metal pode causar efeitos adversos no organismo humano (Rujido-Santos et al., 2022).

Ele pode se concentrar principalmente nos rins, ossos e dentes, e o contato prolongado com ele causa retardo no crescimento do feto de ratos, consequências teratogênicas e perda de peso. A meia-vida desse elemento em humanos é determinada como sendo de 10 a 35 anos (Nourmoradi et al., 2013).

1.2.4 Chumbo

Chumbo é um contaminante ambiental que pode ocorrer nas formas orgânica e inorgânica, de forma natural ou em decorrência de atividades antropogênicas. A forma inorgânica é a mais comum na natureza (Piccinini, Piecha e Torrent, 2013).

Excesso de Pb no corpo humano pode desencadear doenças gastrointestinais, envenenamento do fígado e sistema nervoso central. Estudos atuais sugerem que não há exposição segura a Pb, com até mesmo concentrações inferiores às determinadas pelas agências reguladoras tendo demonstrado efeitos colaterais no desenvolvimento de fetos e no sistema nervoso de crianças (Bellinger, 2008; Li et al., 2021; Sanders et al., 2009).

Em um estudo com nove homens adultos que aplicaram tintas contendo $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ por 90 dias, foi encontrado que sete dos nove participantes tinham níveis elevados de Pb no cabelo (Bocca et al., 2014; Marzulli, Watlington e Maibach, 1978).

Identificar a relação causal entre exposição e efeitos é complicado pelo tempo que leva entre a exposição ao Pb e o aparecimento dos efeitos. A absorção dérmica de chumbo inorgânico foi demonstrada em animais e humanos, mas poucos estudos forneceram estimativas quantitativas da absorção dérmica e da contribuição da ingestão dérmica para a carga corporal de chumbo. O chumbo inorgânico atravessa a pele com maior dificuldade, tendo um coeficiente de permeabilidade baixo, em torno de 10 cm/hora. O coeficiente de permeabilidade é um parâmetro importante para avaliar a qualidade de qualquer modelo de pele cultivada em comparação com pele nativa e é usado para avaliar quão rapidamente as substâncias ativas migram através da pele. (Health Canada, 2012; Hsu et al., 2018).

O chumbo e seus compostos são ingredientes proibidos na UE, mas suas impurezas podem ser encontradas na matéria-prima ou obtidas durante o processo de fabricação dos cosméticos. Materiais como a ozocerita e petrolatos podem ser outras fontes de Pb. Aditivos coloridos também podem conter chumbo e seu limite pela FDA é de $20 \mu\text{g g}^{-1}$. A ANVISA e o órgão regulador da Alemanha também estabeleceram este mesmo limite. Já o Canadá é mais conservador e estabeleceu um limite de $10 \mu\text{g g}^{-1}$, para a proteção de todos os consumidores, inclusive os mais jovens (Bocca et al., 2014).

1.2.5 Cobalto

Os sais de cobalto, como naftenato, oleato e linoleato, são utilizados como secantes em tintas à base de óleo, vernizes e tintas de impressão. Eles também são utilizados como pigmentos em tinturas castanhas (Rujido-Santos et al., 2022).

A presença de Co não é permitida como ingrediente intencional, mas tampouco é regulamentada a sua concentração máxima como impureza. Allenby e Basketer (1989) conduziram um estudo e sugerem que a concentração de impureza seja de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ de Co.

1.2.6 Cobre

O cobre é um elemento essencial para a saúde humana, mas a exposição prolongada a altas concentrações pode ser tóxica podendo causar irritação nas vias aéreas, boca e olhos, cefaleia, dores no estômago, tonturas, vômito e disenteria (Hussein, 2015).

1.2.7 Cromo

O cromo existe em dois estados de valência Cr (III) e Cr (VI). O primeiro é um nutriente essencial para o metabolismo, enquanto o último não ocorre naturalmente no ambiente e é altamente tóxico à saúde. Ambos Cr (III) e Cr (VI) são encontrados em tintas e pigmentos (Rujido-Santos et al., 2022).

O óxido de cromo (III) verde e hidróxido de cromo (III) verde são permitidos na UE como pigmentos em cosméticos. Ao contrário de outros metais, o Cr não é limitado a impureza (Rujido-Santos et al., 2022).

1.2.8 Estanho

De acordo com o *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook*, o óxido de estanho (IV) funciona como um agente abrasivo, volumizador e opacificante em produtos cosméticos (Johnson et al., 2014).

Produtos cosméticos contendo óxido de estanho (IV) podem ser aplicados na pele e cabelos ou, ocasionalmente, entrar em contato com os olhos e mucosas. Esses produtos podem ser aplicados com frequência, até várias vezes ao dia, e permanecer em contato com a pele ou cabelos por períodos variáveis após a aplicação. O uso diário ou ocasional pode se estender por muitos anos (Johnson et al., 2014).

Estudos em ratos e camundongos indicam que a dose oral letal aguda (LD50) do óxido de estanho (IV) é superior a 20 g kg⁻¹. Em aplicações intraperitoneais, a LD50 para ratos e camundongos foi superior a 66.000 mg kg⁻¹. Não foram observados efeitos adversos relacionados à substância teste em ratos alimentados com dietas contendo até 1,0 % de óxido de estanho (IV) por 28 dias (Johnson et al., 2014).

1.2.9 Estrôncio

Em diversos cosméticos, o estrôncio é adicionado na forma de cloreto de estrôncio, acetato de estrôncio ou um hidrato para melhorar a aparência do cosmético quando aplicado topicamente no corpo humano. Autores recomendam que concentração de Sr nos cosméticos seja de até 2,5 % em peso (Pratinidhi et al., 2018).

O corpo humano absorve o Sr de forma semelhante ao Ca, pois esses elementos são quimicamente parecidos. Isótopos estáveis de Sr não representam uma ameaça significativa à saúde. A ingestão média diária de Sr para uma pessoa é de cerca de 2 mg. Em adultos, o Sr ingerido tende a se fixar apenas na superfície dos ossos. No entanto, em crianças, Sr pode substituir o cálcio no mineral dos ossos em crescimento, podendo levar a problemas de desenvolvimento ósseo (Pratinidhi et al., 2018).

Embora o estrôncio demonstre inibir a irritação sensorial e acelerar a recuperação da barreira de permeabilidade da epiderme quando aplicado topicamente, as altas concentrações encontradas em alguns cosméticos suscitam

preocupações sobre potenciais efeitos prejudiciais à saúde humana (Hahn, 1999; Pratinidhi et al., 2018).

1.2.10 Ferro

Óxidos de ferro são pigmentos naturais utilizados em cosméticos para conferir cores como laranja, vermelho, amarelo e preto. São considerados não-tóxicos em concentrações usuais, mas a exposição excessiva ao ferro pode causar hemocromatose, uma doença que pode danificar órgãos como o fígado, coração e pâncreas. Os sintomas iniciais da hemocromatose incluem fadiga, perda de peso e dor nas articulações. Se não tratada, a doença pode levar a complicações graves, como diabetes, doenças cardíacas e cirrose (Hussein, 2015).

1.2.11 Lítio

Os compostos de lítio mais utilizados em cosméticos são o gluconato de lítio (agente condicionante), oxalato de dilítio (agente quelante), silicato de lítio e magnésio (controlador de viscosidade) e o estearato de lítio (opacificante e controlador de viscosidade). Alguns compostos de lítio (dióxido de lítio e níquel, óxido de lítio níquel e cobalto e Litioperfluorooctanossulfonato são banidos na UE (Rujido-Santos et al., 2022).

1.2.12 Manganês

Há muito tempo se sabe que o Mn, um elemento essencial para os seres humanos e o quarto metal mais amplamente utilizado no mundo, é uma substância neurotóxica. No entanto, assim como no caso de qualquer substância química, a dose determina o veneno; portanto, a toxicidade do Mn tem sido observada principalmente em ambientes ocupacionais, onde há potencial para exposição crônica a níveis elevados ou após a ingestão acidental de grandes quantidades (Santamaria, 2008).

Compreender o papel do Mn na neurotoxicidade requer, inicialmente, identificar as condições de exposição que aumentam suas concentrações no sistema nervoso central. Essa compreensão é crucial, dado o limitado entendimento do mecanismo de toxicidade do Mn. Vários estudos experimentais têm abordado aspectos essenciais da toxicidade do Mn, como a absorção e

biodisponibilidade em diferentes formas químicas após exposição por ingestão ou inalação, mecanismos de toxicidade, efeitos neurológicos, relação dose-resposta, distribuição nos tecidos e regulação homeostática do Mn inalado e ingerido (Santamaria, 2008).

O manganês raramente causa sensibilização da pele; no entanto, existem mais de 340 relatos de materiais protéticos na odontologia que provocou um risco de sensibilização a esse elemento (Iwegbue et al., 2016b).

1.2.13 Molibdênio

O nome do molibdênio deriva de *molybdos*, que significa "semelhante ao chumbo". Originalmente, o metal era confundido com chumbo devido à sua cor cinza e textura oleosa. É um elemento essencial, tanto para plantas quanto para animais, sendo importante para a fixação do nitrogênio. Molibdatos solúveis são elementos-chave em alguns fertilizantes (JonMaire, 2015).

O molibdênio é geralmente considerado de baixa toxicidade para animais e plantas. Poucos efeitos agudos adversos à saúde estão relacionados ao molibdênio e seus compostos. A toxicidade dele está intimamente relacionada à quantidade de cobre disponível no organismo; portanto, qualquer efeito tóxico do molibdênio observado deve ser avaliado em conjunto com os níveis de cobre (JonMaire, 2015).

1.2.14 Mercúrio

Exposição tópica aguda ou crônica a sais de mercúrio pode causar toxicidade renal, dermatológica ou neurológica. Reações cutâneas reportadas incluem parestesia, dermatite de contato, descoloração facial e eritrodermia. Adicionalmente, sais inorgânicos de mercúrio podem ser absorvidos pela pele e excretados primariamente pelos rins e concentrações elevadas de Hg no sangue ($>20 \mu\text{g L}^{-1}$) foram associadas a sintomas de envenenamento (Bocca et al., 2014; Engler, 2005).

A regulação *Ethical Consideration* (EC) 1223/2009 e a diretiva 76/768/EEC especificam que Hg e seus compostos não são permitidos como ingredientes cosméticos (incluindo sabões, loções, shampoos e clareadores faciais) exceto pelo tiomersal e sais fenil-mercúrio que são utilizados como conservantes em

maquiagem de olhos e removedores de maquiagem para olhos, que são permitidos em uma concentração igual ou inferior a 0,007 % em massa. A FDA permite compostos mercúricos para cosméticos para área dos olhos (conservantes) em concentrações iguais ou menores que $65 \mu\text{g g}^{-1}$ expressa em Hg; outros cosméticos devem manter uma concentração inferior a 1 mg kg^{-1} . Health Canada estabelece um máximo de Hg como impureza de 1 mg kg^{-1} . Já a Alemanha estabelece o limite de Hg como impureza de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (Bocca et al., 2014).

1.2.15 Níquel

O Ni é considerado uma fonte primária de dermatite de contato, com uma prevalência de 20 % em mulheres e 1 % em homens (Bocca et al., 2007).

A presença de Ni no meio ambiente e sua ocorrência natural em rochas, solo e água culminam na sua presença em pigmentos e outras matérias-primas usadas na indústria de cosméticos (Bocca et al., 2014).

O níquel é um elemento químico que pode causar alergias na pele. É o alérgeno mais comum em testes de contato na Europa, com uma média de 20,6 % de casos positivos em 11 países. A Itália apresentou os maiores números de testes positivos, com 24,7 % (Bocca et al., 2014; Uter et al., 2012).

Quando o níquel metálico entra em contato com a pele, ele pode se oxidar e formar compostos solúveis que podem penetrar na camada externa da pele, o estrato córneo. Isso pode acontecer através dos folículos capilares, do suor ou das glândulas sebáceas, ou por vias transcelulares ou intracelulares. A difusão do níquel pelo estrato córneo é lenta e limitada a menos de 1 %, e pode ser afetada por fatores como o tipo de contra-íon, a capacidade de oxidação do suor, o gênero e a dose e duração da exposição. A exposição ao níquel pode causar sintomas como coceira, vermelhidão e inchaço (Bocca et al., 2014; Hostynek, 2003).

Atualmente, não há regulamentação para os níveis de níquel como impureza em cosméticos. No entanto, um estudo de Basketter et al. (2003) mostrou que, na presença de irritantes e/ou exposições repetidas, indivíduos sensíveis raramente reagem a níveis iguais ou menores do que $10 \mu\text{g g}^{-1}$ (Bocca et al., 2014).

1.2.16 Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é naturalmente opaco e brilhante, o que o torna útil em papel, cerâmica, borracha, tecidos, tintas, cosméticos. Também é resistente à luz ultravioleta (UV) e amplamente utilizado em protetores solares e pigmentos que provavelmente serão expostos à luz UV. Está presente em uma ampla variedade de produtos de cuidados pessoais, incluindo cosméticos coloridos como sombra para olhos e blush, pós soltos e compactos e em protetores solares (Borm et al., 2006; SCCNFP, 2000; Gamer et al., 2006).

O TiO_2 não penetra em pele saudável e não apresenta riscos locais ou sistêmicos à saúde humana pelo contato com a pele. Em resposta a preocupações de que o nano- TiO_2 pudesse penetrar mais facilmente em pele danificada, pesquisadores aplicaram protetores solares com nanopartículas em orelhas de porcos queimadas pelo sol. O TiO_2 não atingiu as camadas mais profundas da pele no tecido queimado pelo sol (Borm et al., 2006; SCCNFP, 2000; Gamer et al., 2006).

A maioria das preocupações para a saúde humana surge quando o TiO_2 é inalado ou respirável. Para ser inalado, as partículas de TiO_2 devem ser pequenas o suficiente para atingir os alvéolos (onde ocorre a troca de oxigênio) dos pulmões. (Borm et al., 2006; SCCNFP, 2000; Gamer et al., 2006).

Foi relatado que o TiO_2 presente em cosméticos induz dermatite na pálpebra de pacientes alérgicos a ouro. Este composto absorve o ouro liberado de joias e, dessa forma, pode induzir dermatite alérgica de contato ao ouro mesmo na ausência de ouro em cosméticos para os olhos (Bzórská et al., 2018).

1.2.17 Zinco

Compostos de alguns metais essenciais, como o zinco, podem ser adicionados aos cosméticos durante a produção para melhorar a qualidade. No entanto, se presentes em quantidades excessivas, podem causar irritação na pele e outros efeitos adversos. Geralmente ZnO é utilizado como opacificante e filtro solar (Bzórská et al., 2018).

Foi relatado que a exposição prolongada a altos níveis de zinco de produtos de cuidados pessoais pode ser uma causa de fragilidade do cabelo e das unhas, distúrbios gastrointestinais, anormalidades neurológicas e convulsões (Bzórská et al., 2018).

1.3 Legislações

A segurança dos cosméticos tem sido cada vez mais reconhecida como um problema de saúde pública global. Agências reguladoras de cosméticos em todo o mundo estão alertando sobre a presença de elementos tóxicos em cosméticos (Borowska e Bzórska, 2015).

No Brasil, a ANVISA é responsável por regulamentar a comercialização de produtos cosméticos. A Resolução de Diretoria Colegiada RDC (RDC) nº 529 lista substâncias que não podem ser utilizadas nesses produtos, enquanto a RDC nº 530 lista substâncias que podem ser utilizadas, mas com restrições (ANVISA, RDC nº 529 de 4 de agosto de 2021; RDC nº 530, de 4 de agosto de 2021). Ela diz que para substâncias colorantes há um limite máximo de impurezas de 20 mg kg⁻¹ de Pb e 100 mg kg⁻¹ como a soma de outros metais que não sejam o Pb. O Pb(C₂H₃O₂)₂ é permitido desde que em uma concentração de até 0,6 % (m/m). Elementos como Al e Sr não possuem limites em relação às tintas de cabelo, somente outros produtos como antitranspirantes e creme dental (ANVISA, RDC nº 79 de 25 de agosto de 2000).

A FDA – agência reguladora dos Estados Unidos – estabelece que Hg em cosméticos é permitido apenas em produtos para a área dos olhos, em quantidades até 65 mg kg⁻¹. Não é permitido em outros produtos cosméticos, exceto em traços (menos de 1 mg kg⁻¹) (FDA, 2022).

O órgão americano publicou uma diretriz para a indústria que recomenda um nível máximo de 10 mg kg⁻¹ de Pb como impureza em cosméticos. Essa diretriz se aplica a produtos cosméticos labiais (como batons, brilhos labiais e delineadores) e cosméticos de aplicação externa (como sombras para os olhos, blushes, shampoos e loções corporais) comercializados nos Estados Unidos. Já para corantes, o limite de impurezas sobe para 20 mg kg⁻¹ (FDA, 2022).

Não existe regulamentação específica que limite o uso de Cr em cosméticos. No entanto, a regulamentação do corante aditivo FD&C Blue No. 1 restringe o cromo como impureza a 50 mg kg⁻¹. Quando presente como impureza em um cosmético, o Cr não aparece na lista de ingredientes (FDA, 2022).

Quanto ao Pb(C₂H₃O₂)₂, a FDA determinou que as informações disponíveis atualmente não comprovam a segurança do uso desse composto como corante cosmético em tintas para cabelo. Essa decisão fundamenta-se na aceitação geral

de que não há um nível seguro de exposição ao Pb. Portanto, o uso de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ como corante cosmético em produtos destinados à coloração do cabelo no couro cabeludo não será mais permitido. (FDA, 2022).

Corantes que contêm alumina (por exemplo, o FD&C Blue #1 lake de alumínio) são aprovados pela FDA para uso em cosméticos coloridos, alimentos, suplementos alimentares, medicamentos de uso interno e externo e dispositivos médicos. Esses corantes são criados pela aplicação do material colorante a um substrato de alumina (Becker et al., 2016).

O uso intencional de compostos de Cd, Cr, Co, Ni e Pb como ingredientes cosméticos é proibido pelo Anexo II da diretiva 76/768/EEC da UE porque são considerados não seguros, por conta da sua toxicidade, mas esses compostos ainda estão presentes em cosméticos por conta da sua natureza ubíqua e pela contaminação nos processos de produção (Iwegbue et al., 2016).

No Canadá, a regulamentação de metais potencialmente tóxicos em cosméticos é mais restrita do que nos Estados Unidos. A Health Canada, agência responsável pela regulamentação de produtos de consumo, banuiu o uso de Pb (inclusive o $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), As, Cd, Hg e Sb como ingredientes deliberados em cosméticos. Para metais potencialmente tóxicos que podem estar presentes como impurezas, foram estabelecidos limites de concentração de $3 \mu\text{g g}^{-1}$ para As, Cd e Hg, $10 \mu\text{g g}^{-1}$ para Pb e $5 \mu\text{g g}^{-1}$ para Sb. O país considera que esses metais são os de maior preocupação toxicológica em cosméticos, pois podem causar danos à saúde, mesmo em pequenas quantidades. Outros elementos, como Se, Ba e Cr, podem estar presentes como impurezas em cosméticos, mas as formas utilizadas nos cosméticos não são consideradas tão tóxicos e, portanto, não possuem limites de concentração estabelecidos. O Cr (III) é limitado pela UE a 100 mg kg^{-1} (Health Canada, 2012; SCCS, 2012).

O Governo Federal Alemão determinou níveis permitidos de contaminantes de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ para Hg e Cd, 2 mg kg^{-1} para Pb (BVL, 2017).

A Tabela 2 traz um resumo dos limites de alguns analitos do presente trabalho de acordo com a legislação vigente dos países.

Tabela 2. Legislação sobre contaminantes em cosméticos

Elemento	ANVISA (Brasil)	FDA (EUA)	Health Canada	BVL (Alemanha)	ASEAN (Ásia)	CFDA (China)	SCCS (União Europeia)	Tailândia
	mg kg ⁻¹							
Al	Antitranspirante : 1,5 x 10 ⁵ AlCl ₃		Antitranspirante : 1,5 x 10 ⁵ AlCl ₃			Antitranspirante : 1,5 x 10 ⁵ AlCl ₃		
Ba							3 x 10 ⁴ (sais de bário corantes)	
Cd			3	0,1	5	5	5	3
Co							70	
Cr			50 (FD&C blue n°1)	50 (FD&C blue n° 1)			Cr III: 100; Cr VI: 25	
Hg		1	1	0,1	1	1	1	1
Li	Alisante: 2,5 X 10 ⁴ LiOH					Permanente: 2 X 10 ⁴ LiOH		
Mn								
Mo								
Ni				10			200 ¹	
Pb	20; Acetato de Chumbo: 6 x 10 ³	20	10	2	20	10	20	20
Sr	Creme dental: 3,5 X 10 ⁴		Creme dental: 2,1 X 10 ⁴			Antitranspirante : 3,5 X 10 ⁴		

Pode-se observar que a legislação brasileira, comparada às outras está defasada com relação ao estabelecimento de limites máximos de impurezas em cosméticos. A Alemanha é o país mais rígido com relação a isso e que vem sempre atualizando a sua legislação conforme novas evidências científicas vão surgindo.

1.4 Decomposição da amostra

Cosméticos e produtos de cuidados pessoais são compostos por uma variedade de ingredientes, que podem ser divididos em oito categorias principais:

- Minerais: proporcionam textura, cobertura e proteção à pele. Exemplos: talco, dióxido de titânio, óxido de zinco, mica.
- Pós vegetais: fornecem textura e absorção. Exemplos: amido de milho, farinha de arroz.
- Óleos, gorduras e ceras: proporcionam hidratação, emoliência e proteção à pele. Exemplos: lanolina, manteiga de cacau, petrolatos.

- Tintas, pigmentos e corantes: proporcionam cor e aparência aos produtos. Exemplos: dióxido de titânio, oxibenzona.
- Conservantes: impedem o crescimento de bactérias e fungos. Exemplos: tiomersal, metil parabeno.
- Filtros UV: protegem a pele dos raios solares. Exemplos: TiO_2 , oxibenzona.
- Outros: incluem água, solventes, fragrâncias, antioxidantes, surfactantes, álcoois, aminas, ésteres, amidas, plastificantes e polímeros (Corson et al., 2015; De La Calle et al., 2017).

Devido à complexidade das amostras, com alta quantidade de matéria orgânica, é necessário decompor a matriz para que os elementos estejam completamente solubilizados. Para isso, é normalmente utilizado ácido nítrico (HNO_3) concentrado. Esse ácido é um oxidante forte que é capaz de decompor a matéria orgânica, e sua capacidade de oxidação aumenta com a temperatura (Bocca et al., 2014).

A abordagem analítica mais utilizada para quantificar a concentração de metais e outros EPT em cosméticos, na ausência de métodos oficiais, é a decomposição total com ácido fluorídrico (HF) e outros ácidos. Essa abordagem é seguida da determinação instrumental dos elementos. No entanto, é importante estudar as matrizes de cosméticos com uma abordagem biomimética, que combina funcionalidade e sustentabilidade, associada a métodos tradicionais de extração. Isso é importante para evitar o uso de HF, que apresenta riscos ambientais e de saúde. Além do risco de superestimar a toxicidade do cosmético, os vapores de HF são tóxicos e devem ser cuidadosamente removidos com ácido bórico antes da análise. Isso é necessário para evitar a corrosão da tocha de quartzo do ICP-MS (Capelli et al., 2014).

Os sistemas fechados de alta pressão apresentam uma vantagem importante: a capacidade de decompor a matriz da amostra com pouca quantidade de ácido. Isso ocorre porque a alta pressão faz com que o ponto de ebulição do ácido aumente, permitindo que ele decomponha a matriz sem a necessidade de altas temperaturas. Além disso, os sistemas fechados de alta pressão permitem a utilização de apenas um ácido, em vez de misturas de ácidos. Isso reduz a diluição dos analitos na solução final e o risco de contaminação (Besecker et al., 1998).

1.5 Validação de metodologia

Avaliar o desempenho de um método analítico é importante para garantir que ele seja preciso e confiável. Essa avaliação deve considerar todos os passos do método, desde a coleta da amostra até a análise, para identificar e corrigir quaisquer erros que possam ocorrer (INMETRO, 2020).

Validação é o processo de verificar se um método atende aos requisitos especificados para o seu uso pretendido (INMETRO, 2020).

Com o objetivo de confirmar que os métodos são apropriados para o uso pretendido, o laboratório deve validar:

- Métodos não normalizados;
- Métodos criados/desenvolvidos pelo próprio laboratório;
- Métodos normalizados usados fora dos escopos para os quais foram concebidos;
- Ampliações e modificações de métodos normalizados.

A validação deve ser suficientemente abrangente para atender às necessidades de uma determinada aplicação ou área de aplicação. O laboratório deve registrar os resultados obtidos, o procedimento utilizado para a validação e uma declaração de que o método é ou não adequado para o uso pretendido (INMETRO, 2020).

1.6 Determinação multielementar por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica multielementar e rápida, amplamente utilizada para a caracterização de amostras em diversas áreas. Possui alta sensibilidade, com limites de detecção da ordem de ng L^{-1} , e permite a determinação de isótopos (Giné-Rósias, 1999).

