



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LUCAS YOSHIMI ENDO

**ANÁLISE DE COSMÉTICOS DE USO INFANTIL E ADULTO  
ATRAVÉS DA METODOLOGIA DE EDXRF PORTÁTIL**

---

Londrina  
2013

LUCAS YOSHIMI ENDO

**ANÁLISE DE COSMÉTICOS DE USO INFANTIL E ADULTO  
ATRAVÉS DA METODOLOGIA DE EDXRF PORTÁTIL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Curso de Pós-Graduação, em Física, da  
Universidade Estadual de Londrina, como  
requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto  
Appoloni.

Londrina  
2013

## Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Endo, Lucas Yoshimi.

Análise de cosméticos de uso infantil e adulto através da metodologia de EDXRF portátil / Lucas Yoshimi Endo. - Londrina, 2013.  
119 f.: il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

1. Física nuclear. 2. Técnicas e aplicações nucleares. 3. Fluorescência de raio X. 4. Cosméticos - Análise. 5. Raios X - Aplicações industriais. 6. Nuclear physics. 7. X-ray fluorescence. 8. Cosmetics - Analysis. 9. X-ray - Industrial applications. I. Endo, Lucas Yoshimi. II. Appoloni, Carlos Roberto. III. Título.

CDU 539.146

LUCAS YOSHIMI ENDO

**ANÁLISE DE COSMÉTICOS DE USO INFANTIL E ADULTO ATRAVÉS  
DA METODOLOGIA DE EDXRF PORTÁTIL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Curso de Pós-Graduação, em Física, da  
Universidade Estadual de Londrina, como  
requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto  
Appoloni.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades  
Universidade Estadual do Centro Oeste -  
UNICENTRO

---

Prof. Dr. Otávio Portezan Filho  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 09 de agosto de 2013.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por tudo que me concedeu.

Aos meus pais Sérgio P. M. Endo e Sônia M. O. Endo, pelo apoio e puxão de orelha no momento certo.

Ao meu irmão Luciano H. Endo, por sempre me dar forças para continuar seguindo meu caminho.

Às minhas avós Maria e Tomi que tanto carinho (e guloseimas) me deram.

À Luana T. de Oliveira, pela paciência, incentivo e amor durante esses árduos anos.

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni pela orientação e amizade que levarei para sempre.

Ao Prof. Dr Paulo Sergio Parreira pela ajuda incansável e orientação desde os tempos de iniciação científica. Muito obrigado por ter formado o profissional que sou.

Ao Prof. Dr. Otávio Portezan Filho, por sempre me auxiliar nas horas de dúvidas mais sombrias.

Ao Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades por ter aceito de imediato fazer parte da banca de defesa.

Ao grupo do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL pela amizade e companheirismo.

À CNEN pelo apoio financeiro e ao Departamento de Física (estudantes, professores e funcionários).

Aos amigos fruto de uma amizade sem prazo de validade. Inocente, Madson e Marcus (eternos companheiros de república). Thiago e João Ricardo, amigos que renderam boas risadas.

Ao meu avô Sr. Paulo Ovçar, obrigado por dividir risadas e estórias. Saudades do meu velho herói.

“Só se pode alcançar um grande êxito quando  
nos mantemos fiéis a nós mesmos”.  
(Friedrich Nietzsche)

ENDO, Lucas Yoshimi. **Análise de cosméticos de uso infantil e adulto através da metodologia de EDXRF portátil**. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

O presente trabalho desenvolvido no LFNA (Laboratório de Física Nuclear Aplicada), da Universidade Estadual de Londrina, trata da aplicação da técnica de EDXRF (Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia) em cosméticos (sombras, brilho labial e batom) de uso infantil e adulto, a fim de obter uma análise qualitativa dos elementos, presentes nas amostras nacionais e importadas, quanto à sua toxicidade aos consumidores. Os cosméticos em pó assim como os batons apresentam uma variação de cor muito grande, onde essa coloração pode ter origem na adição de elementos inorgânicos como cálcio, ferro, cromo, dentre outros. A presença e a concentração desses elementos nem sempre são informadas pelo fabricante, impossibilitando que os consumidores com histórico de alergia possam decidir pela aquisição do produto. Outro agravante é a fiscalização desses produtos, já que grande parte é importada de outros países e que entram no mercado muitas vezes sem o conhecimento das unidades governamentais. Com isso o uso da técnica de Fluorescência de Raios X torna-se pertinente, já que é uma análise rápida, multi-elementar e de baixo custo. Para as medidas foi utilizado um sistema portátil de EDXRF LFNA-02, o qual consiste de um mini tubo de raios X (*Moxtek*, FTC100) com anodo e filtro de prata, um detector de Si-PIN XR-100CR (*Amptek*) de resolução de 221 eV para a linha de 5,9 keV; um gerador de alta tensão e amplificador (PX2T/Cr, *Amptek*); um analisador multicanal modelo MCA 8000A (*Amptek*) e um *notebook* para a aquisição dos dados. Para comparação dos resultados qualitativos foi utilizado o equipamento S2 Picofox da *Bruker*. A fim de validar os resultados quantitativos foram feitas medidas dos cosméticos no equipamento EDX-700HS da *Shimadzu*. Dentre as medidas realizadas foi verificada a presença do bromo (elemento tóxico dependendo da ligação molecular) e de rubídio e escândio, elementos que a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) não cita como componentes de cosméticos segundo o INCI (International Nomenclature Cosmetic Ingredient). Os desvios das concentrações variaram em média 0,5% a 13%.

**Palavras-chave:** EDXRF. Sistema Portátil. Qualitativo. Quantitativo. Cosméticos. ANVISA.

ENDO, Lucas Yoshimi. **Analysis of Cosmetics for Infant and Adult uses by Portable EDXRF methodology**. 2013. 119 p Dissertation (Master's degree in Fisic) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## ABSTRACT

This study developed in LFNA (Laboratory of Applied Nuclear Physics), located at State University of Londrina, refers to application of EDXRF technique (X-ray Fluorescence Energy Dispersive) in cosmetics (eye shadows and lipstick) for adults and children consumer, in order to obtain a qualitative and quantitative analysis of elements present in the national and imported samples as to the their toxicity to consumers. Eye shadows and lipsticks have a very large variation in color, where the color may originate the addition of inorganic elements such calcium, iron, chromium, among others. The presence and concentration of these elements are not usually informed by the manufacturer, making it impossible for consumers with a history of allergy may decide to purchase. Another problem is the monitoring of such products, since a lot of then is imported from other countries and entering into the brazilian market frequently without the knowledge of government units. Thus the use of the technique of X-ray Fluorescence becomes relevant, since it's a rapidly, multi-elemental and low cost analysis. For the measurements was used a portable EDXRF LFNA-02, which consists of a miniature X-ray tube (Moxtek, FTC100) with silver filter anode and a Si-PIN detector XR-100CR (Amptek) resolution 221 eV to 5.9 keV line, a high voltage generator and amplifier (PX2T/Cr, Amptek), a multichannel analyzer model 8000A MCA (Amptek) and a notebook for data acquisition. To compare the qualitative results, was used the S2 Picofox of Bruker. In order to validate the results of cosmetic quantitative measurements was used the Shimadzu EDX-700HS equipment. Among the measurements was observed the presence of bromine (toxic element depending on the molecular bonding) and rubidium and scandium elements that ANVISA (National Health Surveillance Agency) does not cite as components of cosmetics according to the INCI (International Nomenclature Cosmetic Ingredient). Average deviations from concentrations ranged from 0.5% to 13%.

**Key words:** EDXRF. Portable system. Qualitative. Quantitative. Cosmetics. ANVISA.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1 –</b>	Exemplo de propagação de uma onda eletromagnética no espaço.....	22
<b>Figura 2 –</b>	Espectro detalhado da onda eletromagnética e suas aplicações (SBC,2013).....	23
<b>Figura 3 –</b>	Primeira radiografia, feita por Röntgen em novembro de 1895.....	24
<b>Figura 4 –</b>	Exemplo de Efeito fotoelétrico (MOREIRA, 2006).....	25
<b>Figura 5 –</b>	Exemplo de espalhamento Compton .....	27
<b>Figura 6 –</b>	Exemplo de espalhamento Rayleigh (MOREIRA, 2006) .....	29
<b>Figura 7 –</b>	Processo de produção de pares (MOREIRA, 2006).....	30
<b>Figura 8 –</b>	Esquema básico para a análise por ED-XRF (PARREIRA, 2007) .....	32
<b>Figura 9 –</b>	Esquema de absorção de energia e emissão de raios X característicos .....	34
<b>Figura 10 –</b>	Diagrama parcial dos níveis quânticos de energia que produzem emissões das linhas espectrais das séries K e L para um dado elemento (CESAREO, R., 2000) .....	36
<b>Figura 11 –</b>	Ilustração de picos $K_{\alpha}$ e $K_{\beta}$ para uma chapa composta de ferro e zinco.....	37
<b>Figura 12 –</b>	Efeito Auger em um átomo de Mg (NASCIMENTO FILHO, 1999) .....	37
<b>Figura 13 –</b>	Gráfico do coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o cálcio, cobre e urânio (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	39
<b>Figura 14 –</b>	Rendimentos de fluorescência para as linhas K, L e M (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	40
<b>Figura 15 –</b>	Resolução para energia da prata utilizando detectores de NaI(Tl), Proporcional e de Si (Li) (NASCIMENTO FILHO, 1999) .....	42
<b>Figura 16 –</b>	Geometria de excitação/detecção da ED-XRF e TXRF, com linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e linhas coloridas os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	46