A amostra após ser aspirada pela bomba passará pela nebulização, utilizando o gás argônio (Ar) para produzir um aerossol fino que é posteriormente processado em uma câmara de spray, de modo que possa ser adequadamente manipulado pelo plasma de Ar. Uma grande quantidade da amostra (90–98%, dependendo da combinação nebulizador/câmara de spray) não será transformada em gotículas suficientemente pequenas (de tamanho de poucos microns ou menos) durante a nebulização, e, portanto, cairá devido à gravidade ou impactará

na parede da câmara de spray devido à inércia, acabando finalmente na solução de resíduos. O aerossol fino que sai da câmara de spray será então transportado para o plasma por meio desse fluxo de gás Ar, e a alta temperatura do plasma (temperatura de ionização $T_{ion} \approx 7500$ K) levará à dessolvatação, vaporização, atomização e ionização, passando a maioria dos átomos a sua forma iônica. Isso permitirá que sejam subsequentemente separados uns dos outros com base em sua massa (mais precisamente: relação massa/carga – m/z) e quantificados pelo espectrômetro de massa (Resano e Vanhaecke et al., 2022)

1.6.1 Sistemas de Introdução de Amostras

A introdução de amostras no ICP-MS pode ser realizada de três maneiras: geração química de vapor, formação de um aerossol líquido ou análise direta de sólidos. A análise de líquidos é a mais comum, pois é simples, de baixo custo e permite a homogeneização e manipulação da amostra com facilidade, além de facilitar o uso de soluções-padrão para calibração (Giné-Rosias, 1999).

O sistema convencional de introdução de amostras para ICP-MS é composto por uma bomba peristáltica, um nebulizador pneumático e uma câmara de spray ciclônica, como pode ser visto na Figura 4. A amostra é conduzida de maneira contínua para o nebulizador, onde ocorre sua transformação em um aerossol fino e uniforme através do uso de um fluxo de gás argônio. Em seguida, o aerossol é direcionado para a tocha, onde os compostos presentes são submetidos à ionização. Os principais modelos de nebulizadores pneumáticos são o concêntrico, o microconcêntrico, o microfluxo e o de fluxo cruzado. As principais desvantagens do uso de nebulizadores pneumáticos são a baixa eficiência no transporte do analito (apenas 1-2 % da amostra chega ao plasma), a dependência das propriedades físico-químicas da amostra e a baixa tolerância a sólidos totais dissolvidos (Jarvis, Gray e Houk, 1992; Nogueira, 2023; Thomas, 2008).

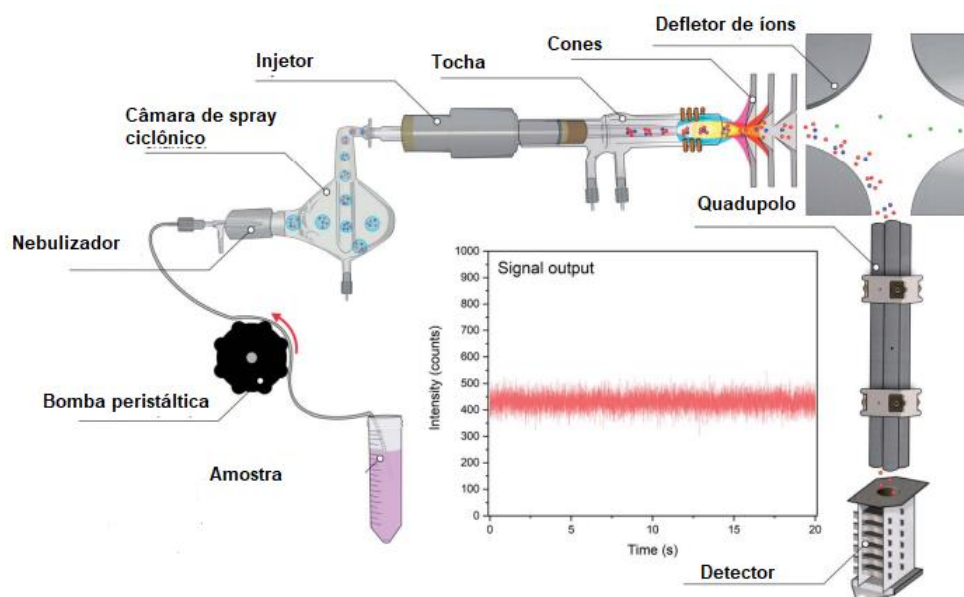


Figura 4. Esquema do ICP-MS (Adaptado de Resano e Vanhaecke et al., 2022)

1.6.2 Tocha e Fonte de Íons

A tocha é um dispositivo de quartzo que suporta o plasma no ICP-MS. É composta por três tubos concêntricos, com entradas independentes de gás em cada seção. O tubo mais externo é responsável pela formação do plasma, com um fluxo de argônio de 10-20 L min⁻¹, dependendo do fabricante. A seção intermediária estabiliza o plasma com um fluxo de argônio auxiliar. A amostra é introduzida pelo tubo central, com um fluxo de gás de arraste de 0,7-1,5 L min⁻¹ (Giné-Rosias, 1999; Nogueira, 2023; Taylor, 2001; Thomas, 2008; Nogueira, 2023).

O plasma é um gás que tem alguns de seus átomos ionizados, formando um estado de matéria com moléculas, radicais íons e elétrons livres. É uma fonte eficaz para ionizar e fragmentar substâncias, pois atinge altas temperaturas (5000 a 10000 K) (Giné-Rosias, 1999; Jarvis, Gray e Houk, 1992; Montaser, 1998).

O plasma é sustentado pela interação do argônio com um campo eletromagnético gerado por uma bobina de indução, que é alimentada por uma corrente alternada de radiofrequência. (Giné-Rosias, 1999; Jarvis, Gray e Houk, 1992; Montaser, 1998).

No processo de ionização, alguns elétrons adquirem energia suficiente para colidir com átomos neutros de argônio. Essas colisões geram íons argônio, que, por sua vez, liberam novos elétrons capazes de ionizar outros átomos

neutros. Este processo é chamado de efeito cascata e é responsável pela criação e sustentação do plasma (Giné-Rosias, 1999; Jarvis, Gray e Houk, 1992; Montaser, 1998).

A maior parte dos elementos possui potenciais de primeira ionização abaixo de 16 eV, enquanto o potencial de primeira ionização do argônio é de 15,76 eV. Portanto, o plasma é capaz de produzir eficientemente íons monocarregados para grande parte dos elementos, com a formação de apenas alguns íons duplamente carregados e óxidos provenientes de recombinações (Giné-Rosias, 1999; Taylor, 2001).

1.6.3 Interface

A diferença de pressão entre o plasma (pressão ambiente) e o espectrômetro (região de alto vácuo) foi um importante obstáculo para o desenvolvimento da técnica. A elaboração de uma interface que possibilitasse o acoplamento entre os dois sistemas foi essencial para superar esse desafio (Giné-Rosias, 1999; Taylor, 2001).

A interface do ICP-MS é responsável por amostrar as espécies iônicas produzidas no plasma e transportá-las até o espectrômetro de massa. A interface é composta por dois cones metálicos, o cone amostrador e o cone *skimmer*. O cone amostrador é posicionado no meio do plasma e possui um pequeno orifício central por onde fluem os íons, como pode ser visto na Figura 5. Os íons produzidos no plasma são amostrados e passam por este orifício, formando um feixe de íons. O cone *skimmer* é posicionado logo após o cone amostrador e possui um orifício de diâmetro menor. Ele é responsável por amostrar os íons do jato de gás supersônico que se expande a partir do cone amostrador e por auxiliar no direcionamento desses íons para o espectrômetro de massa (Giné-Rosias, 1999; Nogueira, 2023; Taylor, 2001).

Após o cone *skimmer* e o *hyper skimmer*, um defletor de íons é responsável por separar as cargas positivas das espécies neutras. As espécies neutras são eliminadas pelas bombas de vácuo, enquanto as cargas positivas são encaminhadas ao quadrupolo para o separador de massas (Giné-Rosias, 1999; Taylor, 2001).

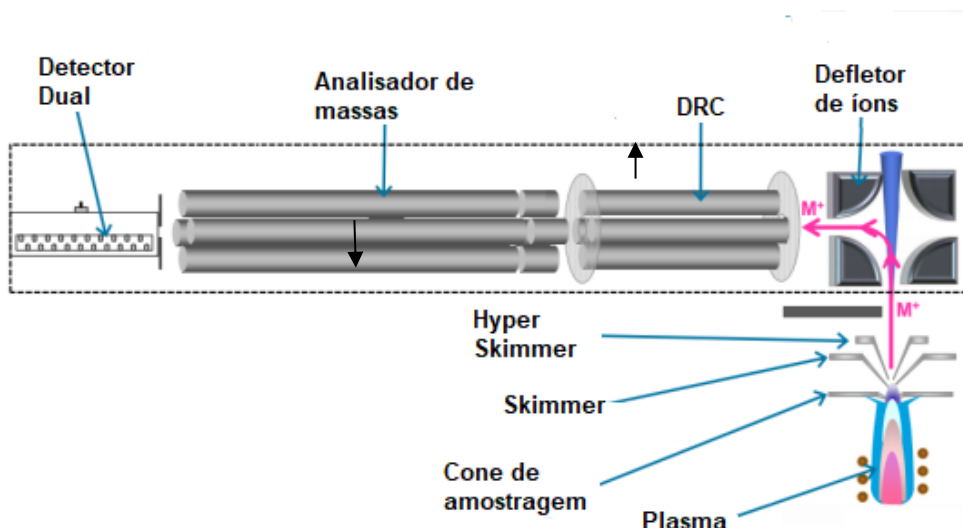


Figura 5. Esquema da interface do ICP-MS (Adaptado de Moraes, 2020).

1.6.4 Analisador de massas

O espectrômetro de massas requer um vácuo superior a $3,8 \times 10^{-5}$ Torr, enquanto o plasma é formado à pressão atmosférica. Portanto, a interface é uma região intermediária entre os dois sistemas, onde ocorre uma transição de pressão. A transição de pressão ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, uma bomba de vácuo mecânica reduz a pressão da região entre o cone amostrador e o cone *skimmer* para 1 Torr. Na segunda etapa, uma bomba turbomolecular ou de difusão de óleo reduz a pressão da região posterior ao cone *skimmer* para aproximadamente 10^{-5} Torr (Montaser, 1998; Taylor, 2001; Viana, 2018).

O analisador de massas é a parte principal do instrumento e é responsável por separar os íons de interesse, com razões m/z específicas, dos demais íons presentes no feixe cônico. O analisador está localizado entre a interface e o detector, a um vácuo de aproximadamente 10^{-5} Torr. Nele são definidas as condições da determinação, como resolução, sensibilidade etc. (Giné-Rosias, 1999; Taylor, 2001; Thomas, 2001; Viana, 2018).

A separação dos íons pode ser efetuada por várias abordagens, e cada técnica demanda um analisador de massas específico para otimizar o processo. Os principais analisadores utilizados são: tempo de voo, duplo foco e quadrupolo. O duplo foco é utilizado em instrumentos de alta resolução, enquanto o quadrupolo é mais comum em instrumentos de análise de rotina (Nogueira, 2023; Thomas, 2001).

O analisador quadrupolo é o mais utilizado na espectroscopia de massa (Figura 6). Ele é composto por quatro hastes metálicas hiperbólicas, posicionadas paralelamente de duas em duas, e equidistantes de um eixo central. As hastes são geralmente feitas de aço ou molibdênio, e podem ser revestidas de cerâmica metalizada com ouro para aumentar a resistência à corrosão. A operação do quadrupolo depende da aplicação de um campo elétrico alternado (RF) e de um campo elétrico constante (DC) às hastes. A um par de hastes opostas é aplicado um potencial elétrico positivo, enquanto ao outro par é aplicado um potencial elétrico negativo. Os íons entram no eixo central e são conduzidos em espiral ao longo das hastes, através da alternância do potencial elétrico aplicado. A intensidade dos potenciais elétricos gera variações na trajetória dos íons de diferentes razões m/z , resultando na separação dos mesmos (Nogueira, 2023; Thomas, 2001).

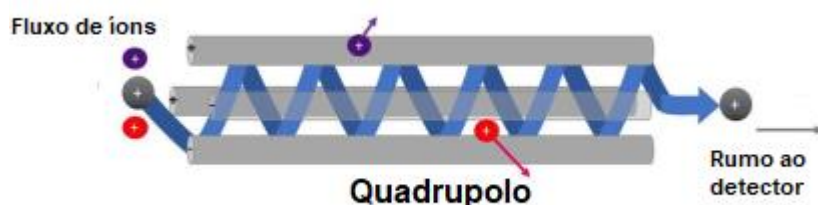


Figura 6. Esquema de um quadrupolo (Adaptado de Nogueira, 2023).

A resolução e a sensibilidade de abundância são os principais critérios de desempenho do quadrupolo. A resolução é a capacidade de separar os sinais do analito dos sinais dos interferentes, sendo definida como a largura de um sinal em 10 % da sua altura. A razão sinal/ruído ou sensibilidade instrumental é a contribuição de sinal da cauda de um sinal adjacente com uma unidade de massa maior ou menor que o do analito. Em geral, existe um compromisso entre a resolução e a sensibilidade dos analisadores. O quadrupolo é um analisador de massas com alta velocidade de análise, simplicidade de operação, alta estabilidade e baixo custo (Giné-Rosias, 1999; Taylor, 2001; Thomas, 2001).

1.6.5 Detector

O detector é responsável por medir a magnitude da corrente de íons que emergem do analisador de massas e convertê-la em sinal elétrico. Essa

magnitude é proporcional à concentração do íon no feixe iônico, que é proporcional à concentração do analito na amostra original. Portanto, é importante medir essa magnitude criteriosamente para obter-se uma análise quantitativa (Nogueira, 2023; Taylor, 2001; Viana, 2018).

Um detector adequado deve ter alta sensibilidade, baixo ruído e alta velocidade de resposta. O detector mais comumente utilizado em conjunto com o quadrupolo é o multiplicador de elétrons. Nele, os íons positivos colidem com o primeiro eletrodo, arrancando elétrons secundários. Esses elétrons são acelerados e chocam-se com os eletrodos seguintes, amplificando o sinal por meio de um efeito em cascata (Nogueira, 2023; Taylor, 2001; Viana, 2018).

Os detectores multiplicadores de elétrons – esquema apresentado na Figura 7 podem operar em dois modos: analógico e pulso. O modo analógico é utilizado para medir íons em concentrações mais elevadas, enquanto o modo pulso é utilizado para medir íons em concentrações mais baixas (Montaser, 1998; Thomas, 2001).

Na detecção dual, o sistema efetua uma varredura inicial dos elementos para determinar em quais posições de massa cada modo deve ser utilizado. Se o número de íons detectados for superior a um valor limite, o sinal é processado no modo analógico. Caso contrário, a multiplicação de elétrons segue por toda a cadeia de eletrodos e a medição é feita no modo pulso (Montaser, 1998; Thomas, 2001).

Após essa avaliação, uma segunda varredura é utilizada para a aquisição de dados. Nesta varredura, o detector alterna rapidamente entre os dois modos de acordo com a massa analisada. Essa configuração permite a determinação de íons em uma ampla faixa de concentração, sem que o analista precise saber previamente o modo a ser utilizado (Montaser, 1998; Thomas, 2001).

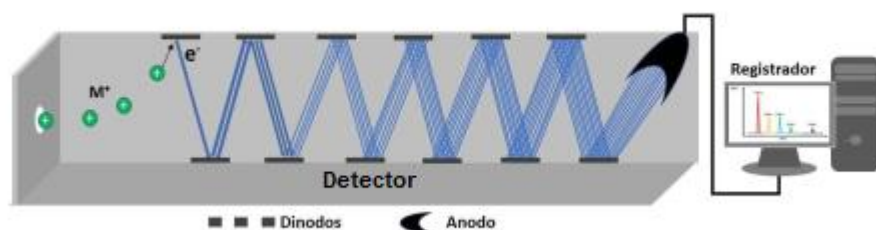


Figura 7. Esquema de um detector multiplicador de elétrons (Adaptado de Nogueira, 2023).

1.7 Caracterização de risco de tintas de cabelo

A caracterização de risco de uma tinta de cabelo é a avaliação da probabilidade de causar danos à saúde humana. Essa avaliação é realizada comparando o nível de exposição atual ou previsto com o nível de exposição considerado seguro. O nível de risco pode ser expresso como Margem de Segurança (MS), que é a magnitude pela qual o NOAEL (*No observed adverse effect level*) do efeito tóxico crítico excede a dose de exposição sistêmica (DES) (Marinovich et al., 2014; SCCS, 2012).

A fórmula para calcular a MS é a apresentada na Equação 1:

$$MS = \frac{NOAEL}{DES} \quad \text{Equação 1}$$

Com base em experiências anteriores de outros comitês científicos internacionais, o *Scientific Committee on Consumer Safety* (SCCS) considera que um valor de MS menor ou igual a 100 indica que o uso de um ingrediente em tintas de cabelo está associado a um risco significativo à saúde humana. Para que esse valor seja considerado adequado, o NOAEL deve ser derivado de um estudo oral de 90 dias com roedores ou cães (Figura 8), considerando a absorção oral como o pior caso de exposição (Marinovich et al., 2014; SCCS, 2012).

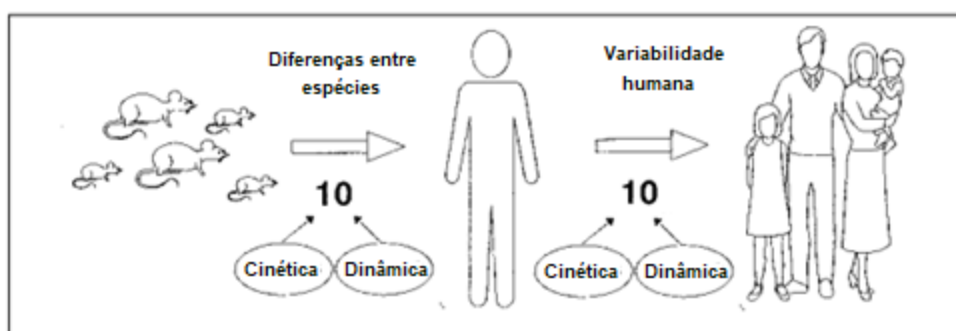


Figura 8. Representação esquemática da extrapolação de animal para ser humano (Adaptado de SCCS, 2012).

A DES de um ingrediente cosmético é a quantidade esperada de um ingrediente que entra na corrente sanguínea de um indivíduo adulto com massa corporal de 60 kg após o uso do produto cosmético (Iwegbue et al., 2016; Marinovich et al., 2014; SCCS, 2012).

A maioria dos produtos cosméticos, como as tintas de cabelo, são aplicados topicamente. Portanto, a disponibilidade sistêmica dos ingredientes

desses produtos dependerá fortemente da absorção dérmica. O SCCS foi o primeiro órgão a introduzir o conceito de DES, que considera o risco de efeitos sistêmicos causados pela dose real biodisponível, em vez da exposição externa (Marinovich et al., 2014; SCCS, 2012).

A absorção dérmica é um parâmetro importante na avaliação de segurança de produtos cosméticos. O guia de testes número 428 da OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico) descreve métodos *in vitro* para estimar a absorção dérmica. O SCCS também forneceu um guia específico para este tópico, intitulado *"Basic criteria for the in vitro assessment of dermal absorption of cosmetic ingredient"* (Marinovich et al., 2014; OCDE 2004; SCCS, 2012).

O SCCS discutiu a absorção cutânea e a extrapolação de valores de administração oral de produtos químicos. Se houver evidências de baixa biodisponibilidade oral, por exemplo, se a substância é pouco solúvel ou um óxido insolúvel, pode ser mais apropriado assumir que apenas 10 % da dose administrada está sistemicamente disponível (Marinovich et al., 2014; SCCS, 2012).

2 Objetivo

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia para decomposição e determinação multielementar em tintas de cabelo e avaliar a segurança desses produtos na saúde humana.

2.2 Objetivos Específicos

- Otimizar a massa mínima utilizada para obter-se a menor variação possível do resultado;
- Estabelecer parâmetros de mérito, utilizando como base o guia DOC-CGCRE-008 sobre validação de métodos analíticos (LOD, LOQ, precisão, tendência/recuperação).
- Avaliar a exatidão do método desenvolvido através de teste de adição e recuperação e análise de amostra de referência interna.
- Determinar as concentrações de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti e Zn em amostras de tintas de cabelo.
- Avaliar a segurança de produtos de acordo com método apresentado pela SCCS da União Europeia.

3 Materiais e métodos

3.1 Materiais e reagentes

O trabalho foi desenvolvido utilizando água ultrapura (resistividade 18 MΩ cm) obtida de um sistema Milli-Q (Merck, Milipore, EUA), HNO₃ 65% (m/m) P.A. (Hexis, Brasil) (bidestilado), H₂O₂ suprapur (Merck, Brasil). Também foram utilizados padrões multielementares: *Multi-Element Calibration Standard 3* (no Hg), *Multi-Element Calibration Standard 2* (ambos na concentração de 10 mg L⁻¹) e monoelementar de Hg (1.000 mg L⁻¹), PerkinElmer, EUA. Padrões monoelementares de Au, B, K, Na, Ti e Zn na concentração de 1.000 mg L⁻¹, Rh na concentração de 10 mg L⁻¹ (padrão interno; Al, Ca, Fe, P e Mg na concentração de 10.000 mg L⁻¹ (Merck, Alemanha); Br, I, Sb, Sn e Pd na concentração de 1.000 mg L⁻¹ (VHG Labs, EUA) e S 10.000 mg L⁻¹ (Dinâmica, Brasil).

Para o preparo das amostras e soluções analíticas foram utilizadas micropipetas de volume fixo (Kacil, Brasil) de 50, 100, 200, 500 e 1000 µL, micropipeta de volume variável 10 – 100 µL (Eppendorf, Alemanha), e micropipeta de volume variável 100 – 1000 µL (Kasvi, Brasil), tubos de polipropileno do tipo Falcon de 50,0 mL e 15,0 mL (Sarstedt, Alemanha).

Seguindo a metodologia do mineralograma capilar, desenvolvido no Labspectro, foram construídas curvas analíticas com 18 soluções, preparadas a partir de soluções intermediárias dos padrões multielementares e monoelementares. Os isótopos foram selecionados de acordo com a sua maior abundância e menor interferência espectral. As concentrações de Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sb, Se, Sn, Sr, U e V variaram de 5 a 80 µg L⁻¹, a de B variou de 11 a 580 µg L⁻¹, I de 2 a 160 µg L⁻¹, Fe, K, Na e Mg de 51 a 1080 µg L⁻¹, Ca de 71 a 2680 µg L⁻¹, P de 41 a 3280 µg L⁻¹, Au, Hg e Th de 0,5 a 20 µg L⁻¹, Al de 11 a 380 µg L⁻¹, Zn de 11 a 280 µg L⁻¹ e S de 10 a 500 mg L⁻¹. As soluções analíticas foram preparadas com a concentração de ácido nítrico de 10 % (v/v).

3.2 Instrumentação

Para a metodologia de preparo das amostras foram utilizados: balança analítica com precisão de 0,0001 g (Shimadzu, Japão), bloco digestor DAB-3 (Berghof, Alemanha), dispensador automático (Brand, EUA). Para análise das amostras, utilizou-se o equipamento de ICP-MS Nexlon 300X (PerkinElmer, EUA). As condições operacionais do equipamento estão ilustradas na Tabela 3. Todos os equipamentos utilizados encontram-se no Labspectro da PUC-Rio.

Tabela 3. Parâmetros operacionais do equipamento Nexlon 300X

Parâmetro	Valor
Vazão de argônio do plasma	17,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,10 L min ⁻¹
Vazão do gás nebulizador	0,92 L min ⁻¹
Potência da radiofrequência	1100 W
% de íons bivalentes	< 3,0
% de óxidos	<3,0
Número de replicatas	3

3.3 Amostras

O estudo foi realizado com 10 marcas de tintas, totalizando 26 amostras, adquiridas no comércio local da cidade do Rio de Janeiro. No decorrer do trabalho as amostras serão representadas pela sigla correspondente ao tipo de tintura empregada, seguida pelo número da amostra: T (tinta) e H (henna). Na Tabela 4 apresenta-se as amostras e suas variações de cores, seguidas das Tabelas 5 a 14 que listam os ingredientes de cada marca e suas funções.