<b>Figura 17 –</b>	Estojo A contendo 7 sombras. Produto sem informação de procedência.....	50
<b>Figura 18 –</b>	Estojo B contendo 9 sombras. Produto sem informação de procedência.....	50
<b>Figura 19 –</b>	Estojo C contendo 6 sombras e 2 batons. Produto sem informação de procedência .....	51
<b>Figura 20 –</b>	Estojo D contendo 8 sombras. Produto sem informação de procedência.....	51
<b>Figura 21 –</b>	Estojo F com 4 sombras. Produto fabricado no Brasil.....	52
<b>Figura 22 –</b>	Estojo L com 4 sombras. Produto fabricado no Brasil.....	52
<b>Figura 23 –</b>	Estojo TB com 4 sombras. Produto fabricado no Brasil .....	52
<b>Figura 24 –</b>	Estojo O com 4 sombras. Produto fabricado no Brasil .....	53
<b>Figura 25 –</b>	Estojo J com 2 sombras. Produto fabricado no Brasil .....	53
<b>Figura 26 –</b>	Amostras e batom St1. Produto sem informação de procedência.....	54
<b>Figura 27 –</b>	Amostras e batom St2. Produto fabricado no Brasil.....	54
<b>Figura 28 –</b>	Amostras e batom St3. Produto fabricado no Brasil.....	55
<b>Figura 29 –</b>	Amostras e batom St4. Produto fabricado no Brasil.....	55
<b>Figura 30 –</b>	Amostra e brilho labial GI1. Produto fabricado no Brasil .....	56
<b>Figura 31 –</b>	Amostras e brilho labial GI3. Produto fabricado no Brasil .....	56
<b>Figura 32 –</b>	Sistema de raios X portátil: (1) Porta amostra, (2) Mini tubo de Raios X, (3) detector de Raios X, (4) Eletrônica padrão, (5) Notebook para aquisição dos dados .....	57
<b>Figura 33 –</b>	Espectro de uma calibração com padrões de Fe e Zn do software PMCA .....	59
<b>Figura 34 -</b>	Espectro obtido da amostra D11A com seus respectivos elementos inorgânicos constituintes.....	60
<b>Figura 35 –</b>	Exemplo de ajuste aplicado à medida da amostra .....	60
<b>Figura 36 –</b>	Determinação experimental da sensibilidade para Z de 16 a 34 .....	64
<b>Figura 37 –</b>	Determinação experimental da sensibilidade para Z de 34 a 42 .....	65
<b>Figura 38 –</b>	Determinação experimental da sensibilidade para Z de 16 a 34 .....	66

<b>Figura 39 –</b>	Determinação experimental da sensibilidade para Z de 34 a 42 .....	67
<b>Figura 40 –</b>	Espectro da amostra de sombra A41 .....	68
<b>Figura 41 –</b>	Espectro da amostra de sombra B31 .....	69
<b>Figura 42 –</b>	Espectro da amostra de batom St1 .....	70
<b>Figura 43 –</b>	Espectro da amostra de batom Gl3.....	71
<b>Figura 44 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra A1 .....	93
<b>Figura 45 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra A4.....	94
<b>Figura 46 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra A5.....	95
<b>Figura 47 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra A7 .....	96
<b>Figura 48 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra B1 .....	97
<b>Figura 49 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra B3.....	98
<b>Figura 50 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra B8.....	99
<b>Figura 51 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra B9.....	100
<b>Figura 52 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra C1.....	101
<b>Figura 53 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra C3.....	102
<b>Figura 54 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra C5.....	103
<b>Figura 55 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra D2.....	104
<b>Figura 56 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra D6.....	158
<b>Figura 57 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra D7.....	106

<b>Figura 58 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra D8.....	107
<b>Figura 59 –</b>	Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra St4.....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 –</b>	Massas líquidas e desvios referentes às amostras dos estojos de cosméticos importados. ....	48
<b>Tabela 2 –</b>	Massas líquidas e desvios referentes às amostras dos estojos de cosméticos nacionais. ....	49
<b>Tabela 3 –</b>	Massas líquidas e desvios referentes às amostras de batons e brilho labial. ....	49
<b>Tabela 4 –</b>	Primeira medida das sensibilidades com respectivos desvios e coeficiente de variação para os padrões MicroMatter. ....	63
<b>Tabela 5 –</b>	Segunda medida das sensibilidades com respectivos desvios e coeficiente de variação para os padrões MicroMatter. ....	66
<b>Tabela 6 –</b>	Resultados obtidos para a amostra de sombra A41. ....	68
<b>Tabela 7 –</b>	Resultados obtidos para a amostra de sombra B31. ....	69
<b>Tabela 8 –</b>	Resultados obtidos para a amostra de batom St1. ....	70
<b>Tabela 9 –</b>	Resultados obtidos para a amostra de batom G13. ....	71
<b>Tabela 10 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo A, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	72
<b>Tabela 11 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo B, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	74
<b>Tabela 12 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras e batons do estojo C, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	76
<b>Tabela 13 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo D, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	78
<b>Tabela 14 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo F, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	80
<b>Tabela 15 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo L, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	81

<b>Tabela 16 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo TB, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	83
<b>Tabela 17 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo O, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	85
<b>Tabela 18 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo J, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	87
<b>Tabela 19 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de batons, assim como seus limites LOD e LOQ. ....	88
<b>Tabela 20 –</b>	Concentrações e desvios obtidos para as amostras de brilho labial. ....	89
<b>Tabela 21 –</b>	Tabela de concentrações máximas e mínimas obtidas para cada tipo de cosmético. ....	91
<b>Tabela 22 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra A1. ....	93
<b>Tabela 23 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra A4. ....	94
<b>Tabela 24 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra A5. ....	95
<b>Tabela 25 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra A7. ....	96
<b>Tabela 26 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra B1. ....	97
<b>Tabela 27 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra B3. ....	98
<b>Tabela 28 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra B8. ....	99
<b>Tabela 29 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra B9. ....	100
<b>Tabela 30 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra C1. ....	101

<b>Tabela 31 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra C3. ....	102
<b>Tabela 32 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra C5. ....	103
<b>Tabela 33 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra D2. ....	104
<b>Tabela 34 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra D6. ....	105
<b>Tabela 35 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra D7. ....	106
<b>Tabela 36 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra D8. ....	107
<b>Tabela 37 –</b>	Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra St4. ....	108

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	20
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	22
3.1	RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA .....	22
3.1.1	Raios X .....	24
3.1.2	Efeito Fotoelétrico .....	25
3.1.3	Espalhamento Compton.....	26
3.1.4	Espalhamento Rayleigh .....	29
3.1.5	Produção de Pares .....	29
3.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA .....	31
3.2.1	Excitação dos Elementos.....	32
3.2.2	Linhas dos Raios X Característicos .....	33
3.2.3	Linhas Espectrais.....	35
3.2.4	Os Elétrons Auger.....	37
3.2.5	A Fluorescência de Raios X.....	38
3.2.6	Deteção e Medida dos Raios X Característicos .....	41
3.2.7	Equação Fundamental para Fluorescência de Raios X .....	42
3.3	LIMITE DE DETECÇÃO (LOD, LIMIT OF DETECTION) .....	44
3.4	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ, LIMIT OF QUANTIFICATION).....	44
3.5	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF).....	45
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
4.1	AMOSTRAS DE COSMÉTICOS .....	47
4.2	DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS .....	50
4.3	PADRÕES CERTIFICADOS .....	57
4.4	SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X - PXRf .....	57
4.5	SHIMADZU EDX-700HS .....	58
4.6	S2 PICOFOX – BRUKER.....	58
4.7	METODOLOGIA DE ANÁLISE .....	58
4.7.1	Medidas das Amostras.....	58

4.7.2	Medidas dos Padrões .....	61
4.7.3	Análise Quantitativa .....	61
4.7.4	Limite de Detecção .....	61
4.7.5	Limite de Quantificação.....	62
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
5.1	OBTENÇÃO DA SENSIBILIDADE ELEMENTAR .....	63
5.2	RESULTADOS QUALITATIVOS .....	67
5.3	RESULTADOS QUANTITATIVOS .....	72
5.3.1	Cosméticos Importados .....	72
5.3.2	Cosméticos Nacionais.....	81
5.3.3	Batons e Brilho labial .....	88
5.4	COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PELO PXRF .....	92
5.5	COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS SHIMADZU E PXRF .....	93
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>115</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>117</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de cosméticos já data, pelo menos, 30 mil anos. Os povos primitivos tinham o costume de pintar o corpo para fins ornamentais e religiosos. A maioria dos cosméticos teve origem na Ásia, porém os primeiros registros de seu uso foram encontrados no Egito, onde, segundo documentos, Cleópatra banhava-se em leite de cabra para obter uma pele mais suave e macia (SECEX, 2004).

Por volta de 180 d.C., em plena era Romana, um médico grego chamado Claudius Galeno realizou uma pesquisa na manipulação de produtos cosméticos, dando início assim, a era dos produtos químico-farmacêuticos. Este pesquisador desenvolveu uma substância chamada *Unguentum Refrigerans*, que tratava-se de um creme frio, composto principalmente de cera de abelha e bórax (posteriormente conhecido como borato de sódio).

Durante a Idade Média (século V ou 476 d.C. ao século XV ou 1453 d.C) líderes religiosos reprimiram o uso de cosméticos, pois ia contra os dogmas da igreja que proibia o culto e a exaltação da beleza. Assim, o uso de cosméticos desapareceu completamente na Europa.

Somente no período das Cruzadas (final do século XI até meados do século XIII) houve a ascensão dos cosméticos, tendo como meta o cultivo a beleza. Nesse período ainda persistiam os costumes de não tomar banho regularmente e para mascarar o odor corporal, muitas pessoas utilizavam perfumes criados para este fim, desta forma proporcionou o crescimento de perfumes em Paris (SECEX, 2004).

No final do século XVIII, as próprias mulheres começaram a fabricar produtos de beleza em suas residências, entre os ingredientes utilizados incluíam-se sopas, limonadas, leite, água de rosas, creme de pepino e outros elementos que constituíam receitas exclusivas de cada família.

A partir do séc XX, com a mudança no modo de vida das famílias e a sua inserção na classe operária, surgiram as indústrias de cosméticos com o objetivo de produzir em larga escala cosméticos prontos para o consumo.

No cenário atual do Brasil, nos últimos 17 anos o setor de cosméticos apresentou um crescimento médio composto de 10% ao ano. A indústria

brasileira, em 2012, faturou R\$ 34 bilhões, líquidos de impostos sobre as vendas (DANA, 2013).

Alguns motivos para esse crescimento tão expressivo são o aumento da expectativa de vida de seus consumidores; que por consequência intensificam seus gastos para a manutenção de uma aparência mais jovial; e o maior acesso das classes C e D a produtos desse tipo, acarretando a elevação do valor médio dos produtos adquiridos e o aumento da produtividade e da inovação das indústrias desse setor, promovendo aumento da variedade de bens oferecidos (DANA, 2013).

Segundo pesquisas, o Brasil representa o terceiro maior mercado de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, ficando atrás somente dos Estados Unidos e do Japão. Em 2012, o país movimentou cerca de US\$ 42 bilhões em gastos no setor (EUROMONITOR, 2012).

É o primeiro mercado em perfumaria, segundo em produtos para cabelos masculinos e infantis, produtos para banho, depilatórios e proteção solar, terceiro em produtos para higiene oral e quarto em pele (EUROMONITOR, 2012).