Tabela 4. Codificação das amostras e variações de cores

Marca	Cores
T01	Preto
T02	Rosa, Azul e Lilás
T03	Preto, Louro e Ruivo
T04	Preto, Louro e Ruivo
T05	Preto, Louro e Ruivo
T06	Verde jade, Azul safira e Laranja ágata
T07	Preto, Louro e Ruivo
T08	Preto, Louro e Ruivo
T09	Preto
H01	Castanho, Louro e Ruivo

Tabela 5. Lista de ingredientes da marca T01

Ingrediente	Função
Água	Solubilização de ativos
Glicerina	Condicionante
Álcool	Veículo
Enxofre	Promover a deposição do sal de chumbo
Acetato de Chumbo	Tintura progressiva
Cloreto de Amônio	Aumentar o pH do cabelo durante a coloração
Nonoxynol-95 (C₂₁H₃₆O₄)	Surfactante não-iônico
Perfume	Fragrância

Tabela 6. Lista de ingredientes da marca T02

Ingrediente	Função
Água	Solubilização de ativos
EDTA dissódico	Agente quelante
Hidroxietilcelulose	Espessante
Álcool Cetearílico	Emoliente - estabilizante de emulsão
Ceteareth-20 (C₆H₁₂N₂O₂)	Surfactante não-iônico - Emulsificante o/a
Parafina Líquida	Emoliente
Glicerina	Condicionante
Cloreto de Cetrimônio	Conservante - antiestático
Metilchloroisotiazolinona	Conservante de ação bactericida
Metilisotiazolinona	Conservante
Seda hidrolisada	Agente formador de filme nos cabelos
Basic violet 16 (C₂₃H₂₉ClN₂)	Corante
HC blue 2 (C₁₂H₁₉N₃O₅)	Corante
Basic blue 75 (C₂₂H₂₂Cl₃N₃OZn)	Corante
Perfume	Fragrâncias

Tabela 7. Lista de ingredientes da marca T03

Ingrediente	Função
Água	Solubilização de ativos
Álcool Cetearílico	Emoliente - estabilizante de emulsão
Cocamidopropil betaina	Surfactante zwitteriônico
Hidróxido de Amônio	Abre as cutículas do cabelo para facilitar a entrada de pigmentos
Ceteareth-20	Surfactante não-iônico - Emulsificante o/a
Ácido Esteárico	Ácido graxo - estabilizante de emulsões - condicionante
Cloreto de Cetrimônio	Conservante - antiestático
Álcool Oleico	Ácido graxo - Emoliente - emulsificante - controlador de viscosidade
Acetamide MEA	Condicionante - antiestático
Ácido Eritórbco	Antioxidante
Metabissulfito de Sódio	Conservante - antioxidante
EDTA	Sequestrante - Estabilizante
Manteiga de Butyrospermun Parkii	Condicionador - oclusivo
Etilhexil methoxycinamato	Filtro solar químico
Ethyl Olivat	Emoliente
Glicerina	Condicionante
Óleo de semente de Helianthus Annus	Óleo de girassol - emoliente
Sodium PCA	Antiestático - umectante
Lactato de Sódio	Tampão - Umectante - Queratolítico
Arginina	Aminoácido - estrutura capilar
Ácido Aspártico	Aminoácido - estrutura capilar
PCA	Pirrolidona - umectante derivado do ácido glutâmico
Proteína de semente de Oryza saliva	<i>Bulking agent</i>
Ácido Fítico	Antioxidante contra danos solares
Óleo de fruta de Olea Europaea	Triglicerídeo - antioxidante
Extrato de Oryza saliva	Umectante - antioxidante - agente quelante
Glicina	Aminoácido - estrutura capilar
Alanina	Aminoácido - estrutura capilar
Óleo de Semente de Vitis vinífera	Óleo de semente de uva - nutrição
Serina	Aminoácido - estrutura capilar
Valina	Aminoácido - estrutura capilar
Óleo de Argania spinosa	Óleo de argan - protege a cor
Óleo de semente de Macadâmia ternofolia	Emoliente
Óleo de Persea gratíssima	Óleo de abacate - emoliente
Prolina	Aminoácido - estrutura capilar
Threonina	Aminoácido - estrutura capilar
Isoleucina	Aminoácido - estrutura capilar
Óleo de semente de Simmondsia Chinensis	Óleo de semente de jojoba - condicionador

Continuação da Tabela 7.

Benzoato de Sódio	Conservante - antifúngico - antimicrobiano
Oleo de Cocos Nucifera	Óleo de coco - emoliente
Histidina	Aminoácido - estrutura capilar
Fenilalanina	Aminoácido - estrutura capilar
Gluconato de Cálcio	Condicionante

Tabela 8. Lista de ingredientes da marca T04

Ingrediente	Função
Água	Solubilização de ativos
EDTA	Sequestrante - Estabilizante
Metabissulfito de Sódio	Conservante - antioxidante
Ácido Eritórbico	Antioxidante
Propileno Glicol	Veículo - fixador de perfumes
Glicerina	Condicionante
Cloreto de Hidroxietil cetearamidopropildimônio	Antiestático - Condicionante
Behenyl Alcohol	Álcool graxo - estabilizador de emulsões
Álcool Cetearílico	Emoliente - estabilizante de emulsão
Lauril Pirrolidona	Surfactante
Álcool Isocetílico	Álcool graxo - emoliente - controlador de viscosidade
Glicina	Aminoácido - estrutura capilar
Etanolamina	Estabilizante de espuma
Ácido Oleico	Ácido graxo - estabilizante de emulsões - condicionante
Cloreto de Behentrimonium	Antiestático - conservante
Polysorbate 60	Solubilizante e emulsionante
Glyceryl Stearate	Surfactante catiônico
Álcool Cetílico	Álcool graxo - emoliente - estabilizante de emulsões
Ceteareth-20	Surfactante não-iônico - Emulsificante o/a
Oleo de Cocos Nucífera	Óleo de coco - emoliente
Óleo de Macadâmia ternofolia	Emoliente
Óleo de Semente de Mangifera Indica	Óleo de manga - emoliente
Óleo de Olea Europaea	Triglicerídeo - antioxidante
Perfume	Fragrância
Gossypium herbaceum	Óleo de algodão - emoliente
Óleo de Prunus amygdala's dulcis	Óleo de Amêndoa Doce - Emoliente
Óleo de Glicina soja	Emoliente
Óleo de Persea gratíssima	Óleo de abacate - emoliente
Óleo de semente de Theobroma cacao	Óleo de cacau - emoliente
Tocoferol	Antioxidante
Sodium PCA	Antiestático - umectante
Pó de diamante	Luminosidade
Ácido Lático	Antiestático
Sorbato de Potássio	Conservante
Benzoato de Sódio	Conservante
Goma Xantana	Espessante
Limoneno	Fragrância

Tabela 9. Lista de ingredientes da marca T05

Ingrediente	Função
Água	Solubilização de ativos
Hidroxietilcelulose	Espessante
Cloreto de Behentrimonium	Antiestático - conservante
Estearamidopropil dimetilamina	Surfactante catiônico - condicionante
Álcool Cetearílico	Emoliente - estabilizante de emulsão
Lauril Sulfato de Sódio	Surfactante aniônico
Hidróxido de Amônio	Abre as cutículas do cabelo para facilitar a entrada de pigmentos
Etanolamina	Surfactante
Poliquaternum 7	Polímero catiônico - antiestático - condicionante
Perfume	Fragrância
Ceteareth-20	Surfactante não-iônico - Emulsificante o/a
Álcool Cetílico	Álcool graxo - emoliente - estabilizante de emulsões
Acrylates copolimero	Polímero formador de filme
Ácido Láctico	Antiestático
Cloreto de Cetrimônio	Conservante - antiestático
Glicerina	Condicionante
Propileno Glicol	Veículo - fixador de perfumes
Óleo de Arganis spinosa kernel	Óleo de argan - protege a cor
Óleo de Semente de Linun usitatissimum	Óleo de linho - emoliente
Óleo de Semente de Helianthus annus	Óleo de girassol - emoliente
Óleo de Flor de Nelumbium speciosum	Óleo de flor de lótus - emoliente
Óleo de Semente de Vitis vinífera	Óleo de semente de uva - nutrição
Óleo de Semente de Bertholletia excelsa	Óleo de castanha-do-pará - emoliente
Ácido Eritórbico	Antioxidante
Hidrossulfito de Sódio	Agente redutor
EDTA	Sequestrante - Estabilizante

Tabela 10. Lista de ingredientes da marca T06

Ingrediente	Função
Água	Solubilização de ativos
Álcool Cetearílico	Emoliente - estabilizante de emulsão
Ceteareth-20	Surfactante não-iônico - Emulsificante o/a
Dióxido de Titânio	Filtro Solar - Pigmento branco
Ácido Láctico	Umectante
Mica	Efeito Perolado
Glicerina	Condicionante
Parafina Líquida	Emoliente - estabilizante de emulsão
Amodimeticona	Condicionante
Trideceth-12	Surfactante
Cloreto de Cetrimônio	Conservante - antiestático
Methilisotiazolinona	Conservante
Meticloroisotiazolinona	Conservante de ação bactericida
HC Blue 15 C₂₃H₂₅Cl₂N₂O₄P	Pigmento
Basic Yellow 87 (C₁₅H₁₉N₃O₄S)	Pigmento
HC Red 3 (C₈H₁₁N₃O₃)	Pigmento
HC Yellow 2 (C₈H₁₀N₂O₃)	Pigmento
HC Blue 15 C₂₃H₂₅Cl₂N₂O₄P	Pigmento
HC blue 2 (C₁₂H₁₉N₃O₅)	Pigmento
Basic Yellow 87 (C₁₅H₁₉N₃O₄S)	Pigmento
Basic Yellow 87 (C₁₅H₁₉N₃O₄S)	Pigmento
HC Yellow 2 (C₈H₁₀N₂O₃)	Pigmento
HC Red 3 (C₈H₁₁N₃O₃)	Pigmento
HC Yellow 2 (C₈H₁₀N₂O₃)	Pigmento

Tabela 11. Lista de ingredientes da marca T07

Ingrediente	Função
Fosfato de Amido Hidroxipropílico	Regulador de viscosidade
Perborato de Sódio	Oxidante
Sulfato de Sódio	Regulador de viscosidade
Sulfato de P-Phenilenediamina	Corante capilar
Cloreto de Sódio	Espessante
Hidroxietilcelulose	Espessante
Talco	Auxilia na dispersão de pigmentos
Silicato de Sódio	Espessante
Sulfato de 2-amino-4-hydroxietilaminoanisole	Corante capilar
Água	Solubilização de ativos
Benzoato de Sódio	Conservante
Estearato de Magnésio	Modificador reológico
Perfume	Fragrância
Acetato de Sódio	Tampão
Lauril Sulfato de Sódio	Surfactante aniônico
Amido de Milho	Agente antiaglomerante
Celulose	Espessante
Glicerina	Condicionante
Hexil Cinamal	Fragrância
Linalool	Fragrância
Sorbato de Potássio	Conservante
Extrato de flor de Eugenia Caryophyllus	Óleo de cravo - adstringente
Extrato de Theobroma Cacao	Óleo de cacau - emoliente
Extrato de flor de Gomphrena Globosa	Óleo de flor de amaranto - Antioxidante
Extrato híbrido de Rosa	Emoliente
Extrato de Folha de Camellia Sinensis	Extrato de chá verde
Extrato de flor de hibisco	Emoliente

Tabela 12. Lista de ingredientes da marca T08

Ingrediente	Função
Água	Solubilização de ativos
Álcool Cetearílico	Emoliente - estabilizante de emulsão
Hidróxido de Amônio	Abre as cutículas do cabelo para facilitar a entrada de pigmentos
Ácido Esteárico	Condicionante
Ácido Palmítico	Emoliente
Cocamide MEA	Surfactante não-iônico
Propilenoglicol	Umectante
Dimetilsulfonato de 2,3-Diaminohidropirazolona	Corante capilar
4-amino-2-hidroxitolueno	Corante precursor de tintas oxidativas
p-aminofenol	Corante capilar
5-amino-6-cloro-o-cresol	Corante capilar
Ácido Ascórbico	Antioxidante
Sulfito de Sódio	Conservante
Hidróxido de Sódio	Ajuste de pH
Lauril Sulfato de Sódio	Surfactante aniônico
Hidroxietoxiaminopirazolopiridina HCl	Corante precursor de tintas oxidativas
Metabissulfito de Sódio	Antioxidante
Proteína de trigo hidrolisada	Condicionante
Fenoxetanol	Conservante
PEG-40	Surfactante
PPG-8	Copolímero - formador de filme
Salicilato de etilhexil	Antioxidante
Poliquartenium-6	Polímero formador de filme
Dipropilenoglicol	Umectante
Cloreto de Cetrimônio	Condicionante
EDTA	Sequestrante - estabilizante
Glicerina	Emoliente
Ácido Mirístico	Estabilizante
Perfume	Fragrância
Miristato de isopropil	Condicionante

Tabela 13. Lista de ingredientes da marca T09

Ingrediente	Função
Água	Solubilização de ativos
Glicerina	Condicionante
Álcool	Veículo
Enxofre	Promover a deposição do sal de chumbo
Acetato de Chumbo	Tintura progressiva
Cloreto de Amônio	Aumentar o pH do cabelo durante a coloração
Hexil Cinamal	Fragrância
Linalool	Fragrância
Perfume	Fragrância

Tabela 14. Lista de ingredientes da marca H01

Ingrediente	Função
Lawsonia Inermis Leaf Extract (Henna)	Corante capilar
Indigofera Tinctoria Leaf Powder (Índigo)	Corante capilar
Phyllanthus Emblica Fruit Powder (Amla)	Condicionante
Acacia Concinna Fruit Powder (Shikakai)	Condicionante
Terminalia Bellerica Fruit Powder	Antioxidante

3.4 Preparo da amostra

3.4.1 Otimização da massa mínima de amostra

Para padronizar a quantidade de amostras, é necessário utilizar uma massa constante de amostra. Para a otimização da massa utilizada, foram avaliadas alíquotas da amostra T04 na cor Louro com diferentes massas de amostra: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg, que foram pesadas por diferença dentro do frasco do bloco digestor. Após isso, seguindo metodologia adaptada de Iwegbue et al., 2016 e Popowicz e Santos-Tonial (2021), adicionou-se 10 mL de HNO₃ 65 % (m/m) bidestilado e colocou-se no bloco digestor com programação apresentada na Tabela 15. A taxa de aquecimento foi baixa pois nos primeiros testes já foi constatado o risco de explosividade das amostras. Após o tempo de decomposição, a amostra foi transferida para um tubo Falcon de 50 mL,

avolumada e, depois, alíquotas dessa solução foram transferidas a tubos de 15 mL e diluídas 2x para atingir a mesma acidez da curva analítica (10 %).

Tabela 15. Programação do bloco digestor

Etapas	Rampa (min)	Hold (min)	Temperatura (°C)
1	30	30	100
2	30	30	120
3	30	30	140
4	30	30	150
5	30	30	160
6	30	30	215

3.4.2 Otimização do volume de HNO₃

Em análises por ICP-MS, normalmente emprega-se apenas ácido nítrico entre as opções de ácidos minerais. O ácido clorídrico interfere em vários elementos, o ácido sulfúrico apresenta um alto grau de impurezas e o ácido fluorídrico é perigoso para usar. Para que o uso de ácido nítrico fosse minimizado, com a massa otimizada no item 3.4.1, variou-se os volumes de ácido nítrico 65 %: 2,5 mL, 7,5 mL e 10,0 mL e depois repetiu-se o mesmo procedimento acima em bloco digestor.

3.5 Estabelecimento dos Parâmetros de Mérito

3.5.1 Parâmetros relacionados à sensibilidade

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), dependentes da inclinação da curva analítica, foram calculados. Para a avaliação foram preparados e analisados individualmente dez brancos do método (HNO₃ a 10 % v/v). A partir do desvio padrão (DP) dos quocientes sinal do analito/sinal do padrão interno (Rh) das 10 medidas do branco, e dos coeficientes de inclinação da reta (*slope*) foram determinados os LOD e LOQ tanto instrumental quanto do método, conforme as equações 2 e 3 apresentadas abaixo.

$$LOD = \frac{3 \times DP}{Inclinação da reta}$$

Equação 2

$$LOQ = \left(\frac{10 \times DP}{\text{Inclinação da reta}} \right) \times FD \quad \text{Equação 3}$$

Onde FD é o fator de diluição da amostra (demonstrado na Equação 4 abaixo).

$$FD = \frac{\text{Volume final da solução (mL)}}{\text{Massa de amostra (g)}} \quad \text{Equação 4}$$

3.5.2 Exatidão

3.5.2.1 Teste de adição e recuperação

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo (*spike*). As amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações (baixa, média e alta) da faixa de uso do método. A limitação deste procedimento é a de que o analito adicionado não está necessariamente na mesma forma que a presente na amostra. A presença de analitos adicionados em uma forma mais facilmente detectável pode ocasionar avaliações excessivamente otimistas da recuperação (INMETRO, 2020).

Foram realizadas três adições de elementos baseadas nas concentrações encontradas, uma em concentração intermediária na amostra T04 na cor Louro, variando de 50 µg L⁻¹ a 10 mg L⁻¹ e outras duas na amostra T09 na cor preta em concentração baixa de 10 µL⁻¹ a 10 mg L⁻¹ e intermediária de 100 µL⁻¹ a 20 mg L⁻¹. Após a adição na amostra seguiu-se o mesmo procedimento descrito em 3.4.1. A porcentagem de recuperação para as amostras fortificadas foi calculada conforme a Equação 5:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C1 - C2}{C3} \right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

C1 – concentração do analito na amostra fortificada

C2 – concentração do analito na amostra não fortificada

C3 – concentração de analito adicionada à amostra fortificada

3.5.2.2 Análise de amostras de referência

Foi utilizada a amostra de referência interna de cabelo humano recebida como doação e finamente triturada e homogeneizada, visto que não foi encontrada amostra certificada de tinta de cabelo.

3.5.2.3 Precisão

Na ausência de um material de referência certificado, a precisão foi estimada através do desvio padrão relativo das medidas de três replicatas independentes da amostra H01 na cor Castanho.

3.6 Estatística aplicada

Os resultados obtidos no equipamento de ICP-MS foram transferidos para uma planilha no Microsoft Excel® e análise estatística, bem como a construção dos gráficos foi conduzida no mesmo.

Foi aplicado o teste Q de Dixon e Intervalo Interquartil (IQR) para exclusão de *outliers* de um grupo de resultados. Para cada uma das diferentes otimizações foram comparados os resultados obtidos para cada elemento através do teste t de *Student*, bicaudal com 95 % de intervalo de confiança. O mesmo foi utilizado para comparações entre valores encontrados com os valores da amostra de referência, segundo a Equação 6:

$$t = \left(\frac{\frac{(X_M - \mu_0)}{s}}{\frac{1}{n^2}} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Onde X_m é a média dos resultados de um elemento, s é seu desvio padrão, μ_0 é o valor real, n é o número de resultados e t é o valor de t calculado que será comparado com o valor de t tabelado para 95 % de intervalo de confiança. Usou-se como critério de inferência significativa valores em todos os testes que apresentaram valor de $p < 0,05$. Utilizando-se $n=3$, o valor de t tabelado é de 3,18.

Foi utilizado o Z-score como parâmetro de comparação entre a amostra de referência e a amostra para assegurar a precisão. Ele é uma medida numérica que descreve a relação entre um valor e a média de um grupo de valores. Pode ser calculado segundo a Equação 7.

$$Z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \quad \text{Equação 7}$$

Onde x é a média, μ é a média do teste e σ é o desvio padrão.

3.7 Avaliação da dose de exposição sistêmica e margem de segurança

Como é conhecido, há três formas de exposição a elementos tóxicos e potencialmente tóxicos (a) ingestão direta, (b) inalação através de boca e nariz, (c) absorção dérmica. Para os elementos de estudo, no campo dos cosméticos, a absorção dérmica é a via mais importante de estudo (Kilic, Kilic e Soylak, 2020).

O risco da exposição humana a elementos contidos nas tintas capilares pode ser avaliado utilizando o fator de incerteza chamado MS. Este é a razão do NOAEL do elemento sobre a sua DES, como indicado na Equação 1 (Iwegbue et al., 2016; SCCS, 2012).

Informações sobre a dosagem sistêmica de metais em cosméticos pode ser obtida levando em consideração a quantidade de produto aplicado por dia, a área superficial de aplicação, a concentração do metal no produto cosmético sob investigação, a absorção dérmica desse contaminante em particular e o valor de massa corporal (Iwegbue et al., 2016; SCCS, 2012).

A dosagem de exposição sistêmica (DES) é dada pela Equação 8:

$$DES = \frac{Cs \times AA \times SSA \times F \times RF \times BF}{BW} \times 10^{-3} \text{ (}\mu\text{g kg}^{-1} \text{ bw day}^{-1}\text{)} \quad \text{Equação 8}$$

Onde Cs é a concentração do analitos (mg kg^{-1}); AA é a quantidade de cosmético aplicada por dia (35 g por aplicação / média entre os fabricantes); SSA é a área superficial da pele (580 cm^2); F é a frequência de aplicação (0,021); RF é o fator de retenção (0,1 para colorações temporárias e permanentes); BF é o fator de bioacessibilidade oral; BW é a massa corporal em (kg) e 10^{-3} é o fator de conversão de unidade. Os valores de AA , SSA , F e RF utilizados na estimativa de DES e MS deste presente trabalho foram valores padrão estabelecidos pelo SCCS e uma massa corporal padrão de 60 kg foi adotada. Os valores de NOAEL dos metais foram obtidos a partir de sua dose oral de referência (RfD) multiplicando o mesmo pelo fator de incerteza (UF) e pelo fator de modificação (MF). A dose oral de referência é uma estimativa da exposição diária da população, incluindo

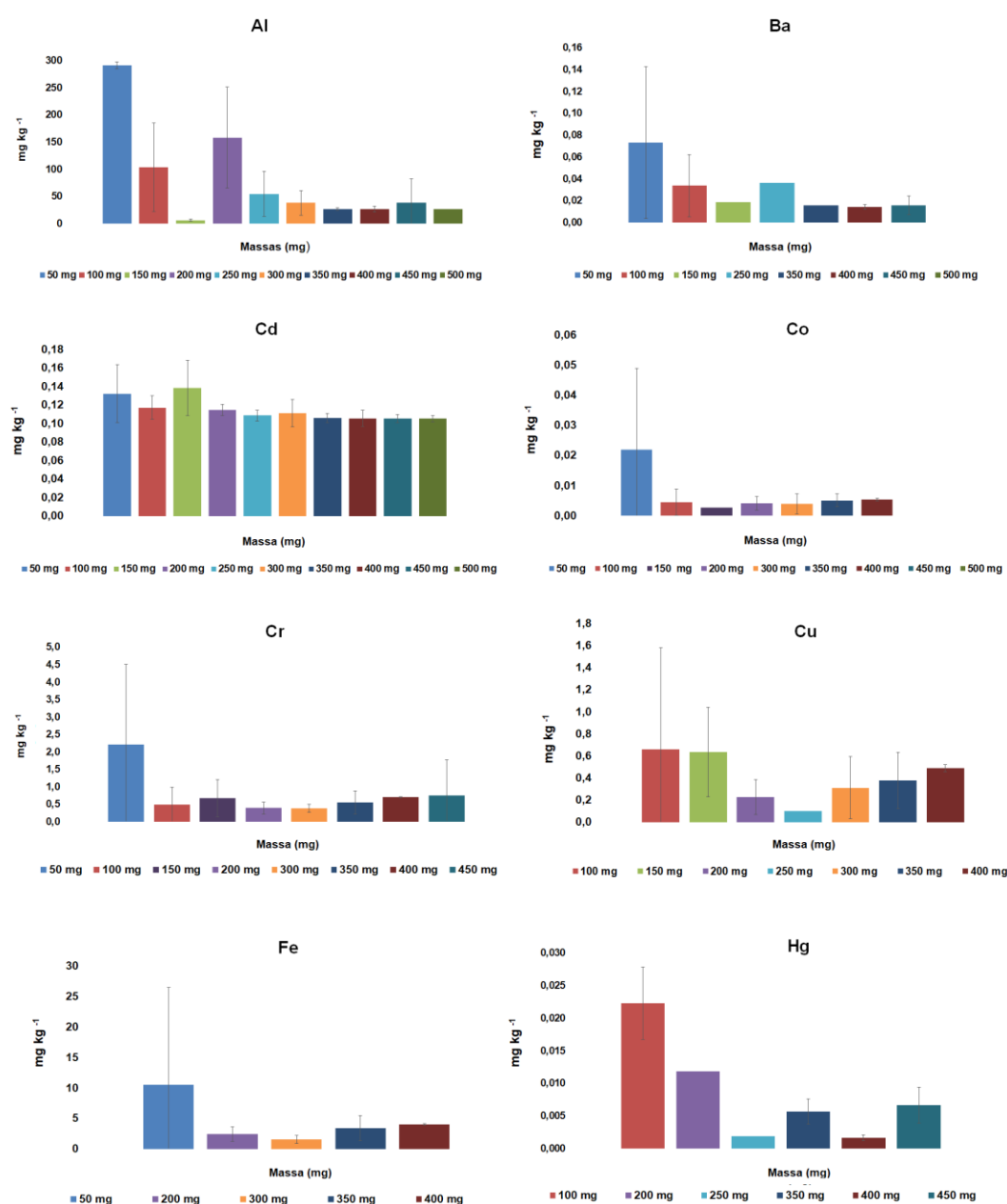
subgrupos sensíveis que provavelmente não apresentarão risco significativo de efeitos deletérios ao longo de sua vida. O UF representa o fator de incerteza (refletindo a confiança geral dos conjuntos de dados) enquanto MF representa o fator de modificação (baseado no critério científico utilizado). No presente trabalho os valores padrão de UF e MF adotados foram de 100 e 1 respectivamente. Os RfD (em $\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) para os metais foram Pb (4×10^{-3}), Cd (1×10^{-3}), Cr (3×10^{-3}), Co (3×10^{-4}), Zn (3×10^{-1}), Fe (7×10^{-1}), Cu (4×10^{-2}), Mn ($1,4 \times 10^{-3}$) e Ni (2×10^{-3}) (Iwegbue et al., 2016; SCCS, 2012; Storelli, 2008; US EPA, 2011).

A OMS propôs um valor mínimo de MS de 100 como aceitável para garantir a segurança do produto. O SCCS reconheceu o fato de que em vários cálculos convencionais de MS, a biodisponibilidade oral da substância é considerada 100 % se os dados de absorção oral estiverem disponíveis. Porém, é considerado apropriado assumir que não mais do que 50 % de uma dose administrada oralmente está disponível sistemicamente (Iwegbue et al., 2016; SCCS, 2012; Storelli, 2008; US EPA, 2011).

4 Resultados e Discussão

4.1 Teste de massa mínima

De acordo com o item 3.4.1, trabalhar com uma massa fixa é ideal para obter resultados mais precisos e consistentes. Portanto, foram analisadas três alíquotas de cada massa trabalhada, totalizando 30 alíquotas. Os resultados dessas análises estão apresentados na Figura 9. No Anexo A na Tabela S. 1 encontram-se os resultados detalhados.



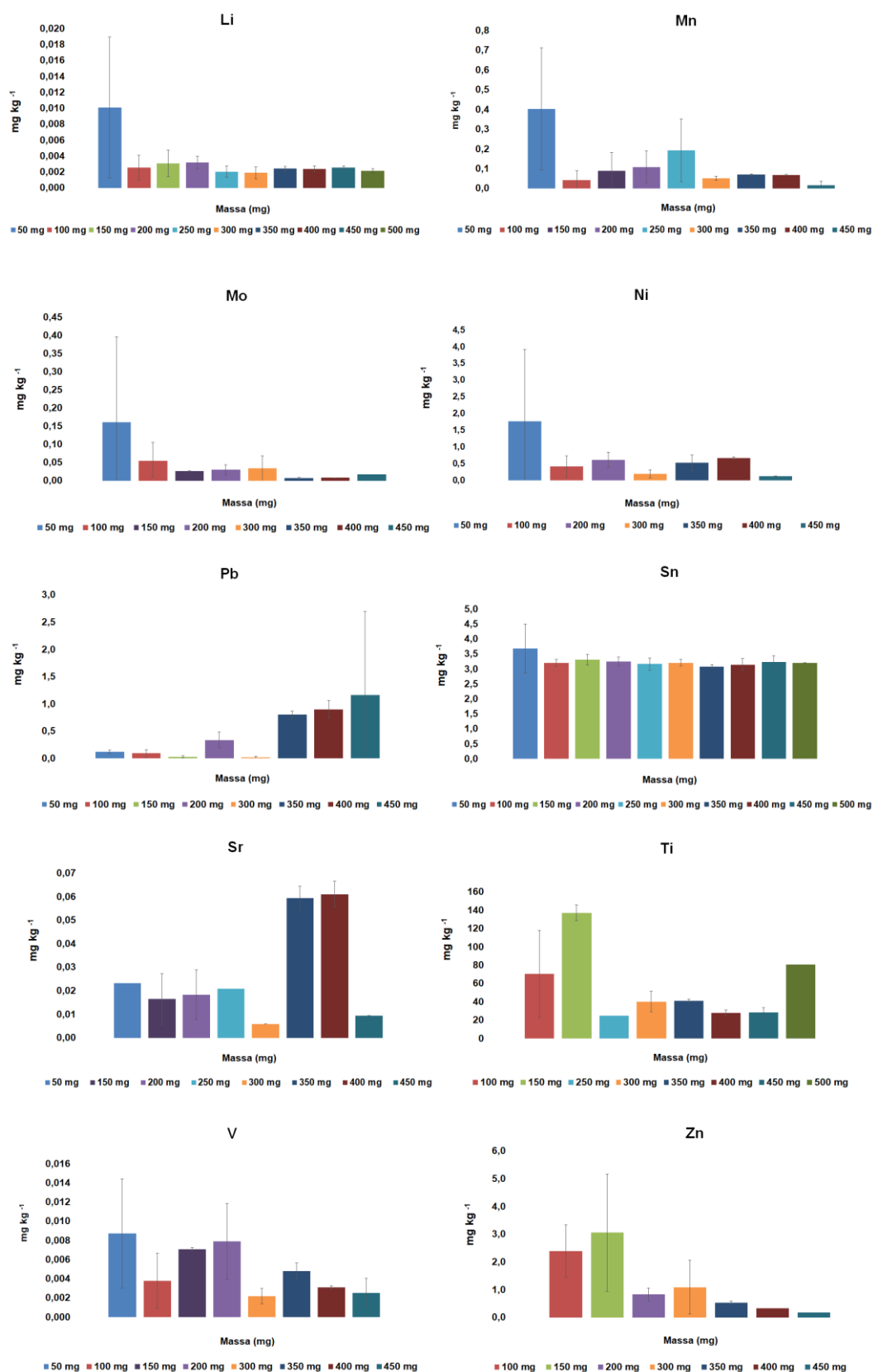


Figura 9. Médias e desvios-padrão das concentrações elementares obtidas, em mg kg⁻¹, utilizando massas de amostra de tinta de cabelo entre 50 mg e 500 mg (com n = 3 para cada massa).

A faixa de massa de maior linearidade foi entre 350-400 mg, pois abaixo ou acima dessa faixa, nota-se uma diferença significativa na concentração encontrada para alguns elementos, além de apresentarem desvios-padrão relativos mais elevados, chegando a 70 %. Aplicando o teste-t de *Student*, obtém-se o resultado da Figura 10.

Elemento	50x100	100x150	150x200	200x250	250x300	300x350	400x450	450x500
Al								
Ba								
Cd								
Co								
Cr								
Cu								
Fe								
Hg								
Li								
Mn								
Mo								
Ni								
Pb								
Sn								
Sr								
Ti								
V								
Zn								

Figura 10. Teste t de Student para as massas 50 a 500 mg, em cinza (não significativas, $p > 0,05$) e em preto (significativas, $p < 0,05$).

A análise do teste t de Student mostrou que, a partir da massa de 300 mg, os resultados dos elementos analisados apresentaram menor probabilidade de apresentar diferenças significativas ($p < 0,05$). Portanto, optou-se por trabalhar com as massas de 350 mg e 400 mg, reduzindo o consumo de reagentes. Os resultados detalhados desta análise estão no Anexo A.

4.3 Teste de volume de HNO₃

Após a determinação da massa mínima de amostra, realizou-se a decomposição em bloco digestor utilizando-se 3 volumes de HNO₃. Realizou-se um teste t de Student entre os resultados obtidos, e o intervalo que menos apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) foi 7,5 a 10 mL.

Alguns elementos como Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo e Hg ficaram abaixo do LOQ quando utilizado o volume de 7,5 mL. Para os elementos que ficaram acima do LOQ plotou-se um gráfico com as variâncias das concentrações dos elementos utilizando cada um dos volumes. Como o coeficiente de variação dos elementos foi menor utilizando-se 10 mL, esse foi o volume definido para o método. O gráfico encontra-se abaixo na Figura 11.

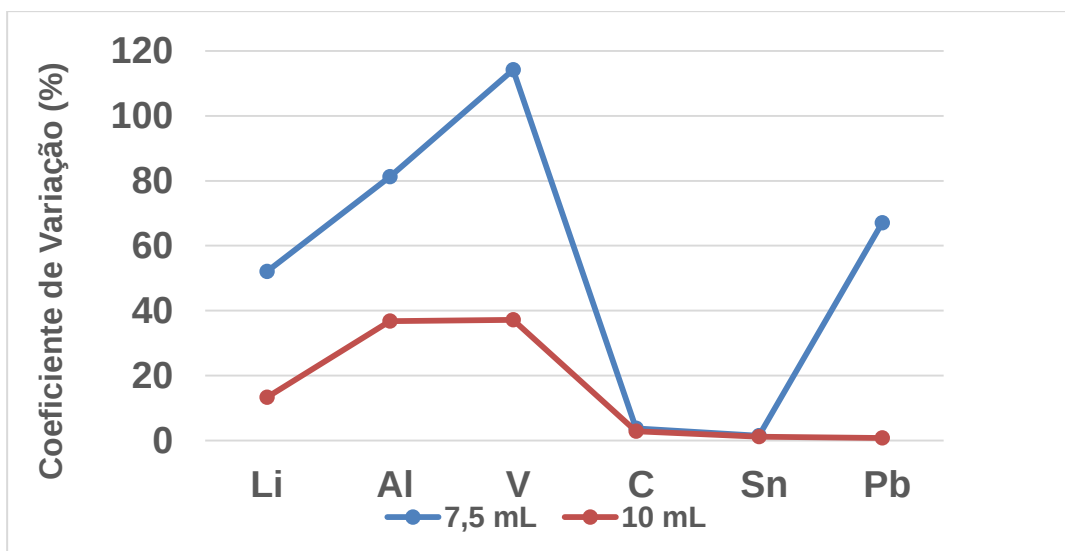


Figura 11. Coeficiente de variação (%) das concentrações obtidas por ICP-MS para 7,5 mL e 10 mL de HNO₃.

O resultado detalhado deste teste encontra-se na Tabela S. 2 no Anexo B.

4.4 Estabelecimento dos Parâmetros de Mérito

4.4.1 Parâmetros relacionados à sensibilidade

Na Tabela 16 são apresentados os coeficientes de determinação (R^2), das curvas analíticas, que foram todos maiores do que 0,999. Os limites de detecção instrumental, em $\mu\text{g L}^{-1}$, e limites de quantificação do método, considerando o fator de diluição da amostra, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, para os elementos

determinados nas amostras obtidos com o equipamento Nexlon 300X também são mostrados.

Tabela 16. Isótopos monitorados, coeficientes de determinação das curvas analíticas (R^2), limites de detecção instrumental (LOD) e limites de quantificação do método (LOQ) para os elementos determinados nas amostras

Isótopo	Coeficiente de determinação	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
²⁷ Al	0,99912	0,35	120
¹³⁷ Ba	0,99991	0,03	9,8
¹¹⁴ Cd	0,99999	0,005	1,6
⁵⁹ Co	0,99998	0,004	1,4
⁵³ Cr	0,99968	0,05	16,7
⁶⁵ Cu	0,99955	0,08	27
⁵⁷ Fe	0,99970	1,8	598
²⁰² Hg	0,99903	0,002	0,59
⁷ Li	0,99963	0,001	0,41
⁵⁵ Mn	0,99962	0,01	3,3
⁹⁸ Mo	0,99958	0,004	1,4
⁶⁰ Ni	0,99985	0,02	7,4
²⁰⁸ Pb	0,99999	0,008	2,5
¹¹⁸ Sn	0,99984	0,02	5,5
⁸⁸ Sr	0,99992	0,02	5,5
⁴⁷ Ti	1,00000	59	19670
⁵¹ V	0,99975	0,003	0,85
⁶⁶ Zn	0,9999	0,30	96

Na Tabela 17 encontram-se os LOD e LOQ encontrados em alguns artigos que realizaram análises de tintas. Os limites obtidos no presente trabalho são menores do que os encontrados na literatura, bem como a variedade de elementos determinados é maior.

Tabela 17. Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) encontrados na literatura

Referência	BOBOAKER et al., 2019		IWEGBUE et al., 2016		KHALILI et al., 2019		MOSTAFALI et al., 2021	
Equipamento utilizado	ICP-MS (PerkinElmer Elan 9000)		FAAS (PerkinElmer Analyst 200)		ICP-MS		ICP OES (PerkinElmer Optima 2100 DV)	
Elemento	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Al	NA	NA	NA	NA	1	3,3	NA	NA
Ba	NA	NA	NA	NA	0,05	0,2	NA	NA
Cd	0,004	0,005	20	60	0,05	0,2	28	84
Co	NA	NA	40	120	0,1	0,3	7	20
Cr	NA	NA	40	120	0,05	0,2	21	63
Cu	NA	NA	20	60	0,1	0,3	NA	NA
Fe	NA	NA	30	90	100	330	NA	NA
Hg	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Li	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Mn	NA	NA	30	90	100	330	NA	NA
Mo	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ni	NA	NA	20	60	NA	NA	14	42
Pb	0,002	0,004	30	90	10	33	31	93
Sn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sr	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Ti	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
V	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Zn	NA	NA	40	120	NA	NA	NA	NA

4.4.2 Exatidão

4.4.2.1 Teste de adição e recuperação

Na ausência de materiais de referência certificados adequados à validação do método, o ensaio de adição e recuperação se mostra uma boa alternativa para a avaliação da exatidão do método proposto. Tal parâmetro é essencial na validação dos métodos analíticos, e serve para garantir que o método é adequado à análise para o qual foi proposto. As Tabelas 18-20 apresentam os resultados do ensaio de adição e recuperação realizado com duas amostras de tinta em diferentes níveis de concentração.

Tabela 18. Recuperações obtidas (%) após adição de elementos em média e alta concentração na amostra T04 - cor Louro

Elemento	Concentração adicionada ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Concentração encontrada ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	DP	Recuperação (%)
Al	10000	11408	361	114
Cd	300	301	2	100
Co	50	43	1	85
Cr	400	394	7	99
Cu	300	318	1	106
Fe	10000	10410	676	104
Li	50	48	0,9	96
Mn	50	54	3	109
Ni	400	473	23	118
Pb	200	214	7	107
Sn	5000	5623	86	112
Zn	400	439	4	110

Tabela 19. Recuperações obtidas (%) após adição de elementos em média concentração na amostra T01- cor Preto

Elemento	Concentração adicionada ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Concentração encontrada ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	DP	Recuperação (%)
Al	100	119	6	119
Ba	100	109	2	109
Cd	100	114	2	114
Co	100	114	6	114
Cr	100	84	6	84
Cu	100	96	6	96
Fe	1000	1111	6	111
Mn	100	108	6	108
Ni	100	97	6	97
Pb	20000	19932	6105	99
Sn	100	105	2	105
Zn	100	112	6	112

Tabela 20. Recuperações obtidas (%) após adição de elementos em baixa concentração na amostra T01- cor Preto

Elemento	Concentração adicionada ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Concentração encontrada ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	DP	Recuperação (%)
Al	10	10	3	102
Ba	10	10	3	101
Cd	10	11	0,3	113
Co	10	11	2	107
Cr	10	10	8	105
Cu	10	10	1	98
Mn	10	10	2	97
Ni	10	11	0,5	111
Pb	10000	10214	3826	102
Sn	10	9,2	2,1	92
Zn	10	8,9	1,5	89

Foram obtidas recuperações adequadas (80 a 120 %) para todos os elementos, nas três faixas de concentração, o que indica uma boa exatidão do método para a faixa de concentração trabalhada.

Mais informações sobre este teste encontram-se na Tabela S. 3 no Anexo C.

4.4.2.2 Amostra de Referência Interna

A exatidão do método também foi avaliada por meio da análise de uma amostra de referência interna de cabelo. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 21, onde são apresentados os valores de recuperação, em relação aos valores esperados (valores obtidos ao longo de um ano e rastreados por uma carta controle).

Tabela 21. Concentrações esperadas e concentrações obtidas dos elementos, com os respectivos desvios-padrão, em mg kg⁻¹, e recuperação, em %, para a amostra de referência interna.

Elemento	Valor de referência $\pm$ DP (mg kg ⁻¹)	Valor obtido $\pm$ DP (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)	Teste t	Z score
Al	40 $\pm$ 8	48 $\pm$ 5	120	2,7	0,15
Ba	6,5 $\pm$ 0,7	7,2 $\pm$ 0,9	111	1,3	1,6
Cd	0,09 $\pm$ 0,01	0,08 $\pm$ 0,02	91	0,73	91
Co	0,07 $\pm$ 0,008	0,08 $\pm$ 0,006	115	3,0	143
Cr	0,36 $\pm$ 0,08	0,32 $\pm$ 0,05	90	1,3	11
Cu	111 $\pm$ 15	115 $\pm$ 14	104	0,51	0,07
Fe	30 $\pm$ 5	32 $\pm$ 5	110	1,0	0,22
Hg	0,34 $\pm$ 0,06	0,34 $\pm$ 0,04	101	0,11	17
Mn	0,28 $\pm$ 0,03	0,29 $\pm$ 0,02	105	1,2	35
Mo	0,01 $\pm$ 0,002	0,01 $\pm$ 0,003	102	0,19	500
Pb	3,1 $\pm$ 0,4	3,1 $\pm$ 0,3	98	0,30	2,5
Sn	1,8 $\pm$ 0,3	2,0 $\pm$ 0,2	110	1,2	3,4
Sr	7,8 $\pm$ 1,3	7,0 $\pm$ 0,9	90	0,49	0,69
V	0,04 $\pm$ 0,006	0,05 $\pm$ 0,003	119	4,3	201
Zn	121 $\pm$ 20	128 $\pm$ 17	106	0,70	0,05

Foram obtidos percentuais de recuperação entre 80 e 120 %, com valores de t calculado abaixo de 3,18, que é o t tabelado (n=3; 95 % de confiança). Entretanto, o vanádio, mesmo com o percentual de recuperação dentro da faixa esperada, apresentou valor de t acima do valor tabelado.

O cálculo de Z-score mostra o quanto o valor se aproxima ou não da média. Quanto maior o valor absoluto de Z, mais distante da média está o valor. Pode-se observar que Cd, Co, Mn, Mo e V apresentaram valores elevados de Z-score, o que pode ser justificado pelas baixas concentrações dos elementos.

4.4.3 Precisão

A amostra H01 na cor Castanho foi analisada em triplicata (além da triplicata já realizada nas outras amostras) e os resultados do desvio-padrão relativo encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22. Resultados do RSD para amostra H01 – Castanho por ICP-MS

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)	RSD (%)
Al	342	5
Ba	35	5
Cd	0,05	7
Co	0,7	4
Cr	4,2	4
Cu	5,7	3
Fe	551	5
Hg	0,03	25
Li	0,7	8
Mn	83	3
Mo	2,4	4
Ni	24	0,2
Pb	0,3	11
Sn	0,04	6
Sr	189	2
Ti	24	5
V	0,8	3
Zn	13	6

Como observado acima, foram obtidos RSD baixos (abaixo de 10 %), exceto para Hg e Pb, cujos valores são aceitáveis, já que as concentrações estão muito próximas ao LOQ. Os resultados atestam para a precisão do método empregado na quantificação.

4.5 Amostras

Os valores de concentrações dos metais, em mg kg⁻¹, analisados em cada tinta, bem como os seus respectivos desvios-padrões estão dispostos na Tabela 23. No anexo D encontram-se as Figuras S.1 a S.34 que ilustram de forma gráfica esses resultados.

O Li foi encontrado em aproximadamente 84 % das amostras. Compostos de Li são utilizados como opacificante. De forma geral, as amostras apresentaram concentrações baixas do elemento (<1 mg kg⁻¹), exceto pelas amostras T07 nas cores Preto e Ruivo.

Já o Al foi encontrado em aproximadamente 81 % das amostras. Sua concentração na maioria das amostras foi alta (>50 mg kg⁻¹). A amostra que apresentou a maior concentração de Al foi a Henna H01 na cor Louro (489 ± 80 mg kg⁻¹) superando em quase 5x o limite estabelecido pela ANVISA de 100 mg kg⁻¹ da soma de outros elementos potencialmente tóxicos. Sabe-se que o alumínio pode ser um sensibilizador cutâneo.

Ti foi encontrado em apenas 27 % das amostras. Sendo as maiores concentrações presentes em todas as cores da amostra T06. Foi observada a presença do titânio em amostras que apresentam coloração mais fosca ou mais coloridas, como o caso das cores da amostra T06.

O V foi determinado em 88 % das amostras, mas em baixíssimas concentrações na maioria dos casos ($<0,1 \text{ mg kg}^{-1}$). A maior concentração foi encontrada na amostra H01 na cor Louro ($1,0 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$).

O Cr foi identificado em 88 % das amostras, geralmente em concentrações baixas, a maioria delas inferior a 1 mg kg^{-1} . A maior concentração foi registrada na amostra de Henna H01, na tonalidade Louro ($51 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$). Esse metal é comumente presente em pigmentos minerais, como o FD&C Blue No. 1. No estudo de 2020, Arshad et al. reportaram valores médios de $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$, corroborando alguns dos resultados obtidos. Além disso, no trabalho de 2022, Rubio et al., que analisou a composição de Hennas, identificaram uma média de 39 mg kg^{-1} de cromo, o que está em concordância com os resultados encontrados nesta pesquisa. Como visto anteriormente na Tabela 1, a legislação brasileira não regulamenta esse elemento, mas a FDA estabelece um limite de 50 mg kg^{-1} , logo esta amostra não está em concordância com a legislação americana.

O manganês foi detectado em 92 % das amostras, predominantemente em concentrações inferiores a $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. As concentrações mais elevadas desse metal foram observadas nas amostras de Henna (H01), variando de 53 ± 7 a $93 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$. Em seu estudo de 2022, Rubio et al. identificaram concentrações médias de 106 mg kg^{-1} para o manganês, evidenciando a concordância dos resultados obtidos nesta pesquisa.

O Fe foi detectado em 65 % das amostras, predominantemente em concentrações médias ($>5 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo as maiores concentrações encontradas nas amostras de Henna. É relevante notar que o ferro é um componente comum em pigmentos, mas nas hennas, que têm origem em plantas, a presença desse metal pode estar associada ao local de cultivo da planta. A análise de Arshad et al. (2020) revelou concentrações de ferro variando de $0,3$ a $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$, valores significativamente inferiores aos identificados no presente estudo. Essa discrepância sugere a possibilidade de variações nas condições de cultivo das plantas e destaca a importância de considerar a procedência dos ingredientes ao avaliar a composição de produtos.

O Co foi identificado em 73 % das amostras em concentrações relativamente baixas ($< 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) na maioria das amostras. Dados de Rubio et al. (2022) indicam que as concentrações desse elemento em hennas variaram de 0,5 a 1 mg kg^{-1} , o que está em consonância com as concentrações observadas neste estudo, situando-se em torno de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Vale ressaltar que o cobalto é um componente presente em pigmentos minerais, destacando a coerência dos resultados obtidos em diferentes pesquisas.

O níquel, como mencionado na seção 1.2.15, é reconhecido por desencadear dermatite de contato (Bocca et al., 2007). Este metal foi identificado em concentrações superiores a $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ na maioria das amostras, com as concentrações mais elevadas registradas nas amostras T03 na tonalidade Louro, H01 em todas as cores, e T07 na cor Preto. O estudo de Ozbek e Akman (2016) relatou concentrações variando de 0,03 a 1 mg kg^{-1} , sendo as maiores concentrações provenientes da amostra de henna, valores notavelmente inferiores aos encontrados neste estudo. Importante mencionar que Ozbek e Akman não utilizaram a técnica de ICP-MS, optando por um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite.

O Cu foi encontrado em 62 % das amostras, geralmente em concentrações abaixo de 1 mg kg^{-1} . O destaque fica por conta da amostra T04 na cor Ruivo ($8,1 \pm 1,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e da H01 em todas as cores (aproximadamente 5 mg kg^{-1}). Rubio et al. (2022) encontraram valores semelhantes para amostras de henna, em torno de 9 mg kg^{-1} .

O Zn foi encontrado em 81 % das amostras geralmente em concentrações acima de 1 mg kg^{-1} . A maior concentração do metal foi obtida na amostra T07 na cor Ruivo ($155 \pm 15 \text{ mg kg}^{-1}$), o que já ultrapassa a regra da ANVISA de 100 mg kg^{-1} como somatório de outros metais além do chumbo. Rubio et al. (2022) encontraram valores semelhantes para amostras de henna, em torno de 20 mg kg^{-1} .

Sr foi encontrado em 85 % das amostras, em metade delas sua concentração foi abaixo de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, mas nas amostras H01 Preto e Ruivo apresentou concentração superior a 100 mg kg^{-1} .

Mo foi encontrado em 69 % das amostras, geralmente em baixas concentrações ($< 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$). A exceção fica por conta da amostra H01 em todas as cores, que ficaram em concentrações entre $0,9 \pm 0,05$ e $2,4 \pm 0,09 \text{ mg kg}^{-1}$.

O Cd foi encontrado em 73 % das amostras em concentrações abaixo de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. A única exceção foi a amostra T04 na cor Louro e Ruivo que tiveram concentrações de $0,1 \pm 0,005$ e $0,2 \pm 0,009 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente. No trabalho de Arshad et al. (2020) o valor médio da concentração do elemento foi $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$.

O metal Sn foi determinado em 92 % das amostras, com concentrações variando de $0,008 \pm 0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ (T01 na cor Preto) a $12 \pm 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (T04 na cor Ruivo).

Ba foi encontrado em 69 % das amostras com concentrações, em sua maioria, abaixo de 1 mg kg^{-1} . A maior concentração foi encontrada na amostra H01 na cor Castanho $35 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$. O valor médio encontrado por Rubio et al. (2022) foi 35 mg kg^{-1} em amostras de henna, corroborando com os resultados encontrados.

O Hg foi encontrado em 69 % das amostras em concentrações abaixo de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. A maior concentração foi obtida na amostra T02 na cor Rosa $0,06 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$.