Existem no Brasil 2.342 empresas atuando no mercado de cosméticos, sendo que 1454 localizam-se na região Sudeste do país. Do número total de empresas 20 são de grande porte, com um faturamento líquido de impostos acima dos R\$ 100 milhões, representando 73,0% do faturamento total (ABIHPEC, 2013).

Com esse intenso consumo de cosméticos, o Brasil tornou-se um dos maiores mercados mundiais no setor de cosméticos infantis. A utilização desses produtos, já se incorporou ao dia-a-dia do público infanto-juvenil. Esse crescente interesse vem chamando a atenção de pais, médicos e autoridades sanitárias quanto à segurança desses produtos, conforme a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (ANVISA, 2013).

No país, mais de 3,5 mil cosméticos infantis já estão registrados na ANVISA. Antes de obter registro, porém, essa categoria de cosméticos é submetida a análises técnicas detalhadas. Uma delas verifica a segurança toxicológica do produto, outra abrange os conteúdos informativos constantes da rotulagem visando checar a conformidade com a legislação sanitária vigente.

Produtos como maquiagens, batons, brilhos para os lábios, esmaltes entre outros, são facilmente encontrados à venda em feiras-livres, lojas de comércio

popular e supermercados de grandes redes varejistas. A oferta no mercado de cosméticos importados e nacionais é muito grande e, em algumas situações, a comercialização ocorre sem a indicação de sua procedência, assim como a indicação de faixa etária para o consumo do cosmético.

A disponibilização de métodos analíticos associados a um sistema portátil de fluorescência de raios X de baixa potência para análises dos cosméticos torna-se interessante, pois é um sistema de baixo custo podendo ser utilizado em pequena bancada no laboratório.

A técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia “EDXRF – energy dispersive X-ray fluorescence” consiste em induzir os elementos químicos a emitirem raios X característicos, através do bombardeamento da amostra com um feixe de raios X. Os raios X característicos são identificados e contados através de um detector por dispersão em energia e, posteriormente, transformados em concentração absoluta ou relativa do elemento na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999). Um grande diferencial da técnica é o de possibilitar a medida multielementar, simultânea e não destrutiva, alcançando com isso alta velocidade analítica, pois na maioria das vezes requer procedimento simples, ou nenhum, de preparo das amostras.

Dessa forma, com a utilização de um sistema portátil de EDXRF, pretende-se desenvolver uma metodologia específica para obter uma análise a nível quali-quantitativa dos elementos presentes nos cosméticos citados, podendo assim, comparar os resultados obtidos com as informações disponibilizadas pelos fabricantes.

Paralelo a isso, as medidas serão feitas com dois equipamentos de referência: S2 Picofox da Bruker e Shimadzu EDX-700HS. O primeiro equipamento fará medidas qualitativas nas amostras de cosméticos e, posteriormente, será comparado com os elementos identificados pela técnica de EDXRF portátil. O segundo equipamento analisará algumas amostras de cosméticos quantificando-as, deste modo será comparada as concentrações do sistema Shimadzu com o sistema EDXRF portátil.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

MISRA G. et al (1990) utilizaram a EDXRF para uma análise quantitativa em amostras de esmaltes indianos de cores semelhantes e de diferentes marcas. Foram identificados e quantificados os elementos: K, Ca, S, Ti, Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Cr e Mn. Foram calculadas razões de Fe/Ti, Fe/Cu e Ti/Cu as quais tornaram possíveis verificar proporções semelhantes entre diferentes fabricantes.

NNOROM I. C., IGWE J.C. E OJI-NNOROM C.G. (2005) analisaram, por espectrofotometria de absorção atômica com chama, cosméticos faciais (delineador e pincéis para olhos e batons) comercializados na Nigéria. Os intervalos de concentrações obtidos foram: Fe, 97-256  $\mu\text{g/g}$ ; Ni, 8-13  $\mu\text{g/g}$ ; Pb, 87-123  $\mu\text{g/g}$  e Zn, 88-101  $\mu\text{g/g}$ . Os resultados indicam que o uso contínuo desses produtos podem resultar em um acúmulo (acima do limite indicado) de elementos traços no sistema ocular e no corpo humano.

LIU Y. et al (2002) analisaram 81 cosméticos por EDXRF de bancada. Nos cosméticos foi verificado a presença de Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba e Bi. No trabalho apenas foi efetuada a análise qualitativa.

WOUK L. C. e MELQUÍADES F. L. (2011) analisaram 25 sombras de diversas cores utilizando PXRF do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. Foi verificada a presença de Ti em todas as amostras, Fe e Ca em 19 sombras, Rb em 18, Mn em 7, Cu em 4, Br em 3 e Zn e Sr em 1.

BRIGGS-KAMARA M. A. (2012) analisou, por EDXRF com fonte de  $^{109}\text{Cd}$ , cremes para pele. Foram identificados e quantificados os elementos: Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo e Pb.

KULINOV E., LATHAM K. e ADAMS M. J. (2012) analisaram “cosméticos minerais” em pó por WDXRF (Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda). Através de análise de cluster e de componentes principais foi verificado que cosméticos ditos “minerais” não se diferenciaram dos resultados obtidos dos cosméticos “tradicionais”. Foram identificados e quantificados os elementos: Al, Bi, Ca, Fe, K, Mg, Si, Ti e Zn.