O chumbo foi identificado em 69 % das amostras, geralmente com concentrações abaixo de 1 mg kg^{-1} . No entanto, as amostras T01 e T09, que são tinturas progressivas à base de acetato de chumbo, apresentaram exceções com concentrações de $2.506 \pm 267 \text{ mg kg}^{-1}$ e $3.750 \pm 111 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. A ANVISA regulamenta o uso de acetato de chumbo na RDC 645 de 2022, permitindo sua utilização desde que não ultrapasse a concentração máxima de 0,6 % m/m de Pb. Ao converter os valores acima, encontramos 0,2 % e 0,4 %, respectivamente, indicando a conformidade das amostras com as normas estabelecidas (RDC nº 645, ANVISA, 2022). Como mencionado, tinturas à base de acetato de chumbo não são permitidas nem nos Estados Unidos, nem na União Europeia. Além dessas amostras não houve nenhuma outra que apresentasse concentração acima de qualquer legislação vigente. Em comparação com outras amostras, os valores estão consideravelmente acima dos relatados por Arshad et al. (2020), que encontraram um valor médio de $5,8 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 23. Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) determinados presentes nas tintas estudadas.

Amostra	Média das concentrações dos metais $\pm$ desvio padrão (em mg kg ⁻¹ de amostra)					
	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
T01 - Preto	<0,1	0,04 $\pm$ 0,02	0,004 $\pm$ 0,0004	0,004 $\pm$ 0,001	0,3 $\pm$ 0,08	0,08 $\pm$ 0,04
T02 - Rosa	1,2 $\pm$ 0,2	0,02 $\pm$ 0,01	0,02 $\pm$ 0,002	<0,001	0,06 $\pm$ 0,01	7 $\pm$ 1
T02 - Azul	1,4 $\pm$ 0,1	<0,01	<0,002	0,04 $\pm$ 0,002	0,2 $\pm$ 0,07	<0,03
T02 - Lilás	<0,1	0,03 $\pm$ 0,008	0,002 $\pm$ 0,0008	<0,001	1 $\pm$ 0,05	2,8 $\pm$ 0,5
T03 - Preto	65 $\pm$ 23	0,03 $\pm$ 0,003	<0,002	0,07 $\pm$ 0,02	3,7 $\pm$ 1,3	1 $\pm$ 0,4
T03 - Louro	100 $\pm$ 8	0,2 $\pm$ 0,002	<0,002	0,5 $\pm$ 0,1	7,5 $\pm$ 3	0,7 $\pm$ 0,2
T03 - Ruivo	112 $\pm$ 15	0,1 $\pm$ 0,02	<0,002	0,1 $\pm$ 0,03	2,2 $\pm$ 0,9	0,9 $\pm$ 0,2
T04 - Preto	<0,1	<0,01	0,1 $\pm$ 0,0002	<0,001	<0,02	0,3 $\pm$ 0,006
T04 - Louro	27 $\pm$ 2	<0,01	0,1 $\pm$ 0,005	0,006 $\pm$ 0,0002	0,7 $\pm$ 0,02	0,5 $\pm$ 0,06
T04 - Ruivo	69 $\pm$ 4	0,2 $\pm$ 0,008	0,2 $\pm$ 0,009	0,02 $\pm$ 0,003	0,2 $\pm$ 0,02	8 $\pm$ 1
T05 - Preto	<0,1	<0,01	0,003 $\pm$ 0,0003	<0,001	<0,02	<0,03
T05 - Louro	3 $\pm$ 0,1	0,2 $\pm$ 0,003	0,002 $\pm$ 0,0004	0,002 $\pm$ 0,0004	0,2 $\pm$ 0,03	<0,03
T05 - Ruivo	1,6 $\pm$ 0,5	<0,01	<0,002	0,002 $\pm$ 0,00003	0,3 $\pm$ 0,001	<0,03
T06 - Verde Jade	205 $\pm$ 1	0,6 $\pm$ 0,008	0,04 $\pm$ 0,009	0,01 $\pm$ 0,002	0,8 $\pm$ 0,1	<0,03
T06 - Azul Safira	273 $\pm$ 12	0,7 $\pm$ 0,008	0,02 $\pm$ 0,0002	<0,001	0,5 $\pm$ 0,1	<0,03
T06 - Laranja Ágata	201 $\pm$ 29	0,6 $\pm$ 0,1	0,04 $\pm$ 0,01	0,003 $\pm$ 0,0002	0,3 $\pm$ 0,04	0,2 $\pm$ 0,006
T07 - Preto	135 $\pm$ 24	1 $\pm$ 0,2	0,02 $\pm$ 0,003	0,4 $\pm$ 0,04	11 $\pm$ 3	1,1 $\pm$ 0,2
T07 - Louro	84 $\pm$ 20	0,5 $\pm$ 0,08	0,02 $\pm$ 0,00005	0,03 $\pm$ 0,002	3,4 $\pm$ 0,001	0,6 $\pm$ 0,1
T07 - Ruivo	146 $\pm$ 14	1 $\pm$ 0,07	0,02 $\pm$ 0,001	0,06 $\pm$ 0,008	1,8 $\pm$ 0,2	0,5 $\pm$ 0,004
T08 - Preto	2,8 $\pm$ 0,2	<0,01	0,009 $\pm$ 0,003	<0,001	0,7 $\pm$ 0,009	<0,03
T08 - Louro	171 $\pm$ 31	0,02 $\pm$ 0,006	5,2 $\pm$ 1,4	0,03 $\pm$ 0,001	0,4 $\pm$ 0,06	<0,03
T08 - Ruivo	<0,1	<0,01	<0,002	0,06 $\pm$ 0,002	<0,02	<0,03
T09 - Preto	1,5 $\pm$ 0,1	<0,01	<0,002	<0,001	0,1 $\pm$ 0,02	<0,03
H01 - Castanho	342 $\pm$ 18	35 $\pm$ 1,7	0,05 $\pm$ 0,004	0,7 $\pm$ 0,03	43 $\pm$ 2	5,8 $\pm$ 0,2
H01 - Louro	488 $\pm$ 80	16 $\pm$ 1,7	0,07 $\pm$ 0,007	0,7 $\pm$ 0,08	51 $\pm$ 7	5,2 $\pm$ 0,8
H01 - Ruivo	471 $\pm$ 6	17 $\pm$ 0,4	0,08 $\pm$ 0,007	0,6 $\pm$ 0,02	37 $\pm$ 1,5	5,4 $\pm$ 0,3

Continuação da Tabela 23

	Fe	Hg	Li	Mn	Mo	Ni
T01 - Preto	<0,6	0,002 ± 0,00009	<0,0004	5x10 ⁻⁵ ± 8x10 ⁻⁶	0,01 ± 0,00004	0,1 ± 0,05
T02 - Rosa	6,1 ± 0,2	0,06 ± 0,02	0,002 ± 0,0002	2x10 ⁻⁴ ± 1x10 ⁻⁵	0,06 ± 0,003	<0,007
T02 - Azul	<0,6	0,02 ± 0,003	<0,0004	3x10 ⁻⁵ ± 6x10 ⁻⁷	0,03 ± 0,01	0,2 ± 0,06
T02 - Lilás	<0,6	0,006 ± 0,002	<0,0004	1x10 ⁻⁴ ± 9x10 ⁻⁶	0,006 ± 0,0009	<0,007
T03 - Preto	3,3 ± 1,7	0,02 ± 0,003	0,02 ± 0,007	0,001 ± 0,0003	0,04 ± 0,002	7,0 ± 1,8
T03 - Louro	6,3 ± 2,0	0,01 ± 0,002	0,03 ± 0,005	0,008 ± 0,002	0,03 ± 0,009	34 ± 9
T03 - Ruivo	6,7 ± 2,2	<0,0006	0,03 ± 0,006	0,002 ± 0,0002	0,03 ± 0,004	7,5 ± 2,0
T04 - Preto	<0,6	0,01 ± 0,001	0,001 ± 0,0003	<3x10 ⁻⁶	<0,001	<0,007
T04 - Louro	4,3 ± 0,07	0,005 ± 0,0009	0,002 ± 0,0002	7x 10 ⁻⁶ ± 3x10 ⁻⁶	0,007 ± 0,001	0,6 ± 0,03
T04 - Ruivo	<0,6	0,001 ± 0,0002	0,004 ± 0,00005	3x10 ⁻⁵ ± 4x10 ⁻⁶	0,1 ± 0,001	1,5 ± 0,1
T05 - Preto	<0,6	0,009 ± 0,001	0,004 ± 0,0005	3x10 ⁻⁵ ± 8x10 ⁻⁶	<0,001	<0,007
T05 - Louro	1,4 ± 0,3	<0,0006	0,004 ± 0,0008	3x10 ⁻⁵ ± 2x10 ⁻⁶	0,01 ± 0,002	0,3 ± 0,06
T05 - Ruivo	2,3 ± 0,3	<0,0006	0,005 ± 0,0008	3x10 ⁻⁵ ± 3x10 ⁻⁶	0,01 ± 0,0009	0,3 ± 0,07
T06 - Verde Jade	22 ± 2	<0,0006	0,3 ± 0,007	2x10 ⁻³ ± 6x10 ⁻⁶	<0,001	<0,007
T06 - Azul Safira	24 ± 1	<0,0006	0,4 ± 0,02	3x10 ⁻³ ± 5x10 ⁻⁵	4x10 ⁻³ ± 3x10 ⁻⁵	<0,007
T06 - Laranja Ágata	19 ± 5	<0,0006	0,3 ± 0,05	3x10 ⁻⁴ ± 3x10 ⁻⁵	<0,001	0,1 ± 0,02
T07 - Preto	61 ± 16	0,008 ± 0,002	1,4 ± 0,2	0,007 ± 0,001	0,7 ± 0,1	22 ± 3
T07 - Louro	19 ± 3	0,01 ± 0,003	0,7 ± 0,2	4x10 ⁻⁴ ± 7x10 ⁻⁵	0,2 ± 0,006	1,1 ± 0,01
T07 - Ruivo	40 ± 4	0,01 ± 0,002	3,3 ± 0,2	0,006 ± 0,0004	0,1 ± 0,01	3,3 ± 0,6
T08 - Preto	4,3 ± 0,1	0,04 ± 0,006	0,005 ± 0,0005	9x10 ⁻⁵ ± 6x10 ⁻⁶	<0,001	0,6 ± 0,07
T08 - Louro	<0,6	<0,0006	0,007 ± 0,001	9x10 ⁻⁵ ± 2x10 ⁻⁶	<0,001	<0,007
T08 - Ruivo	<0,6	<0,0006	<0,0004	<3x10 ⁻⁶	<0,001	<0,007
T09 - Preto	<0,6	0,002 ± 0,0003	0,0008 ± 0,0001	2x10 ⁻⁵ ± 4x10 ⁻⁶	<0,001	0,4 ± 0,04
H01 - Castanho	551 ± 27	0,03 ± 0,007	0,7 ± 0,05	0,08 ± 0,003	2,4 ± 0,09	24 ± 0,05
H01 - Louro	766 ± 84	0,03 ± 0,004	0,5 ± 0,07	0,05 ± 0,007	0,9 ± 0,07	24 ± 3
H01 - Ruivo	639 ± 5	0,04 ± 0,004	0,9 ± 0,02	0,09 ± 0,002	0,9 ± 0,05	19 ± 1

Continuação da Tabela 23

	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
T01 - Preto	2.506 ± 268	0,008 ± 0,002	0,06 ± 0,02	<20	0,02 ± 0,004	0,3 ± 0,04
T02 - Rosa	0,3 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,02 ± 0,006	<20	0,003 ± 0,002	5,9 ± 0,8
T02 - Azul	0,08 ± 0,003	0,02 ± 0,006	<0,006	<20	<8x 0 ⁻⁴	6,2 ± 1,0
T02 - Lilás	0,08 ± 0,02	0,03 ± 0,003	<0,006	<20	<8x10 ⁻⁴	19 ± 0,007
T03 - Preto	0,03 ± 0,003	0,01 ± 0,0005	0,7 ± 0,2	<20	0,02 ± 0,002	9,0 ± 0,4
T03 - Louro	0,01 ± 0,004	0,02 ± 0,0009	0,5 ± 0,2	<20	0,03 ± 0,004	11 ± 3
T03 - Ruivo	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,0008	0,6 ± 0,3	<20	0,03 ± 0,00001	12 ± 0,00003
T04 - Preto	0,04 ± 0,002	8,8 ± 0,004	<0,006	<20	0,005 ± 0,001	0,7 ± 0,07
T04 - Louro	0,8 ± 0,02	3,0 ± 0,6	0,06 ± 0,004	41 ± 2	0,005 ± 0,0007	0,5 ± 0,06
T04 - Ruivo	0,7 ± 0,09	12 ± 0,5	0,06 ± 0,003	<20	0,02 ± 0,002	2 ± 0,3
T05 - Preto	<0,002	0,2 ± 0,01	0,03 ± 0,002	<20	0,003 ± 0,0008	<0,1
T05 - Louro	<0,002	0,2 ± 0,02	0,01 ± 0,002	<20	0,005 ± 0,001	0,8 ± 0,2
T05 - Ruivo	<0,002	0,03 ± 0,007	<0,006	<20	0,01 ± 0,04	1,5 ± 0,4
T06 - Verde Jade	<0,002	0,6 ± 0,2	0,04 ± 0,003	86 ± 18	0,03 ± 0,002	32 ± 1
T06 - Azul Safira	<0,002	0,3 ± 0,09	0,01 ± 0,002	90 ± 17	0,03 ± 0,003	<0,1
T06 - Laranja Ágata	0,06 ± 0,007	0,8 ± 0,2	0,06 ± 0,02	140 ± 6	0,04 ± 0,006	96 ± 0,3
T07 - Preto	0,1 ± 0,02	0,3 ± 0,04	8,9 ± 1,6	<20	0,3 ± 0,03	3,7 ± 0,6
T07 - Louro	0,2 ± 0,04	0,3 ± 0,06	5,0 ± 1,0	<20	0,7 ± 0,05	11 ± 2
T07 - Ruivo	0,1 ± 0,006	0,2 ± 0,01	6,7 ± 0,2	<20	0,4 ± 0,006	155 ± 15
T08 - Preto	<0,002	0,5 ± 0,06	0,03 ± 0,003	<20	0,005 ± 0,005	<0,1
T08 - Louro	<0,002	<0,006	0,03 ± 0,005	<20	0,05 ± 0,005	<0,1
T08 - Ruivo	<0,002	0,09 ± 0,01	0,02 ± 0,00003	<20	<8x10 ⁻⁴	<0,1
T09 - Preto	3.750 ± 111	<0,006	0,1 ± 0,04	<20	0,03 ± 0,002	0,6 ± 0,07
H01 - Castanho	0,3 ± 0,04	4 x 10 ⁻⁵ ± 2 x 10 ⁻⁶	189 ± 4	24 ± 1	0,8 ± 0,02	13 ± 0,8
H01 - Louro	1,3 ± 0,2	0,05 ± 0,009	77 ± 5	35 ± 4	1,0 ± 0,2	15 ± 2
H01 - Ruivo	0,4 ± 0,07	0,04 ± 0,005	147 ± 0,1	27 ± 2	1,0 ± 0,04	8,3 ± 0,3

Conforme destacado anteriormente, a RDC nº 79 da ANVISA estabelece a concentração máxima permitida de Pb e a soma de todos os outros "metais pesados", além do Pb, em 100 mg kg⁻¹. Na Figura 12, apresentada abaixo, são exibidos os gráficos que ilustram as somas dos elementos em questão. Dado que a ANVISA não fornece uma definição precisa do que constitui um "metal pesado", optou-se por incluir os elementos potencialmente tóxicos investigados neste estudo.

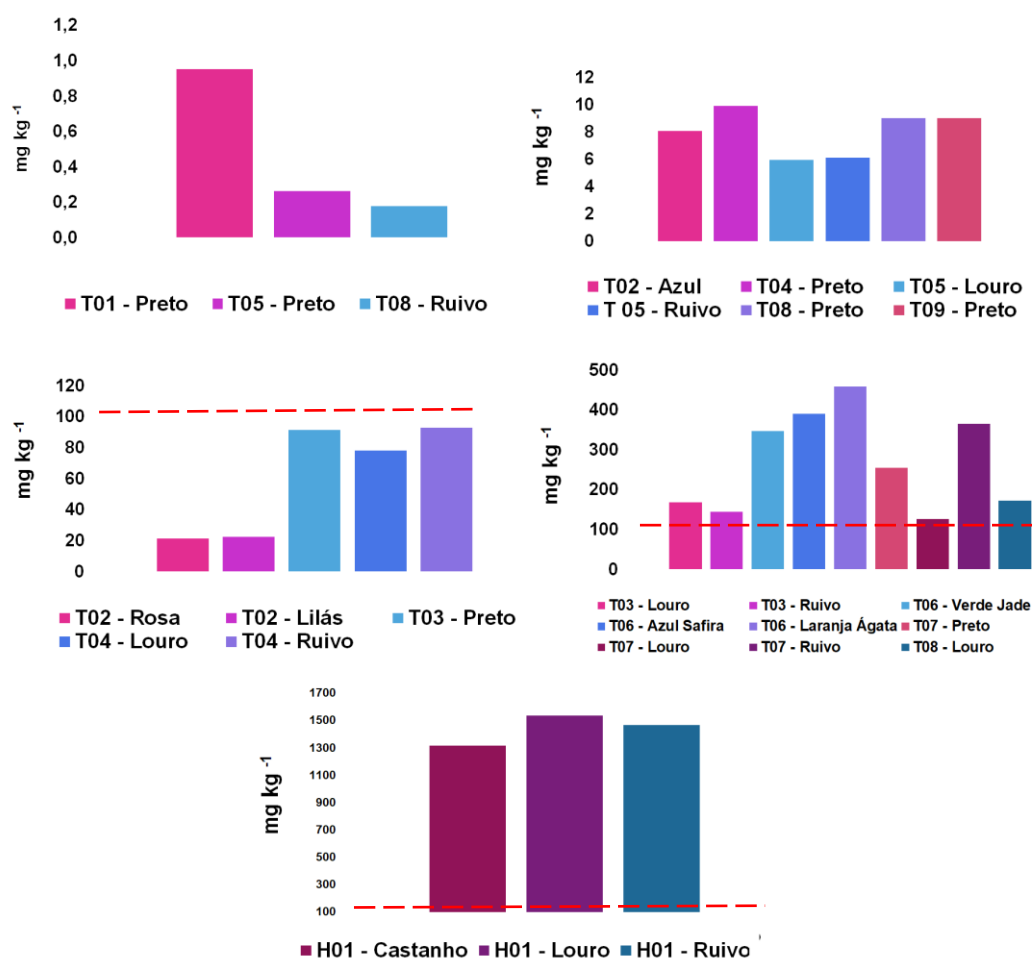


Figura 12. Somatórios dos elementos estudados e limites estabelecidos pela ANVISA.

Das 26 amostras, 14 exibem uma soma de concentração de elementos inferior ao limite estabelecido pela ANVISA. Vale ressaltar que as amostras de henna se destacam, revelando uma concentração de elementos 10 vezes superior ao limite estipulado pela agência reguladora.

4.6 Avaliação da dose de exposição sistêmica e margem de segurança

A exposição sistêmica aos produtos cosméticos prediz a quantidade de substâncias químicas que entram no corpo humano através de diversas vias de exposição. Os valores calculados da DES para 50 % de bioacessibilidade para os elementos selecionados em tintas de cabelo estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Dosagem de Exposição Sistêmica (DES)

Dosagem de Exposição Sistêmica (DES)								
Amostras	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg
T01 - Preto	-	1,3x10 ⁻⁵	1,3x10 ⁻⁶	1,4x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁴	2,8x10 ⁻⁵	-	6,9x10 ⁻⁷
T02 - Rosa	4,1x10 ⁻⁴	8,1x10 ⁻⁶	6,8x10 ⁻⁶	-	2,3x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻³	2,2x10 ⁻³	2,3x10 ⁻⁵
T02 - Azul	5,0x10 ⁻⁴	-	-	1,3x10 ⁻⁵	8,8x10 ⁻⁵	-	-	5,2x10 ⁻⁶
T02 - Lilás	-	9,3x10 ⁻⁶	8,4x10 ⁻⁷	-	3,7x10 ⁻⁴	9,9x10 ⁻⁴	-	2,2x10 ⁻⁶
T03 - Preto	2,3x10 ⁻²	9,3x10 ⁻⁶	-	2,6x10 ⁻⁵	1,3x10 ⁻³	3,4x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻³	8,2x10 ⁻⁶
T03 - Louro	3,6x10 ⁻²	5,6x10 ⁻⁵	-	1,8x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻³	2,6x10 ⁻⁴	2,3x10 ⁻³	4,1x10 ⁻⁶
T03 - Ruivo	4,0x10 ⁻²	4,9x10 ⁻⁵	-	3,9x10 ⁻⁵	7,9x10 ⁻⁴	3,1x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻³	-
T04 - Preto	-	-	3,4x10 ⁻⁵	-	-	1,1x10 ⁻⁴	-	4,2x10 ⁻⁶
T04 - Louro	9,6x10 ⁻³	-	3,7x10 ⁻⁵	2,1x10 ⁻⁶	2,5x10 ⁻⁴	1,7x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻³	1,7x10 ⁻⁶
T04 - Ruivo	2,4x10 ⁻²	5,3x10 ⁻⁵	5,7x10 ⁻⁵	6,1x10 ⁻⁶	8,8x10 ⁻⁵	2,9x10 ⁻³	-	4,1x10 ⁻⁷
T05 - Preto	-	-	1,1x10 ⁻⁶	-	-	-	-	3,1x10 ⁻⁶
T05 - Louro	1,1x10 ⁻³	7,0x10 ⁻⁶	7,4x10 ⁻⁷	7,5x10 ⁻⁷	6,4x10 ⁻⁵	-	5,1x10 ⁻⁴	-
T05 - Ruivo	5,7x10 ⁻⁴	-	-	8,7x10 ⁻⁷	9,6x10 ⁻⁵	-	8,3x10 ⁻⁴	-
T06 - Verde Jade	7,3x10 ⁻²	2,1x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁵	4,6x10 ⁻⁶	2,7x10 ⁻⁴	-	7,9x10 ⁻³	-
T06 - Azul Safira	9,7x10 ⁻²	2,6x10 ⁻⁴	5,4x10 ⁻⁶	-	1,8x10 ⁻⁴	-	8,6x10 ⁻³	-
T06 - Laranja Ágata	7,2x10 ⁻²	2,0x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁶	1,2x10 ⁻⁴	7,6x10 ⁻⁵	6,8x10 ⁻³	-
T07 - Preto	4,8x10 ⁻²	3,7x10 ⁻⁴	5,8x10 ⁻⁶	1,4x10 ⁻⁴	3,9x10 ⁻³	3,9x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻²	2,8x10 ⁻⁶
T07 - Louro	3,0x10 ⁻²	1,8x10 ⁻⁴	5,4x10 ⁻⁶	9,3x10 ⁻⁶	1,2x10 ⁻³	2,2x10 ⁻⁴	6,7x10 ⁻³	4,9x10 ⁻⁶
T07 - Ruivo	5,2x10 ⁻²	4,4x10 ⁻⁴	5,6x10 ⁻⁶	2,0x10 ⁻⁵	6,4x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻²	3,5x10 ⁻⁶
T08 - Preto	1,1x10 ⁻³	-	3,3x10 ⁻⁶	-	2,5x10 ⁻⁴	-	1,5x10 ⁻³	1,3x10 ⁻⁵
T08 - Louro	6,1x10 ⁻²	8,7x10 ⁻⁶	1,8x10 ⁻⁶	8,1x10 ⁻⁶	1,3x10 ⁻⁴	-	-	-
T08 - Ruivo	-	-	-	2,2x10 ⁻⁵	-	-	-	-
T09 - Preto	5,4x10 ⁻⁴	-	-	-	4,2x10 ⁻⁵	-	-	5,6x10 ⁻⁷
H01 - Castanho	1,2x10 ⁻¹	1,2x10 ⁻²	1,7x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻²	2,0x10 ⁻³	2,0x10 ⁻¹	1,1x10 ⁻⁵
H01 - Louro	1,7x10 ⁻¹	5,7x10 ⁻³	2,5x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻²	1,8x10 ⁻³	2,7x10 ⁻¹	9,9x10 ⁻⁶
H01 - Ruivo	1,7x10 ⁻¹	6,0x10 ⁻³	2,7x10 ⁻⁵	2,3x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻²	1,9x10 ⁻³	2,3x10 ⁻¹	1,4x10 ⁻⁵