LIU S., HAMMOND S. K. e ROJAS-CHEATHAM A. (2013) analisaram por Espectrômetro de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP) 8 amostras de batons e 24 amostras de brilhos labiais, ambos comercializados em Oakland, California, EUA. Foram identificados e quantificados os elementos: Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Ti. As concentrações foram comparadas com os valores seguros para ingestão desses elementos de acordo com o organismo feminino.

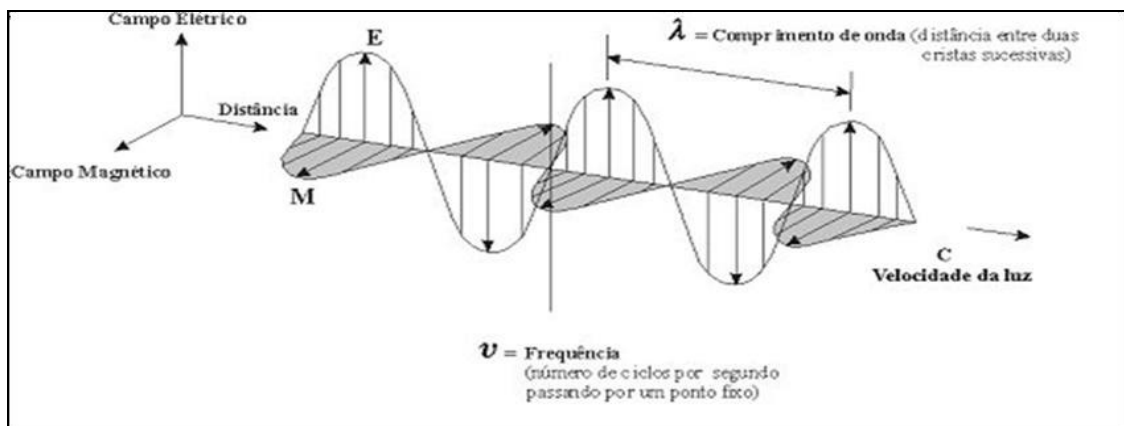
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Quando mencionado o termo “radiação” em uma conversa entre amigos é muito comum que haja certa distorção quanto ao significado dessa palavra. Talvez devido o fato das maiores tragédias presenciadas pela humanidade tenham sido coroadas com os efeitos malignos da radiação, por exemplo, a bomba atômica e, acidentes em usinas nucleares como a de Fukushima. Esses efeitos catastróficos criam cicatrizes no âmbito sócio-cultural difícil de serem apagadas, fazendo a maioria da população adotar uma posição defensiva quanto os caminhos que a física nuclear pode trilhar.

#### 3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A radiação eletromagnética é o termo dado à propagação de ondas (com componentes elétricos e magnéticos) por um meio ou vácuo. A Figura 1 descreve como uma onda eletromagnética se propaga no espaço.

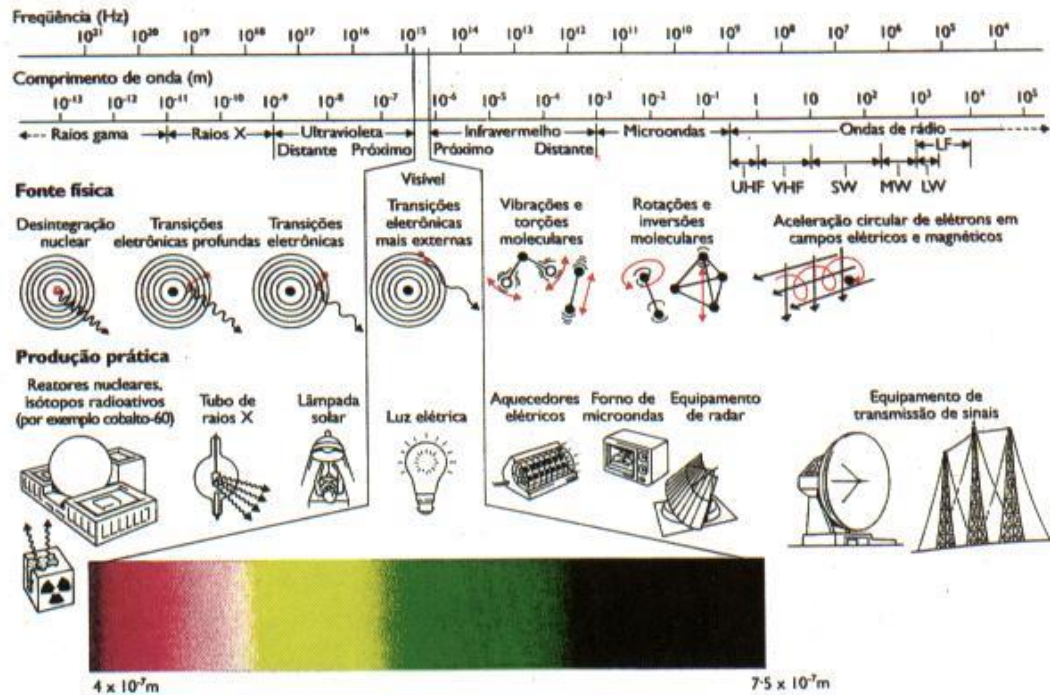
**Figura 1** – Exemplo de propagação de uma onda eletromagnética no espaço (HEU, 2013).