Continuação da Tabela 24

Dosagem de Exposição Sistêmica (DES)									
Amostras	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	V	Zn
T01 - Preto	-	1,7x10 ⁻⁵	3,5x10 ⁻⁶	4,6x10 ⁻⁵	8,9x10 ⁻¹	2,8x10 ⁻⁶	2,0x10 ⁻⁵	5,3x10 ⁻⁶	9,9x10 ⁻⁵
T02 - Rosa	7,2x10 ⁻⁷	6,5x10 ⁻⁶	2,2x10 ⁻⁵	-	9,7x10 ⁻⁵	3,2x10 ⁻⁴	8,5x10 ⁻⁶	1,1x10 ⁻⁶	2,1x10 ⁻³
T02 - Azul	-	1,0x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁵	5,7x10 ⁻⁵	2,9x10 ⁻⁵	8,8x10 ⁻⁶	-	-	2,2x10 ⁻³
T02 - Lilás	-	4,2x10 ⁻⁵	2,2x10 ⁻⁶	-	3,0x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁵	-	-	6,6x10 ⁻³
T03 - Preto	8,4x10 ⁻⁶	4,8x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻³	9,8x10 ⁻⁶	5,0x10 ⁻⁶	2,4x10 ⁻⁴	6,6x10 ⁻⁶	3,2x10 ⁻³
T03 - Louro	9,5x10 ⁻⁶	2,7x10 ⁻³	1,1x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻²	4,6x10 ⁻⁶	5,7x10 ⁻⁶	1,7x10 ⁻⁴	9,2x10 ⁻⁶	4,1x10 ⁻³
T03 - Ruivo	1,1x10 ⁻⁵	6,2x10 ⁻⁴	9,7x10 ⁻⁶	2,7x10 ⁻³	1,9x10 ⁻⁵	8,1x10 ⁻⁶	2,0x10 ⁻⁴	9,7x10 ⁻⁶	4,2x10 ⁻³
T04 - Preto	4,4x10 ⁻⁷	-	-	-	1,3x10 ⁻⁵	3,1x10 ⁻³	-	1,7x10 ⁻⁶	2,6x10 ⁻⁴
T04 - Louro	8,2x10 ⁻⁷	2,5x10 ⁻⁵	2,6x10 ⁻⁶	2,2x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻³	2,0x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻⁶	1,9x10 ⁻⁴
T04 - Ruivo	1,4x10 ⁻⁶	1,1x10 ⁻⁵	3,7x10 ⁻⁵	5,4x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻⁴	4,3x10 ⁻³	2,3x10 ⁻⁵	7,9x10 ⁻⁶	5,2x10 ⁻⁴
T05 - Preto	1,4x10 ⁻⁶	1,1x10 ⁻⁵	-	-	-	6,5x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁵	9,3x10 ⁻⁷	-
T05 - Louro	1,3x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁵	3,6x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁴	-	6,9x10 ⁻⁵	4,5x10 ⁻⁶	1,9x10 ⁻⁶	2,9x10 ⁻⁴
T05 - Ruivo	1,9x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁵	3,8x10 ⁻⁶	9,2x10 ⁻⁵	-	9,6x10 ⁻⁶	-	5,1x10 ⁻⁶	5,5x10 ⁻⁴
T06 - Verde Jade	9,2x10 ⁻⁵	8,3x10 ⁻⁵	-	-	-	2,1x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁵	9,6x10 ⁻⁶	1,1x10 ⁻²
T06 - Azul Safira	1,2x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁶	-	-	1,1x10 ⁻⁴	5,1x10 ⁻⁶	1,2x10 ⁻⁵	-
T06 - Laranja Ágata	1,1x10 ⁻⁴	9,4x10 ⁻⁵	-	4,9x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁴	2,0x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁵	3,4x10 ⁻²
T07 - Preto	5,2x10 ⁻⁴	2,6x10 ⁻³	2,5x10 ⁻⁴	8,0x10 ⁻³	4,7x10 ⁻⁵	9,8x10 ⁻⁵	3,2x10 ⁻³	1,2x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻³
T07 - Louro	2,6x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴	6,9x10 ⁻⁵	3,8x10 ⁻⁴	6,4x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻³	2,6x10 ⁻⁴	3,8x10 ⁻³
T07 - Ruivo	1,2x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³	3,6x10 ⁻⁵	1,2x10 ⁻³	4,2x10 ⁻⁵	6,4x10 ⁻⁵	2,4x10 ⁻³	1,4x10 ⁻⁴	5,5x10 ⁻²
T08 - Preto	1,9x10 ⁻⁶	3,1x10 ⁻⁵	-	2,0x10 ⁻⁴	-	1,6x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻⁵	1,8x10 ⁻⁶	-
T08 - Louro	2,6x10 ⁻⁶	3,3x10 ⁻⁵	-	-	-	-	9,8x10 ⁻⁶	1,8x10 ⁻⁵	-
T08 - Ruivo	-	-	-	-	-	3,3x10 ⁻⁵	8,1x10 ⁻⁶	-	-
T09 - Preto	3,0x10 ⁻⁷	8,6x10 ⁻⁶	-	1,5x10 ⁻⁴	1,3	-	4,4x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁵	1,9x10 ⁻⁴
H01 - Castanho	2,4x10 ⁻⁴	2,9x10 ⁻²	8,4x10 ⁻⁴	8,7x10 ⁻³	1,1x10 ⁻⁴	1,4x10 ⁻⁵	6,7x10 ⁻²	2,8x10 ⁻⁴	4,8x10 ⁻³
H01 - Louro	1,8x10 ⁻⁴	1,9x10 ⁻²	3,2x10 ⁻⁴	8,5x10 ⁻³	4,8x10 ⁻⁴	1,9x10 ⁻⁵	2,8x10 ⁻²	3,7x10 ⁻⁴	5,3x10 ⁻³
H01 - Ruivo	3,3x10 ⁻⁴	3,3x10 ⁻²	3,1x10 ⁻⁴	6,7x10 ⁻³	1,5x10 ⁻⁴	1,6x10 ⁻⁵	5,2x10 ⁻²	3,4x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻³

O risco à saúde humana pela exposição a impurezas metálicas presentes nas tintas capilares foi avaliado pela aplicação da MS. Os níveis estimados de MS para os elementos tóxicos e potencialmente tóxicos presentes nos produtos com 50 % de bioacessibilidade estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Margem de segurança (MS) calculada para 50 % de biodisponibilidade

Margem de Segurança (MS)								
Amostras	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg
T01 - Preto	-	1,6x10 ⁵	7,8x10 ⁴	2,1x10 ⁴	2,9x10 ³	1,4x10 ⁵	-	4,4x10 ⁴
T02 - Rosa	97	2,5x10 ⁶	1,5x10 ⁴	-	1,3x10 ⁴	1,6x10 ³	3,2x10 ⁴	1,3x10 ³
T02 - Azul	80	-	-	-	3,4x10 ³	-	-	5,8x10 ³
T02 - Lilás	-	2,2x10 ⁶	1,2x10 ⁵	-	8,0x10 ²	4,0x10 ³	-	1,4x10 ⁴
T03 - Preto	1,7	2,2x10 ⁶	-	1,1x10 ³	2,3x10 ²	1,2x10 ⁴	5,9x10 ⁴	3,7x10 ³
T03 - Louro	1,1	3,6x10 ⁵	-	1,7x10 ²	1,1x10 ²	1,5x 10 ⁴	3,1x10 ⁴	7,3x10 ³
T03 - Ruivo	1,0	4,1x10 ⁵	-	7,6x10 ²	3,8x10 ²	1,3x10 ⁴	2,9x10 ⁴	-
T04 - Preto	-	-	2,9x10 ³	-	-	3,8x10 ⁴	-	7,2x10 ³
T04 - Louro	4,2	-	2,7x10 ³	1,4x10 ⁴	1,2x10 ³	2,3x10 ⁴	4,6x10 ⁴	1,7x10 ⁴
T04 - Ruivo	1,6	3,8x10 ⁵	1,8x10 ³	4,9x10 ³	3,4x10 ³	1,4x10 ³	-	7,3x10 ⁴
T05 - Preto	-	-	8,8x10 ⁴	-	-	-	-	9,6x10 ³
T05 - Louro	38	2,8x10 ⁶	1,4x10 ⁵	4,0x10 ⁴	4,7x10 ³	-	1,4x10 ⁵	-
T05 - Ruivo	70	-	-	3,4x10 ⁴	3,1x10 ³	-	8,4x10 ⁴	-
T06 - Verde Jade	5,5x10 ⁻¹	9,5x10 ⁴	7,8x10 ³	6,6x10 ³	1,1x10 ³	-	8,8x10 ³	-
T06 - Azul Safira	4,1x10 ⁻¹	7,6x10 ⁴	1,8x10 ⁴	-	1,7x10 ³	-	8,2x10 ³	-
T06 - Laranja Ágata	5,6x10 ⁻¹	1,0x10 ⁵	6,2x10 ³	2,8x10 ⁴	2,6x10 ³	5,2x10 ⁴	1,0x10 ⁴	-
T07 - Preto	8,4x10 ⁻¹	5,4x10 ⁴	1,7x10 ⁴	2,2x10 ²	76	1,0x10 ⁴	3,2x10 ³	1,1x10 ⁴
T07 - Louro	1,3	1,1x10 ⁵	1,8x10 ⁴	3,2x10 ³	2,5x10 ²	1,8x10 ⁴	1,0x10 ⁴	6,1x10 ³
T07 - Ruivo	7,7x10 ⁻¹	4,5x10 ⁴	1,8x10 ⁴	1,5x10 ³	4,7x10 ²	2,2x10 ⁴	4,9x10 ³	8,6x10 ³
T08 - Preto	39,7	-	3,0x10 ⁴	-	1,2x10 ³	-	4,6x10 ⁴	2,4x10 ³
T08 - Louro	6,6x10 ⁻¹	2,3x10 ⁶	5,4x10 ⁴	3,7x10 ³	2,4x10 ³	-	-	-
T08 - Ruivo	-	-	-	1,4x10 ³	-	-	-	-
T09 - Preto	74	-	-	-	7,2x10 ³	-	-	5,3x10 ⁴
H01 - Castanho	3,3x10 ⁻¹	1,6x10 ³	5,8x10 ³	1,2x10 ²	20	2,0x10 ³	3,6x10 ²	2,8x10 ³
H01 - Louro	2,3x10 ⁻¹	3,5x10 ³	4,0x10 ³	1,2x10 ²	17	2,2x10 ³	2,6x10 ²	3,0x10 ³
H01 - Ruivo	2,4x10 ⁻¹	3,3x10 ³	3,7x10 ³	1,3x10 ²	23	2,1x10 ³	3,1x10 ²	2,2x10 ³

Continuação da Tabela 25.

Margem de Segurança (MS)									
Amostras	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	V	Zn
T01 - Preto	-	8,4x10 ³	1,4x10 ⁵	4,4x10 ³	0,45	1,1x10 ⁴	3,0x10 ⁶	1,7x10 ⁵	3,0x10 ⁵
T02 - Rosa	2,8x10 ⁵	2,2x10 ⁴	2,3x10 ⁴	-	4,1x10 ³	95	7,1x10 ⁶	8,0x10 ⁵	1,4x10 ⁴
T02 - Azul	-	1,4x10 ⁴	4,9x10 ⁴	-	1,4x10 ⁴	3,4x10 ³	-	-	1,4x10 ⁴
T02 - Lilás	-	3,3x10 ³	2,3x10 ⁵	-	1,3x10 ⁴	2,4x10 ³	-	-	4,6x10 ³
T03 - Preto	2,4x10 ⁴	2,9x10 ²	3,2x10 ⁴	81	4,1x10 ⁴	6,0x10 ³	2,4x10 ⁵	1,4x10 ⁵	9,4x10 ³
T03 - Louro	2,1x10 ⁴	52	4,5x10 ⁴	16	8,7x10 ⁴	5,25x10 ³	3,5x10 ⁵	9,8x10 ⁴	7,4x10 ³
T03 - Ruivo	1,8x10 ⁴	2,2x10 ²	5,2x10 ⁴	75	2,1x10 ⁴	3,7x10 ³	3,0x10 ⁵	9,3x10 ⁴	7,2x10 ³
T04 - Preto	4,5x10 ⁵	-	-	-	3,1x10 ⁴	9,6	-	5,3x10 ⁵	1,2x10 ⁵
T04 - Louro	2,4x10 ⁵	5,6x10 ³	2,0x10 ⁵	9,0x10 ²	1,4x10 ³	27	2,9x10 ⁶	5,3x10 ⁵	1,6x10 ⁵
T04 - Ruivo	1,4x10 ⁵	1,3x10 ⁴	1,3x10 ⁴	3,7x10 ²	1,6x10 ³	6,9	2,6x10 ⁶	1,1x10 ⁵	5,8x10 ⁴
T05 - Preto	1,5x10 ⁵	1,3x10 ⁴	-	-	-	4,6x10 ²	5,8x10 ⁶	9,6x10 ⁵	-
T05 - Louro	1,5x10 ⁵	1,4x10 ⁴	1,4x10 ⁵	1,9x10 ³	-	4,4x10 ²	1,3x10 ⁷	4,8x10 ⁵	1,0x10 ⁵
T05 - Ruivo	1,1x10 ⁵	1,4x10 ⁴	1,3x10 ⁵	2,2x10 ³	-	3,1x10 ³	-	1,8x10 ⁵	5,5x10 ⁴
T06 - Verde Jade	2,2x10 ³	1,7x10 ³	-	-	-	1,4x10 ²	4,3x10 ⁶	9,4x10 ⁴	2,7x10 ³
T06 - Azul Safira	1,6x10 ³	1,2x10 ³	4,0x10 ⁵	-	-	2,6x10 ²	1,2x10 ⁷	7,6x10 ⁴	-
T06 - Laranja Ágata	1,9x10 ³	1,5x10 ³	-	4,1x10 ³	2,0x10 ⁴	100	3,0x10 ⁶	7,3x10 ⁴	8,8x10 ²
T07 - Preto	3,9x10 ²	53	2,0x10 ³	25	8,6x10 ³	3,1x10 ²	1,9x10 ⁴	7,8x10 ³	2,2x10 ⁴
T07 - Louro	7,7x10 ²	9,6x10 ²	7,3x10 ³	5,3x10 ²	6,2x10 ³	2,6x10 ²	3,4x10 ⁴	3,4x10 ³	7,9x10 ³
T07 - Ruivo	1,7x10 ²	71	1,4x10 ⁴	1,7x10 ²	9,5x10 ³	4,7x10 ²	2,5x10 ⁴	6,4x10 ³	5,4x10 ²
T08 - Preto	1,0x10 ⁵	4,5x10 ³	-	1,0x10 ³	-	1,8x10 ²	5,6x10 ⁶	5,0x10 ⁵	-
T08 - Louro	7,6x10 ⁴	4,2x10 ³	-	-	-	-	6,1x10 ⁶	5,0x10 ⁴	-
T08 - Ruivo	-	-	-	-	-	9,2x10 ²	7,4x10 ⁶	-	-
T09 - Preto	6,8x10 ⁵	1,6x10 ⁴	-	1,3x10 ³	0,30	-	1,4x10 ⁶	8,8x10 ⁴	1,5x10 ⁵
H01 - Castanho	8,5x10 ²	4,8	6,0x10 ²	23	3,7x10 ³	2,1x10 ³	9,0x10 ²	3,2x10 ³	6,3x10 ³
H01 - Louro	1,1x10 ³	7,4	1,5x10 ³	24	8,4x10 ²	1,6x10 ³	2,2x10 ³	2,4x10 ³	5,6x10 ³
H01 - Ruivo	6,0x10 ²	4,2	1,6x10 ³	30	2,6x10 ³	1,9x10 ³	1,2x10 ³	2,6x10 ³	1,0x10 ⁴

Dentre os analitos escolhidos para o presente trabalho apenas o titânio não pôde ter seus valores de MS e DES calculados porque não havia dados disponíveis de RfD no site da US EPA.

Um esquema de cores foi adotado para identificar as amostras que apresentaram valores de MS abaixo de 100. Quanto mais escuro o tom de vermelho, mais distante da segurança se encontra o produto.

No que diz respeito à margem de segurança, elementos como Li, V, Fe, Co, Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, Ba e Hg revelaram valores consideravelmente superiores aos limites preconizados pela OMS, que é estabelecido em 100. No estudo

conduzido por Arshad et al., 2020, foi identificado um valor de $2,23 \times 10^7$ para o elemento Fe em tintas de cabelo.

O alumínio foi o metal que apresentou a maior incidência de valores de MS inferiores a 100. A pesquisa sobre a segurança do alumínio em cosméticos que não são antitranspirantes é limitada. Em um estudo de revisão conduzido por Sanajou et al., 2021, para avaliar a MS do alumínio em antitranspirantes e pastas de dente, foram relatados valores variando de $3,16 \times 10^3$ a $2,57 \times 10^4$. No entanto, neste trabalho em questão, foi identificado um valor de $5,5 \times 10^{-1}$, que é mil vezes menor que o valor considerado aceitável. É importante observar que o cálculo da MS para antitranspirantes envolve diferentes variáveis, como a área de aplicação e o tempo de contato, tornando-os incompatíveis para comparações diretas.

Cr apresentou valores entre 16 e 22 para as três cores das amostras H01, indicando que seus níveis no produto não são seguros. Já para as outras amostras os valores são concordantes com os apresentados por Arshad et al., 2020.

As amostras H01 também apresentaram baixos valores de MS para Mn e Ni, chegando a ser 25 vezes menor do que o valor preconizado como ideal no caso do Ni.

Sn apresentou valores entre 6,9 e 27 para as três cores da amostra T04.

No caso do Pb, apenas as amostras T01 e T08, que contêm PbS como ingrediente ativo, apresentaram valores inferiores a 100, sendo 0,45 e 0,30, respectivamente. Isso indica que, embora as concentrações estejam dentro do limite estabelecido pela ANVISA, esses produtos não são considerados seguros para uso, pois seus valores estão aproximadamente 300 vezes abaixo do limite sugerido de MS para garantir a segurança do produto. Nas demais amostras, os valores se alinham com os dados encontrados nos estudos de Arshad et al., 2020, e Iwegbue et al., 2016.

Considerando os resultados para os elementos estudados, vê-se que há um sinal de alerta em torno da segurança do alumínio, já que o mesmo apresentou margem de segurança inferior a 100 em 21 das 26 amostras estudadas. Cr, Ni e Mn também apresentaram valores abaixo de 100 nas amostras de henna, indicando que uma vigilância mais apurada deve ser realizada nesses cosméticos.

5 Conclusão

No presente trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para decomposição e determinação multielementar em tintas de cabelo. As maiores concentrações foram obtidas no Al (488 ± 80), Fe (766 ± 84) e Pb (3.750 ± 111). Todas as cores da marca H01 apresentaram altas concentrações de Sr (189 ± 4), Al (488 ± 80) e Fe (766 ± 84).

De acordo com os resultados encontrados conclui-se que a maioria das tintas avaliadas neste trabalho é segura ao consumidor, exceto aquelas que apresentam acetato de chumbo em sua composição – que é permitido no Brasil, mas proibido no Canadá e Estados Unidos – pois a literatura trabalha com a hipótese de que não há concentração segura de chumbo para a saúde humana.

Foi avaliada a segurança desses produtos na saúde humana, utilizando cálculos de dose de exposição sistêmica (DES) e margem de segurança (MS) e as amostras que mais apresentaram ocorrência de MS inferior a 100 foram as da marca H01 em todas as suas cores.

Com base no material exposto mostra-se a necessidade da revisão da legislação brasileira em relação ao uso do acetato de chumbo, bem como a inclusão de limites para outros elementos potencialmente tóxicos, deixando-a mais clara e garantindo a segurança dos consumidores.

6 Trabalhos futuros

Definida a metodologia de preparo e análise de tintas de cabelo para a determinação multielementar por ICP-MS, pode-se extrapolar essa metodologia para análise de outros cosméticos que tenham uma matriz parecida como cremes hidratantes corporais, hidratantes capilares, entre outros.

7 Referências

ALLENBY, C F; BASKETTER, D A. Minimum eliciting patch test concentrations of cobalt. **Contact Dermatitis**, v. 20, ed. 3, p. 185-190, 1989.

ANVISA. 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 e internaliza a Resolução GMC MERCOSUL nº 62/14, alterada pela Resolução GMC MERCOSUL nº 37/20. **RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 529**, 11 ago. 2021. Disponível em: <https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/5284308/RDC_529_2021_.pdf/0ea02df4-a33d-4021-a11b-b5ca9e0af208> Acesso em: 5 dez. 2023.

ANVISA. RDC nº 79, de 25 de agosto de 2000. Considerando a necessidade de atualizar as normas e procedimentos constantes da Portaria 71/96 referentes a registro de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e outros com abrangência neste contexto, com base na Lei 6360, de 23 de setembro de 1976 e seu Regulamento, Decreto 79094, de 5 de Janeiro de 1977 e na Resolução ANVS 335, de 22 de julho de 1999. **RESOLUÇÃO Nº 79**, 25 ago. 2000. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2000/rdc0079_28_08_2000.html> Acesso em: 5 dez. 2023.

ANVISA. RDC nº 529, de 4 de agosto de 2021. Dispõe sobre a lista de substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter exceto nas condições, e com as restrições estabelecidas, a lista de componentes de fragrâncias e aromas que devem ser indicados na rotulagem desses produtos em condições específicas e internaliza a Resolução GMC MERCOSUL nº 24/11, alterada pela Resolução GMC MERCOSUL nº 37/20. **RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 530**, 11 ago. 2021. Disponível em: <https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/5284308/RDC_530_2021_.pdf/9af17f17-eb62-425d-b04f-bb6acf429400> Acesso em: 5 dez. 2023.

ANVISA. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC nº RDC Nº 645, de 24 de março de 2022. Dispõe sobre as condições de uso do acetato de chumbo, formaldeído, paraformaldeído e pirogalol e internaliza a Resolução GMC MERCOSUL nº 48/2010. **RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 645**, DE 24 DE MARÇO DE 2022, 30 mar. 2022. Disponível em: <https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/6414248/RDC_645_2022_.pdf/e9297c68-b5d4-4780-95bc-9de0251f38ce> Acesso em: 1 dez. 2023.

ASEAN GUIDELINES ON LIMITS OF CONTAMINANTS FOR COSMETICS (2017). Disponível em: <<https://asean.org/wp-content/uploads/2012/05/ASEAN-Guidelines-Limits-of-Contaminant-Cosmetics-.pdf>> Acesso em 23/12/2023

ARSHAD, Hamna et al. Evaluation of heavy metals in cosmetic products and their health risk assessment. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 28, p. 779-790, 2020.

ABIHPEC 2023. Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Panorama do setor de HPPC**. Disponível em:< <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor/> >. Acesso em 29 de dezembro de 2023.

BASKETTER, David A. et al. Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium. **Contact Dermatitis**, v. 49, p. 1-7, 2003.

BECKER, Lillian C. et al. Safety Assessment of Alumina and Aluminum Hydroxide as Used in Cosmetics. **International Journal of Toxicology**, v. 35, p. 16s-33s, 2016.

BELLINGER, David C. Very low lead exposures and children's neurodevelopment. **Current Opinion in Pediatrics**, v. 20, p. 172-177, 2008.

BESECKER, Kerry D. et al. A Simple Closed-Vessel Nitric Acid Digestion Method for Cosmetic Samples. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, ed. 2, p. 48-54, 1998.

BOBOAKER, Aiman M. et al. Determination and Assessment of the Toxic Heavy Metal Elements Abstracted from the Traditional Plant Cosmetics and Medical Remedies: Case Study of Libya. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, 2019.

BOCCA, Beatrice et al. Levels of nickel and other potentially allergenic metals in Ni-tested commercial body creams. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 44, p. 1197-1202, 2007.

BOCCA, Beatrice et al. Toxic metals contained in cosmetics: a status report. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 68, p. 447-467, 2014.

BORM, Paul J. A. et al. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. **Particle & Fibre Toxicology**, v. 3, 2006.

BOROWSKA, Sylwia; BRZÓSKA, Malgorzata M. Metals in cosmetics: implications for human health. **J. Appl. Toxicol.**, v. 35, p. 551-572, 2015.

BRZÓSKA, Malgorzata M. et al. Metals in Cosmetics. In: CHEN, Jennifer K.; THYSSEN, Jacob P. (ed.). **Metal Allergy: From Dermatitis to Implant and Device Failure**: Springer, 2018. cap. 15, p. 177-196. ISBN 978-3-319-585-024.

BVL (Alemanha). Technically avoidable heavy metal contents in cosmetic products. **Journal of Consumer Protection and Food Safety**, v. 12, p. 51-53, 2017.

CAPELLI, C. et al. Determination Of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Nickel, And Lead In Cosmetic Face-Powders: Optimization Of Extraction And Validation. **Analytical Letters**, v. 47, p. 1201-1209, 2014.

CORSON, Richard et al. **Stage Makeup**. 11. ed. Nova Iorque: Routledge, 2015. 498 p. ISBN 9781315312217.

DE LA CALLE, Inmaculada et al. Screening of TiO₂ and Au nanoparticles in cosmetics and determination of elemental impurities by multiple techniques (DLS, SP-ICP-MS, ICP-MS and ICP-OES). **Talanta**, v. 171, p. 291-306, 2017.

DRAELOS, Zoe. Hair cosmetics. **Dermatology clin.**, v. 9, ed. 1, p. 19-27, 1991.

ENGLER, Danielle E. Mercury "bleaching" creams. **J Am Acad Dermatol**, v. 52, ed. 6, p. 1113-1114, 2005.