Quanto menor o comprimento de onda maior será a sua energia associada, desse modo é possível discriminar o espectro de radiação em termos de sua energia. A Figura 2 expõe o espectro eletromagnético e suas aplicações conforme a energia. Onde se verifica pela análise na figura que existem dois tipos de radiação, a radiação ionizante (de maior energia) e a radiação não ionizante (menor energia). O que difere esses dois tipos de radiação é o fato de a onda ter energia

suficiente para ionizar o átomo alvo, ou os átomos do material onde a onda está sendo incidida.

**Figura 2** – Espectro detalhado da onda eletromagnética e suas aplicações (SBC,2013).

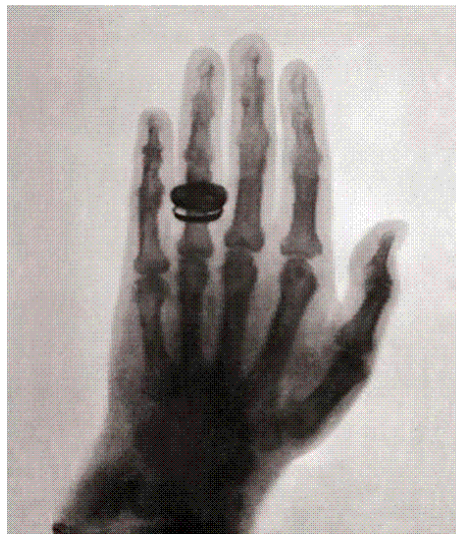


O processo de ionização se dá através da interação onda-átomo. Se a onda fornece uma energia maior que a energia de ligação do elétron com o restante da estrutura atômica, este acaba se despreendendo da eletrosfera sendo ejetado com uma determinada energia cinética. Desse modo o átomo passa a se comportar como um íon, o elétron ejetado percorre o meio diminuindo sua energia devido a interações com outros átomos do material, possibilitando dessa forma a criação de novos íons, o elétron apenas cessa seu movimento ao ser capturado por outras moléculas presentes no meio. A esse fenômeno de produção de pares de íons (positivos e negativos) é dado o nome de ionização.

### 3.1.1 Raios X

Descobertos acidentalmente por Wilhelm Conrad Röntgen através de experimentos de raios catódicos em meados de 1895, os raios X proporcionaram novos horizontes à área médica devido a capacidade de penetração em tecidos moles e atenuação em materiais sólidos como, por exemplo, os ossos. Röntgen uma semana após verificar a produção de raios X realizou a primeira radiografia, utilizando como prova a mão de sua esposa (Figura 3). Na foto foi possível ver a estrutura óssea e até o anel de noivado. A foto ganhou o mundo, estarreceu a comunidade acadêmica e Röntgen ganhou o primeiro prêmio Nobel da física em 1901. A descoberta revolucionou a área médica possibilitando assim uma melhora quanto ao tratamento dos pacientes com fraturas ou com moléstias em órgãos internos sem necessário o uso de bisturis.

**Figura 3** – Primeira radiografia, feita por Röntgen em novembro de 1895 (NOGUEIRA, 2010)



Foi questão de tempo para que outras pesquisas fossem desenvolvidas utilizando os raios X como fonte de investigação. A utilização dessa radiação desencadeia vários efeitos quando interage com a matéria. Serão discutidos a seguir os mais relevantes quanto ao emprego dessa técnica no presente trabalho, estes são: Efeito Fotoelétrico, Espalhamento Compton, Espalhamento Rayleigh e Produção de Pares.

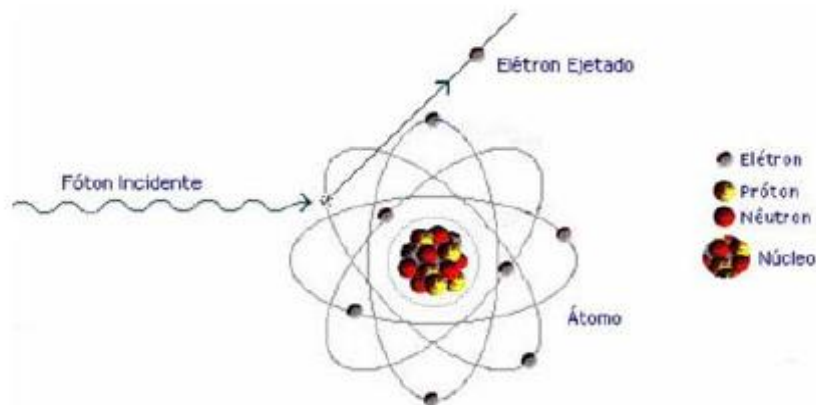
### 3.1.2 Efeito Fotoelétrico

Esse efeito descreve a interação do fóton com o átomo do material absorvedor. No momento em que o fóton é absorvido um fotoelétron é ejetado de uma das camadas do átomo. Somente fótons com energia suficiente iniciam esse processo, e por conseqüência os átomos liberam fotoelétrons que outrora estavam ligados em sua camada eletrônica. A energia do fotoelétron é apresentada pela equação 1:

$$E_K = h\nu - W \quad (1)$$

Onde  $E_K$  representa a energia cinética do fotoelétron,  $h\nu$  a energia do fóton incidente, sendo que  $h$  trata-se da constante de Planck e  $\nu$  a frequência do fóton incidente; e  $W$  é a energia de ligação do elétron. Assim descrito pela equação, o elétron ejetado terá uma energia igual à diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do próprio elétron na eletrosfera (APPOLONI, 2006). A Figura 4 ilustra o efeito Fotoelétrico.