FDA's Testing of Cosmetics for Arsenic, Cadmium, Chromium, Cobalt, Lead, Mercury, and Nickel Content (2022)
<<https://www.fda.gov/cosmetics/potential-contaminants-cosmetics/fdas-testing-cosmetics-arsenic-cadmium-chromium-cobalt-lead-mercury-and-nickel-content>> Acesso em 23/12/2023

FDA. Lead Acetate in "Progressive" Hair Dye Products (2022).
Disponível em <<https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetic-products/lead-acetate-progressive-hair-dye-products>> Acesso em 23/12/2023

FORTE, Giovanni; PETRUCCI, Francesco; BOCCA, Beatrice. Metal Allergens of Growing Significance: Epidemiology, Immunotoxicology, Strategies for Testing and Prevention. **Inflammation & Allergy - Drug Targets**, v. 7, p. 145-162, 2008

GAMER, A. O. et al. The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin. **Toxicol In Vitro**, v. 20, p. 301-307, 2006.

GINÉ-ROSIAS, Maria Fernanda Georgina. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Piracicaba: CENA, 1999

GUERRA-TAPIA, A; GONZALEZ-GUERRA, E. Hair Cosmetics: Dyes. **Actas: Dermo-Sifiliográficas**, Espanha, n. 105, p. 833-839, 2014.

HAHN, Gary S. Strontium is a potent and selective inhibitor of sensory irritation. **American Society for Dermatologic Surgery**, p. 689-694, 1999.

HARRISON S; SINCLAIR R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **J Cosmet Dermatol**. v.2 p. 3-4, 2003.

HARMENS, H et al. Mosses as biomonitors of atmospheric heavy metal deposition: spatial patterns and temporal trends in Europe. **Environmetal Pollution**, v. 158, p. 3144-3156, 2010.

HEALTH CANADA (Canadá). **Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics**, 2012. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/reports-publications/industry-professionals/guidance-heavy-metal-impurities-cosmetics.html>>. Acesso em: 23 dez. 2023.

HEALTH CANADA. **Cosmetic Ingredient Hotlist** (2023) Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/cosmetics/cosmetic-ingredient-hotlist-prohibited-restricted-ingredients/hotlist.html#t2c>> Acesso em 23/12/2023

HEDBERG, Yolanda S. et al. Non-oxidative hair dye products on the European market: What do they contain? **Contact Dermatitis**, v. 79, p. 281-287, 2018.

HEMIELEWSKI, Caroline; DA SILVEIRA, Rosimar Leitenberg. Compounds That Are Harmful To The Body Present In Hair Dyes. **Disc. Scientia: Ciências da Saúde**, Santa Maria, v. 8, n. 1, p. 41-49, 2007.

HOSTYNEK, J.J. Factors determining percutaneous metal absorption. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, p. 327-345, 2003.

HSU, H.H. et al. A Method for Determination and Simulation of Permeability and Diffusion in a 3D Tissue Model in a Membrane Insert System for Multi-well Plates. **J. Vis. Exp.** (132), e56412, doi:10.3791/56412 (2018).

HUSSEIN, Huda Jabber. Evaluation of the Concentration of Some Heavy Metals in Hair Dyes in Baghdad. **International Journal of Science and Research**, v. 4, ed. 9, p. 687-691, 2015.

INMETRO (Brasil). CGCRE - Coordenação Geral de Acreditação. DOQ-CGCRE-008. **Orientação Sobre Validação De Métodos Analíticos**, 2020.

IWEGBUE, Chukwujindu M.A. et al. Evaluation of human exposure to metals from some commonly used hair care products in Nigeria. **Toxicology Reports**, v. 3, p. 796-803, 2016.

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

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. Glasgow: Blackie Publishers, 1992. ISBN 9780216929128.

JOHNSON JR, Wilbur et al. Safety Assessment of Barium Sulfate as Used in Cosmetics. **International Journal of Toxicology**, v. 37, p. 5s-11s, 2018.

JONMAIRE, Paul. Molybdenum. In: HARBISON, Raymond D.; BOURGEOIS, Marie M.; JOHNSON, Giffie T. (ed.). **Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology**. 6. ed.: John Wiley & Son, 2015. cap. 24, p. 167-171. ISBN 9780470929735.

KALIČANIN, Biljana; VELIMIROVIĆ, Dragan. A Study of the Possible Harmful Effects of Cosmetic Beauty Products on Human Health. **Biol Trace Elem Res**, 2015.

KHALILI, Fariba et al. Health Risk Assessment of Dermal Exposure to Heavy Metals Content of Chemical Hair Dyes. **Iran J Public Health**, v. 48, p. 902-911, 2019.

KILIC, Serpil; KILIC, Murat; SOYLAK, Mustafa. The Determination of Toxic Metals in some Traditional Cosmetic Products and Health Risk Assessment. **Biological Trace Element Research**, 2020.

LI, Yanan et al. Trace Metal Lead Exposure in Typical Lip Cosmetics From Electronic Commercial Platform: Investigation, Health Risk Assessment and Blood Lead Level Analysis. **Frontiers in Public Health**, v. 9, 2021.

MARINOVICH, Marina et al. Metals in cosmetics: an posteriori safety evaluation. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 69, p. 416-424, 2014.

MARZULLI, F N; WATLINGTON, P M; MAIBACH, H I. Exploratory skin penetration findings relating to the use of lead acetate hair dyes. Hair as a test tissue for monitoring uptake of systemic lead. **Current Problems in Dermatology**, v. 7, p. 196-204, 1978.

MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. Nova Iorque: Wiley-VCH, 1998.

MOSTAFAI, Gholamreza et al. Determination of Heavy Metals in Hair Dye Sale in Iranian Market: Dermal Sensitivity and Carcinogenicity Assessment. **Biological Trace Element Research**, p. 1464-1472, 2022.

NEUSER, F; SCHLATTER, H. Hair Dyes. In: DRAELOS, Zoe Diana (ed.). **Cosmetic Dermatology: Products and Procedures**. Oxford: Wiley-Blackwell, 2010. p. 256-310.

NOGUEIRA, Argenson (ed.). **ICP--MS: Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado**. Ceará: Quipá Editora, 2023. 61 p. ISBN 978-65-5376-154-4.

NOURMORADI, H. et al. Assessment of Lead and Cadmium Levels in Frequently Used Cosmetic Products in Iran. **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2013, 2013.

OCDE. Guideline nº 428, de 13 de abril de 2014. Skin absorption: in vitro methods. **OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS**, 13 abr. 2004.

OLIVEIRA, Ricardo A. G. de. et al. A química e a toxicidade dos corantes de cabelo. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 1037-1046, Jul. 2014.

ORTIZ, Garcia; TERRON, M.; BELLIDO, J. Contact Allergy to Henna. **Int Arch Allergy Immunol**, v. 114, ed. 3, p. 298-299, 1997.

OZBEK, Nil; AKMAN, Suleyman. Determination of lead, cadmium and nickel in hennas and other hair dyes sold in Turkey. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 79, p. 49-53, 2016.

PICCININI, Paola; PIECHA, Malgorzata; TORRENT, Salvador Fortaner. European survey on the content of lead in lip products. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 76, p. 225-233, 2013.

POPOWICZK, Alessandra Mocellin Zapp; SANTOS-TONIAL, Larissa Macedo dos. Cosmetic Products For Children And Adults – Determination Of As, Ni, Pb AND Zn Contents. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 25, n. 1, p. 59-72, 2021

PRATINIDHI, Shilpa A et al. Heavy Metal Levels in Commonly used Cosmetic Products in Asia. **MIMER Medical Journal**, v. 2, ed. 2, p. 31-36, 2018.

Regulation (EC) N° 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products. **Off. J. Eur. Union** 2022, L342, 1–392.

RESANO, M; VANHAECKE, F. et al. Living in a transient world: ICP-MS reinvented via time-resolved analysis for monitoring single events. **Chemical Science**, v.13, p. 4436–4473, 2022.

RUBIO, Laura et al. The chemistry behind the body art: unveiling the elemental profile and heavy metal content of natural tattoos and dyes by ICP-MS. **RSC Advances**, v. 12, p. 34414-34424, 2022.

RUJIDO-SANTOS, Iria et al. Study Design on the Presence of Metals in Moisturisers, and Compliance with Regulation (EC) No. 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of the European Union, on Cosmetic Products. **Cosmetics**, v. 9, 2022.

SALIH, Hassna Mohammed Ali Mohammed. **Identification Of Heavy Metals In Cosmetic Powder Using Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy Technique**. 2019. Tese (PhD em Física) - College of Graduate Studies, Sudão, 2019.

SANAJOU, Sonia; SAHIN, Gönül; BAYDAR, Terken. Aluminium in cosmetics and personal care products. **Journal of Applied Toxicology**, p. 1-15, 2021.

SANDERS, Talia et al. Neurotoxic Effects and Biomarkers of Lead Exposure: A Review. **Reviews on Environmental Health**, v. 24, n. 1, p. 15-45, 2009.

SANTAMARIA, A. B. Manganese exposure, essentiality & toxicity. **Indian Journal of Medical Research**, v.128, n.4, p. 484-500, 2008.

SCCNFP. SCCNFP/0005/98. **Opinion Of The Scientific Committee On Cosmetic Products And Non-Food Products Intended For Consumers**, 2000.

Disponível em:

<https://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sccp/documents/out135_en.pdf> Acesso em: 28 dez. 2023.

SCCS - SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER SAFETY. Notes of Guidance nº SCCS/1501/12, de 11 de dezembro de 2012. Dispõe sobre a avaliação de segurança de cosméticos. **The SCCS'S Notes Of Guidance For The Testing Of Cosmetic Substances And Their Safety Evaluation**, 11 dez. 2012.

STORELLI, M. M. Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs). **Food Chem Toxicol**, v. 46, p. 2782-2788, 2008.

TAYLOR, H. E. **Inductively coupled plasma-mass spectrometry**. Boulder: Academic Press, 2001

THOMAS, Robert. **Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. ISBN 978-1-4200-6786-6.

UTER, Wolfgang et al. Current patch test results with the European baseline series and extensions to it from the 'European Surveillance System on Contact Allergy' network, 2007–2008. **Contact Dermatitis**, 2012.

US EPA IRIS (US Environmental Protection Agency)'s **Integrated Risk Information System** (2011). Environmental Protection Agency Region I, Washington DC 20460. Disponível em: <<https://iris.epa.gov/>> Acesso em 20/12/2023

VIANA, Laís Nascimento. **Determinação de níquel e cromo por diluição isotópica em amostras geológicas utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**. 2018. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2018.

ZHANG, Jingdong et al. Concentration Levels, Biological enrichment Capacities and potential Health Risk Assessment of trace elements in *Eichhornia crassipes* from Honghu Lake, China. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 9, 2019.

8 Anexos

A– Teste de Massa Mínima

Tabela S. 1. Concentrações médias em (mg kg⁻¹) e desvio padrão da amostra T04 na cor Louro com massas variando de 50-500 mg

Elemento	50 mg		100 mg		150 mg		200 mg		250 mg	
	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio
Al	291	6	103	72	59,1	40,8	158	82	54,6	36,7
Ba	0,07	0,06	0,03	0,03	0,09	0,04	<0,0098	-	<0,0098	-
Cd	0,13	0,03	0,12	0,01	0,11	0,004	0,11	0,005	0,11	0,005
Co	0,022	0,024	0,004	0,004	<0,0014	-	0,004	0,002	<0,0014	-
Cr	2,2	2,0	0,49	0,44	0,67	0,47	0,39	0,15	<0,017	-
Cu	<0,027	-	0,66	0,81	<0,027	-	0,23	0,14	<0,027	-
Fe	10,6	14,1	<0,6	-	3,2	2,7	2,4	1,1	<0,6	-
Hg	<0,0006	-	0,02	0,005	<0,0006	-	<0,0006	-	<0,0006	-
Li	0,010	0,008	0,003	0,001	<0,0004	-	0,003	0,0007	0,002	0,0006
Mn	0,40	0,27	0,04	0,04	0,09	0,08	0,11	0,07	0,19	0,14
Mo	0,16	0,21	0,05	0,05	0,03	0,0009	0,03	0,01	<0,0013	-
Ni	1,8	2,2	0,42	0,27	<0,0074	-	0,61	0,20	<0,0074	-
Pb	0,12	0,02	0,10	0,06	<0,0025	-	0,34	0,13	0,58	0,58
Sn	3,7	0,7	3,21	0,10	3,3	0,2	3,2	0,14	3,2	0,2
Sr	<0,0055	-	<0,0055	-	0,02	0,01	0,02	0,009	<0,0055	-
Ti	253	325	71	42	35,4	13,0	<19,7	-	<19,7	-
V	0,009	0,005	0,004	0,003	0,007	0,0002	0,008	0,004	<0,0009	-
Zn	<0,096	-	2,4	0,8	<0,096	-	0,83	0,20	<0,096	-

Continuação da Tabela S. 1

Elemento	300 mg		350 mg		400 mg		450 mg		500 mg	
	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio	Média (mg kg ⁻¹)	Desvio
Al	38,4	19,9	27,1	2,2	26,6	5,1	38,4	38,7	<0,12	-
Ba	<0,0098	-	<0,0098	-	0,014	0,00	0,016	0,008	<0,0098	-
Cd	0,11	0,01	0,11	0,005	0,11	0,008	0,11	0,004	0,11	0,003
Co	0,004	0,003	0,005	0,002	0,0054	0,00	<0,0014	-	<0,0014	-
Cr	0,38	0,11	0,55	0,29	0,70	0,01	0,76	0,89	<0,017	-
Cu	0,31	0,25	0,38	0,23	0,49	0,02	<0,027	-	<0,027	-
Fe	1,6	0,6	3,4	1,8	4,0	0,1	<0,6	-	<0,6	-
Hg	<0,0006	-	0,01	0,00	0,002	0,0004	0,007	0,002	<0,0006	-
Li	0,002	0,0007	0,002	0,0003	0,002	0,00	0,003	0,0002	0,0022	0,0002
Mn	0,05	0,009	0,07	0,003	0,069	0,00	0,017	0,018	<0,0033	-
Mo	0,03	0,03	0,01	0,002	0,008	0,00	<0,0013	-	<0,0013	-
Ni	0,19	0,11	0,52	0,21	0,67	0,03	0,12	0,01	<0,0074	-
Pb	0,02	0,02	0,80	0,06	0,90	0,14	1,2	1,5	<0,0025	-
Sn	3,2	0,1	3,1	0,05	3,2	0,2	3,2	0,19	3,2	0,001
Sr		0,00000								
	0,006	4	0,06	0,004	0,061	0,00	0,0095	1,4X 10 ⁻⁵	<0,0055	-
Ti	40,4	10,1	41,1	1,5	28,1	2,8	28,4	4,7	<19,7	-
V	0,002	0,0007	0,005	0,0007	0,003	0,0002	0,003	0,001	<0,0009	-
Zn	1,1	0,9	0,53	0,06	<0,096	-	<0,096	-	<0,096	-

B – Teste de Volume HNO₃

Tabela S. 2. Concentrações médias ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e desvio padrão da amostra T04 na cor Louro utilizando 2,5 - 10 mL de HNO₃ para decomposição.

Elemento	2,5 mL		7,5 mL		10 mL	
	Média ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio	Média ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio	Média ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio
Al	25461	21388	33908	27540	34517	12686
Ba	<9,8	-	<9,8	-	<9,8	-
Cd	87,7	10,6	115	4	108	3
Co	<1,4	-	<1,4	-	5,6	0,5
Cr	<16,7	-	<16,7	-	103	20
Cu	218	22	<26,9	-	44,4	2,8
Fe	<598	-	<598	-	4521	192
Hg	2,6	1,7	<0,59	-	5,7	2,1
Li	2,1	0,07	1,4	0,7	2,4	0,3
Mn	10,3	9,1	<3,3	-	30,9	5,4
Mo	<1,4	-	<1,4	-	64,7	8,4
Ni	42,8	12,9	<7,4	-	549	119
Pb	47,3	2,6	225	151	85,1	0,7
Sn	2677	8	3208	48	3114	37
Sr	<5,5	-	<5,5	-	<5,5	-
Ti	<19670	-	<19670	-	<19670	-
V	2,6	0,7	7,2	8,2		
Zn	162	1	<96,3	-	4,2	0,6

C – Teste de adição e Recuperação

Tabela S. 3. Concentrações médias ($\mu\text{g kg}^{-1}$) e desvio padrão dos ensaios de adição e recuperação.

Elemento	T04 (Louro) - Baixa e Média		T01 (Preto) Média		T01 (Preto) Baixa	
	Média ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio	Média ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio	Média ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio
Al	38488	361	119	6	10,2	2,8
Cd	406	2	117	1	14,8	0,3
Co	48,6	0,9	118	2	14,8	2,1
Cr	1091	7	371	6	298	8
Cu	806	1	174	0,5	87,8	1,2
Fe	14712	676	1112	4	-	-
Li	509	1,0	-	-	-	-
Mn	124	3	155	6	56,9	2,2
Ni	1100	23	225	0,8	139	0,5
Pb	1046	7	25264043	337562	2516686	3826
Sn	8706	86	113	2	17,2	2,1
Zn	973	3	389	8	286	1,5

D – Gráficos com as médias e desvios-padrão das amostras

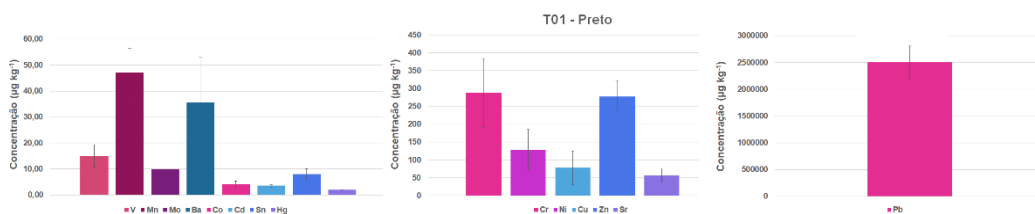


Figura S. 1. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra T01 na cor preta.

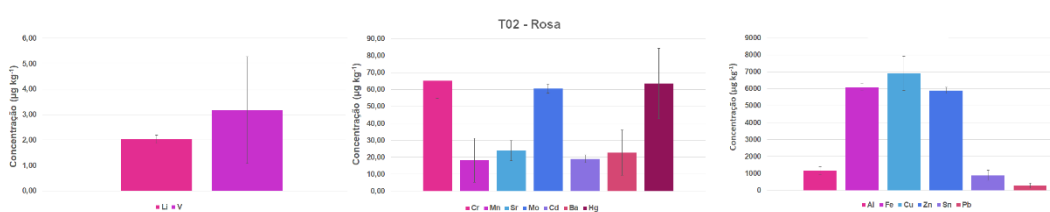


Figura S. 2. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra T02 na cor Rosa.

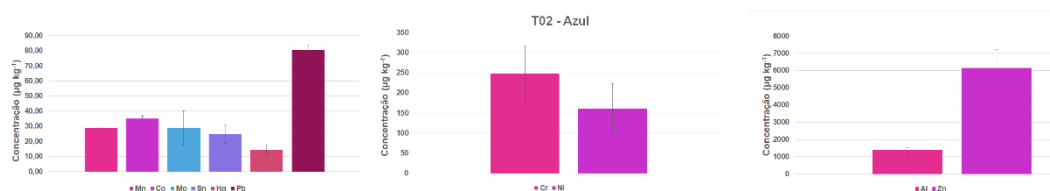


Figura S. 3. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra T02 na cor Azul.

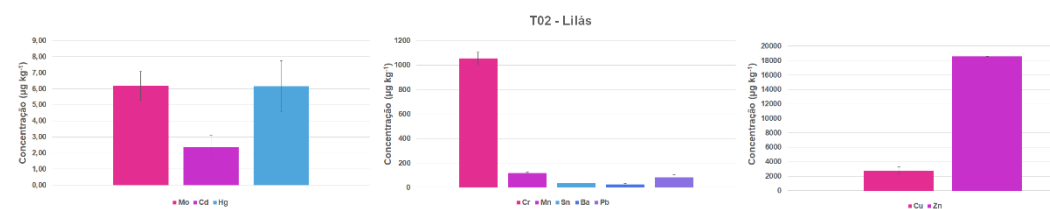


Figura S. 4. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra T02 na cor Lilás.

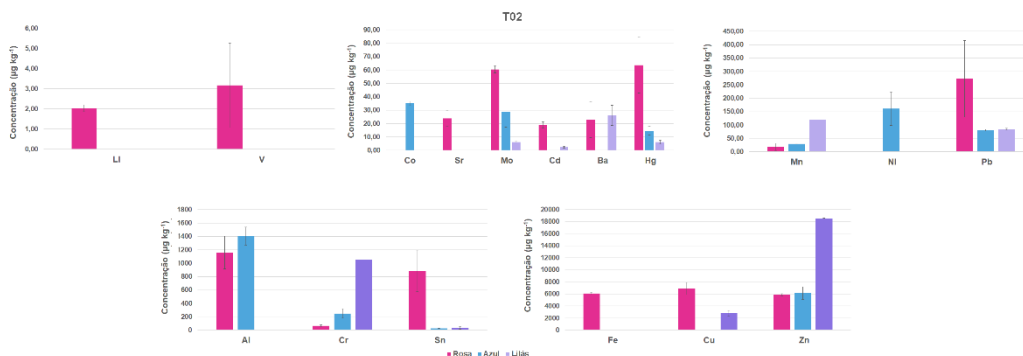


Figura S. 5. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T02.

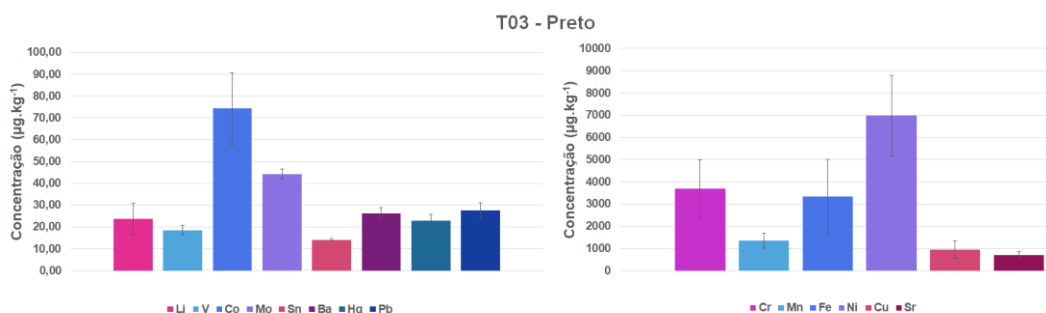


Figura S. 6. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T03 na cor preto.

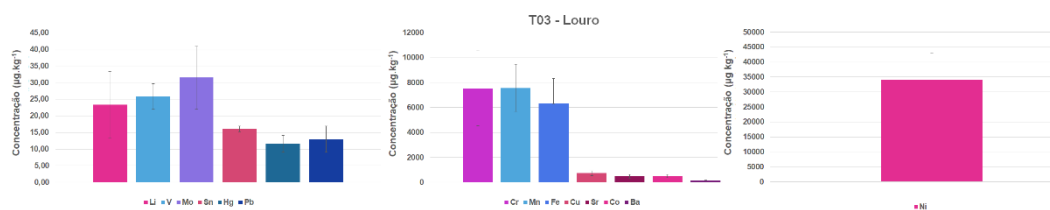


Figura S. 7. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T03 na cor Louro.

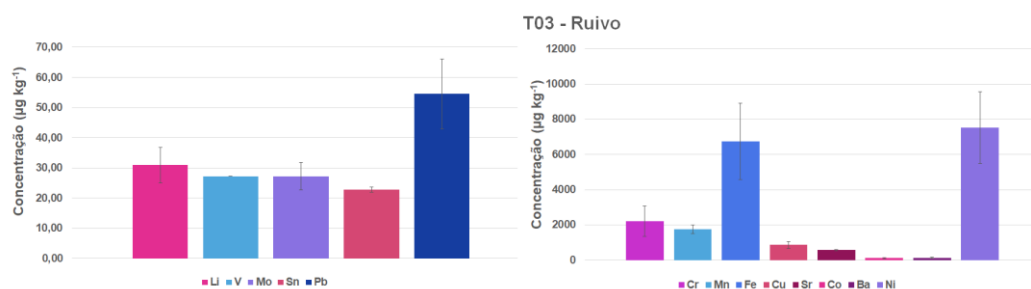


Figura S. 8. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra T03 na cor Louro.

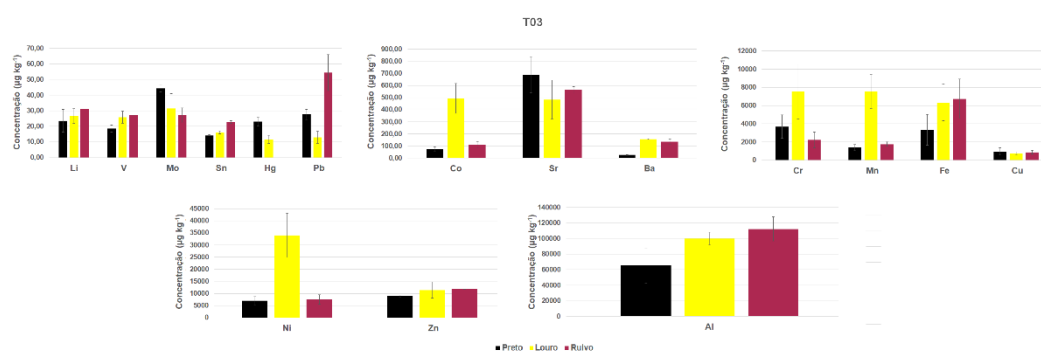


Figura S. 9. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra T03.

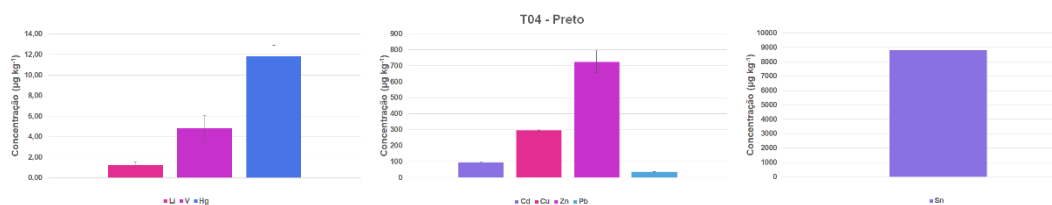


Figura S. 10. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra T04 na cor Preto.

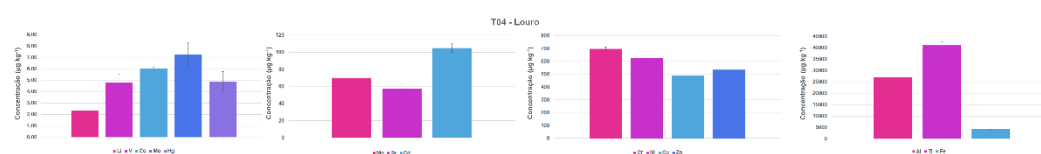


Figura S. 11. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra T04 na cor Louro.

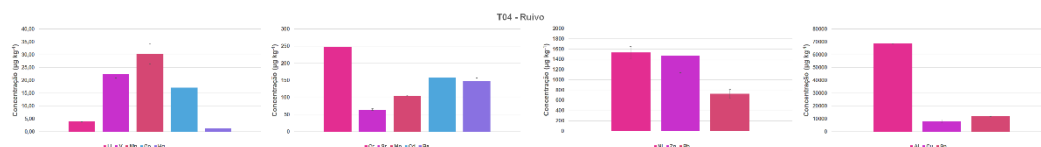


Figura S. 12. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T04 na cor Ruivo.

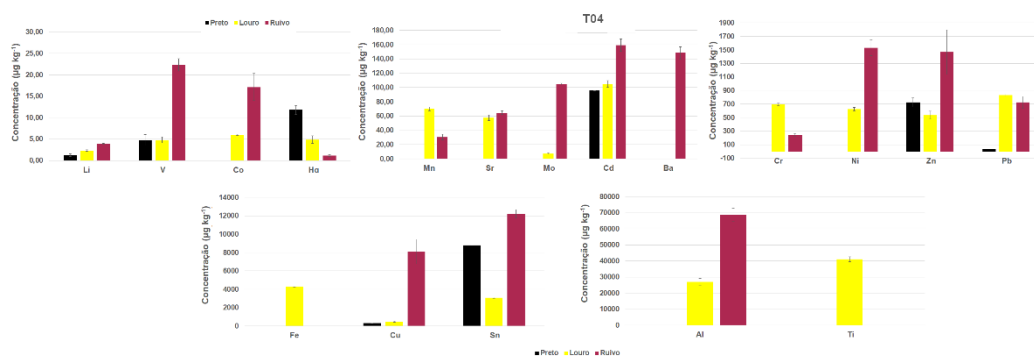


Figura S. 13. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T04.



Figura S. 14. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T05 na cor Preto.

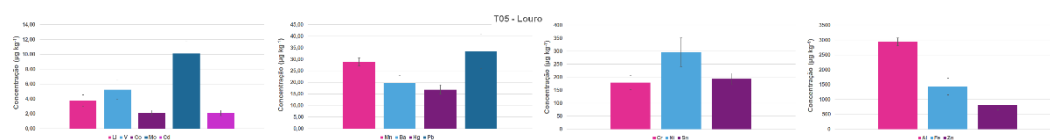


Figura S. 15. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T05 na cor Louro.

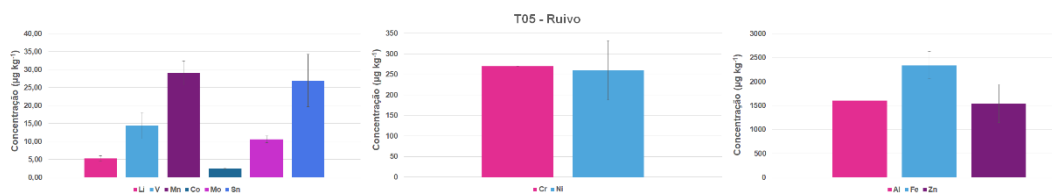


Figura S. 16. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T05 na cor Ruivo.

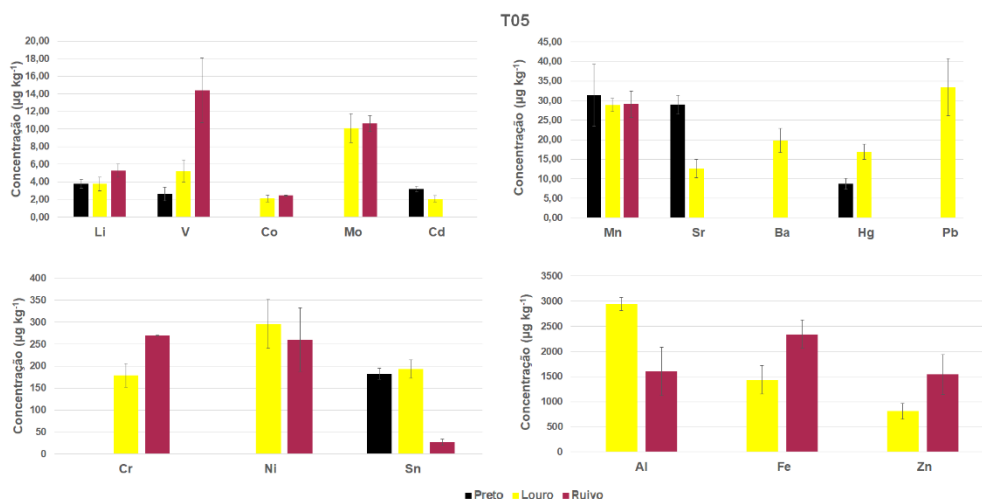


Figura S. 17. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T05.

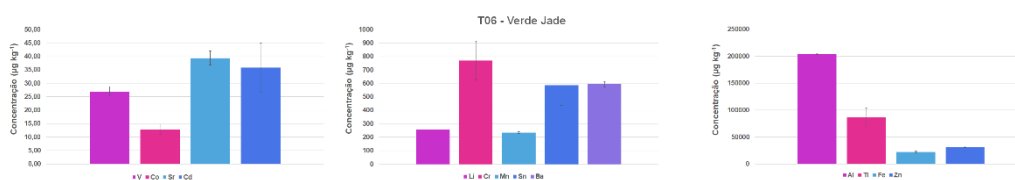


Figura S. 18. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T06 na cor Verde jade.

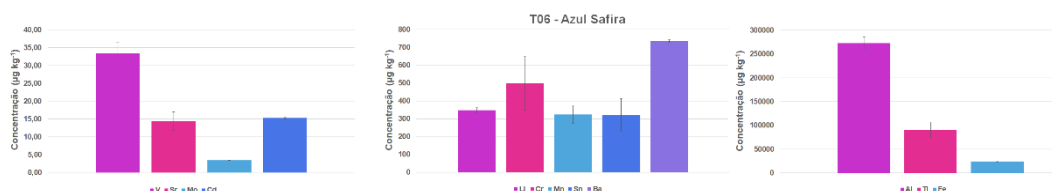


Figura S. 19. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T06 na cor Azul safira.

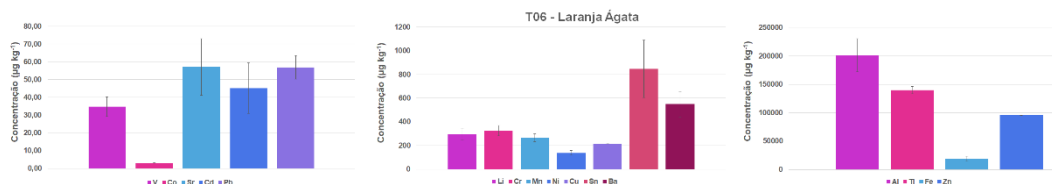


Figura S. 20. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T06 na cor Laranja ágata.

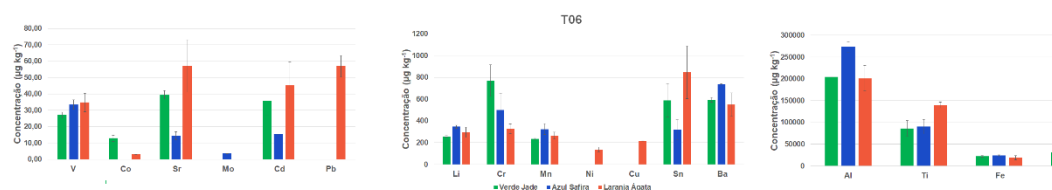


Figura S. 21. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T06.

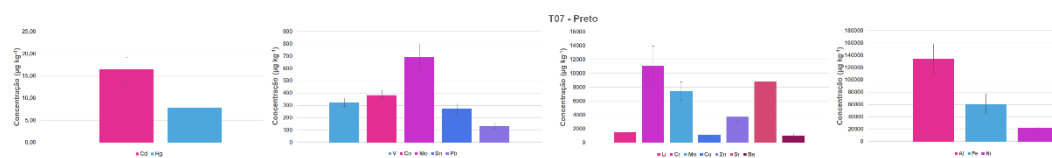


Figura S. 22. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T07 na cor Preto.

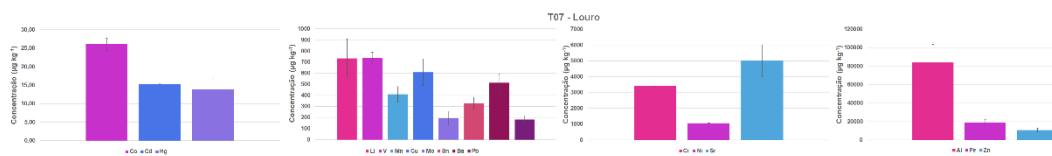


Figura S. 23. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T07 na cor Louro.

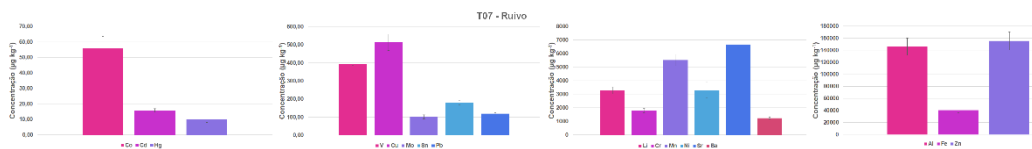


Figura S. 24. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T07 na cor Ruivo.

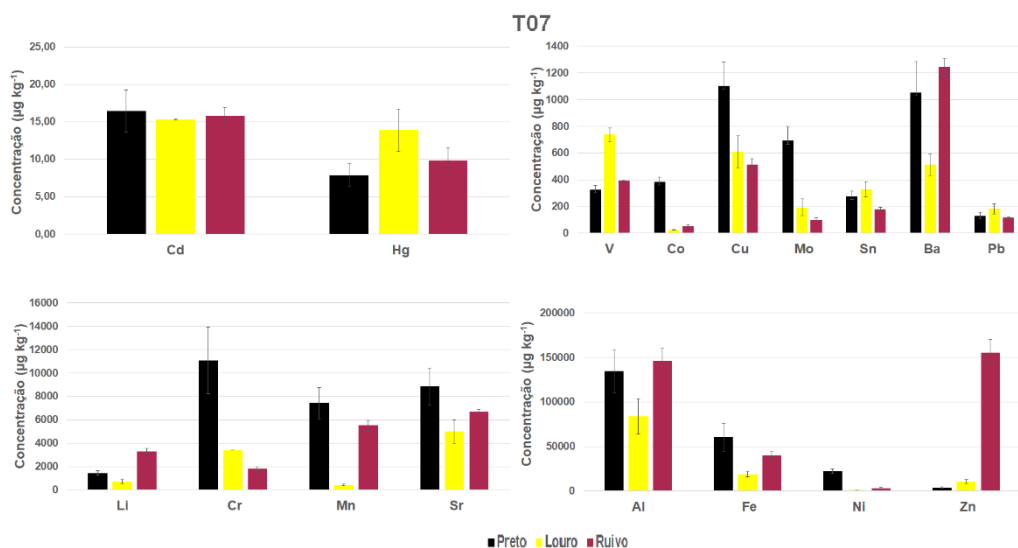


Figura S. 25. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T07.



Figura S. 26. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T08 na cor Preto.

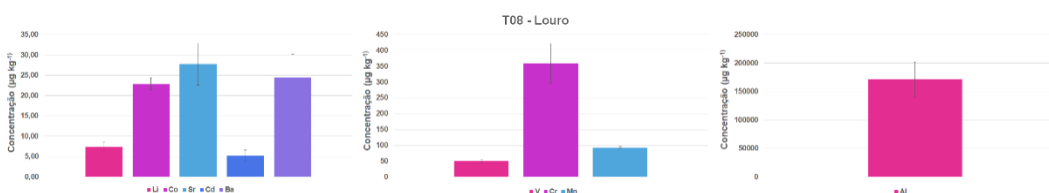


Figura S. 27. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T08 na cor Louro.

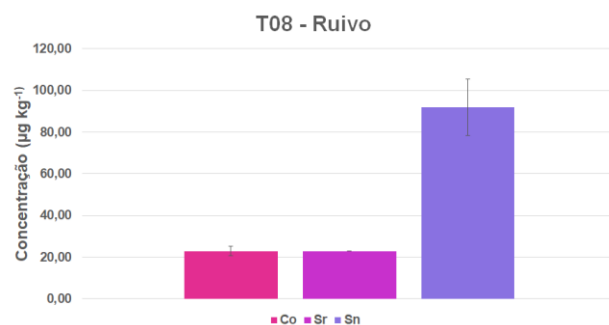


Figura S. 28. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T08 na cor Ruivo.

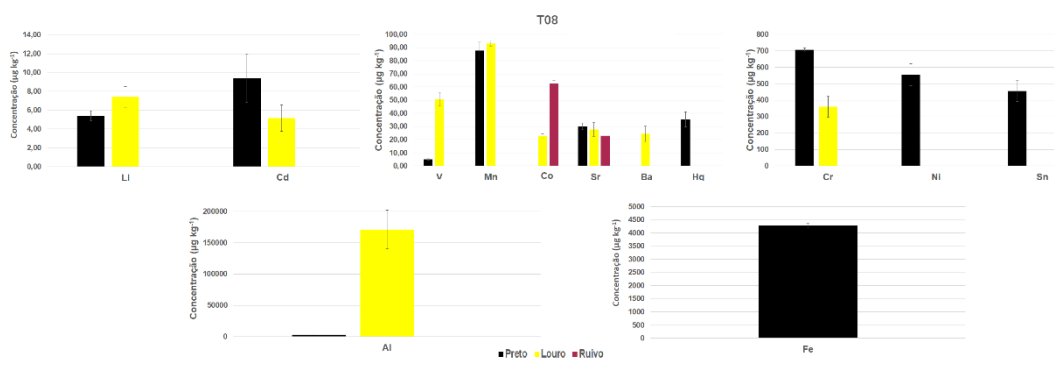


Figura S. 29. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T08.

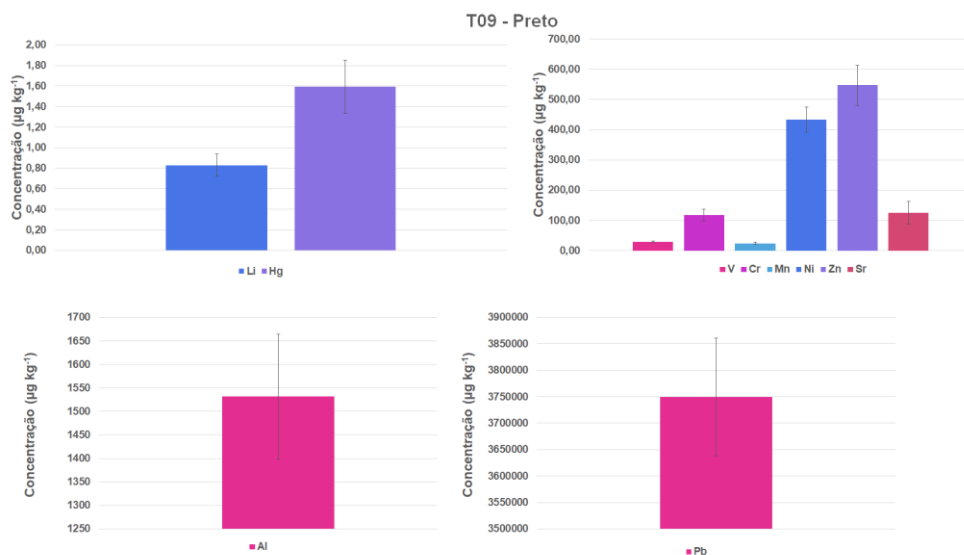


Figura S. 30. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra T09 na cor Preto.

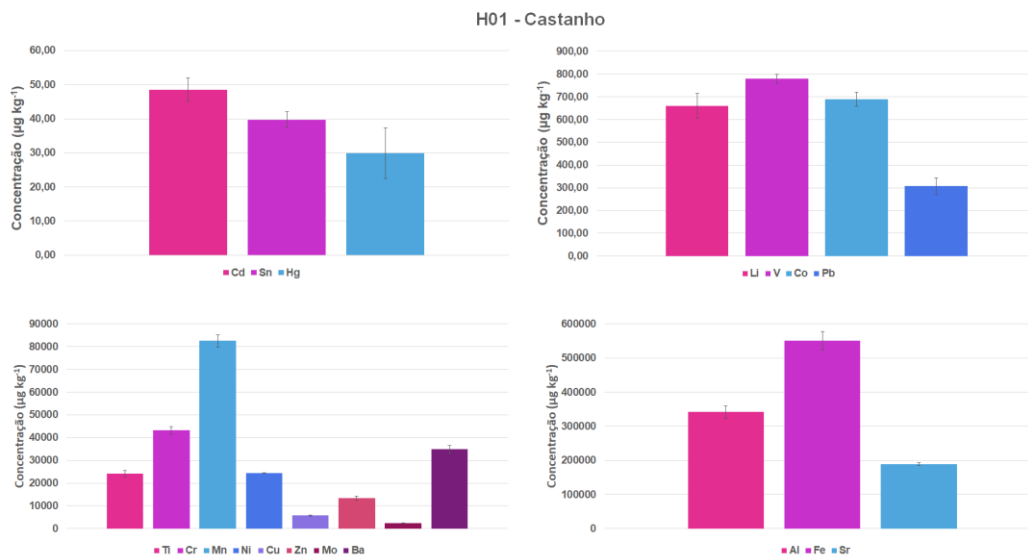


Figura S. 31. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra H01 na cor Castanho.

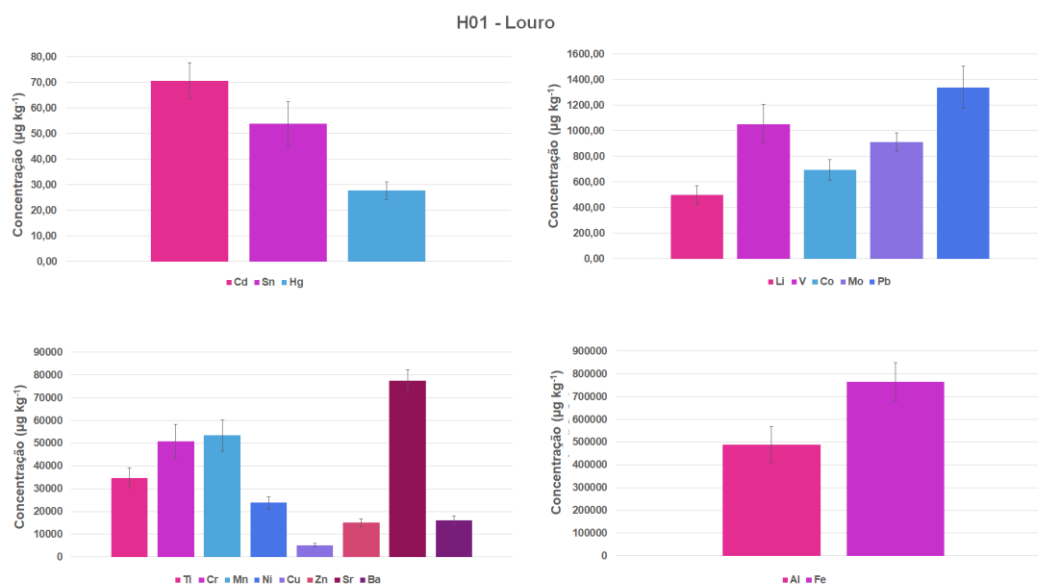


Figura S. 32. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em µg kg⁻¹, da amostra H01 na cor Louro.

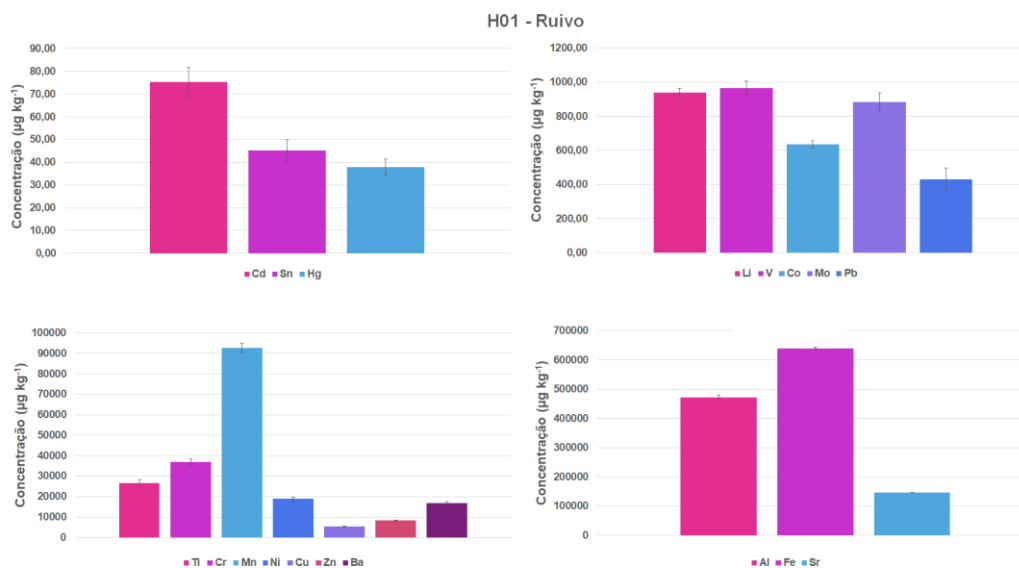


Figura S. 33. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra H01 na cor Ruivo.

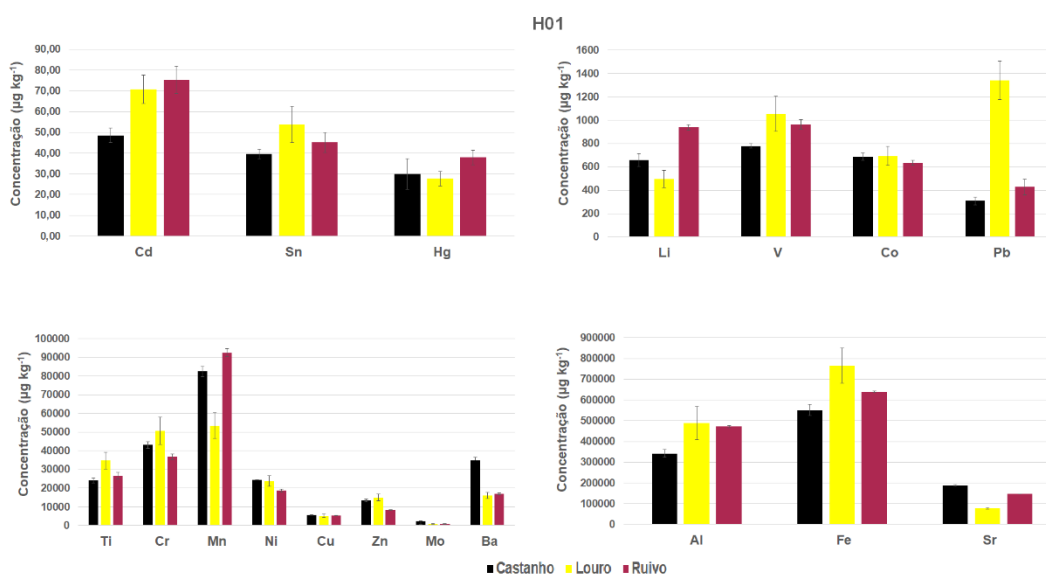


Figura S. 34. Médias e desvios-padrão das concentrações obtidas, em $\mu\text{g kg}^{-1}$, da amostra H01.