**Figura 4 –** Esquema de efeito fotoelétrico (MOREIRA, 2006).



O efeito fotoelétrico ocorre predominantemente em baixas energia e em materiais absorvedores com grande número atômico ( $Z$ ). A sessão de choque, considerando energias suficientes para ionizar elétrons da camada K, é obtida pela equação:

$$\sigma_F = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 Z^5 \alpha^4 4\sqrt{2} \left( \frac{m_0 c^2}{h\nu} \right)^{7/2} \quad (2)$$

$$\sigma_F = \frac{8\pi}{3} \left( \frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 Z^5 \alpha^4 4\sqrt{2} \left( \frac{m_0 c^2}{h\nu} \right)^{7/2}$$

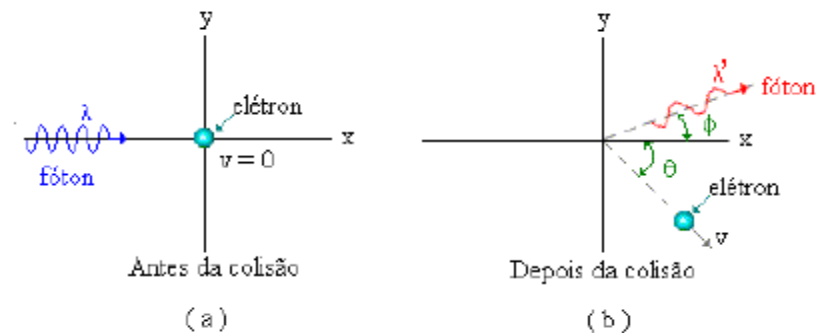
Onde  $m_0 c^2$  representa a energia de repouso do elétron e  $\alpha=1/137$  corresponde à constante de estrutura fina. Esta equação descreve a probabilidade de ocorrer o efeito fotoelétrico no nível da camada K. Devido ao momento de recuo do elétron ser absorvido pelo núcleo atômico a probabilidade dessa partícula ser ejetada é maior.

Há a possibilidade após ocorrer o efeito fotoelétrico de um elétron ser ejetado ao invés do raio X característico do material. Esse elétron é denominado elétron de Auger, esse fenômeno é discutido na sessão 3.2.4.

### 3.1.3 Espalhamento Compton

O espalhamento Compton corresponde a um espalhamento inelástico, onde o fóton incidente sofre espalhamento devido a interação com os elétrons atômicos do material mais fracamente ligados (camadas mais externas), através dessa interação o fóton perde uma parte de sua energia para o elétron ejetando-o assim de sua orbita, o elétron por sua vez terá uma energia cinética igual a energia transferida pelo fóton incidente menos a energia de ligação atômica. Consequentemente o fóton sofrerá um determinado desvio comparado com sua direção antes da interação e sua energia será menor. A figura 6 ilustra o espalhamento Compton para um fóton de energia  $h\nu$  e comprimento de onda  $\lambda$  que ao colidir com um elétron pouco ligado em repouso é espalhado em um ângulo  $\phi$  e com comprimento de onda  $\lambda'$ . O elétron é espalhado com um ângulo  $\theta$ . A Figura 5 ilustra esse espalhamento.

**Figura 5 –** Esquema de espalhamento Compton



A expressão que relaciona a transferência de energia e o ângulo de espalhamento para qualquer interação pode ser derivada através das equações da conservação de energia e momento, sendo que a energia do fóton espalhado é dada por:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)} \quad (3)$$

Onde  $\alpha = \frac{h\nu}{mc^2}$ .

E a energia cinética do elétron ejetado é dada por:

$$T = h\nu \frac{\alpha(1 - \cos\phi)}{1 + \alpha(1 - \cos\phi)} \quad (4)$$

Ou obtida através do ângulo de espalhamento do elétron:

$$T = h\nu \left[ \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha + (1 + \alpha)^2 \tan^2\theta} \right] \quad (5)$$

Sendo que as relações entre os ângulos de espalhamento do fóton e do elétron são dadas por:

$$\cos\phi = 1 - \frac{2}{(1 + \alpha)^2 \text{tg}^2\theta + 1} \quad \text{e}$$

$$\cot g\theta = (1 + \alpha) \text{tg}\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (\text{KNOLL, 2000}).$$

A probabilidade de ocorrer o espalhamento Compton aumenta conforme a energia de ligação dos elétrons (camadas mais externas) se torna desprezível quando comparada com a energia do fóton incidente. Desse modo a interação da radiação assume um comportamento como se houvesse elétrons livres.

A secção de choque do elétron para os fótons espalhados com um ângulo sólido  $d\Omega$  em uma direção  $\phi$  foi calculada por Klein e Nishima, sendo:

$$\frac{d_s\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{h\nu'}{h\nu}\right) \left(\frac{h\nu}{h\nu'} + \frac{h\nu'}{h\nu} - \text{sen}^2\phi\right) \quad (6)$$

Substituindo a equação  $\sigma_T = \frac{8\pi}{3} r_0^2$  na equação anterior temos:

$$\frac{d_s\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left\{ \frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos\phi)]^2} \left[ 1 + \cos^2\phi + \frac{\alpha^2(1 - \cos\phi)^2}{[1 + \alpha(1 - \cos\phi)]} \right] \right\} \quad (7)$$

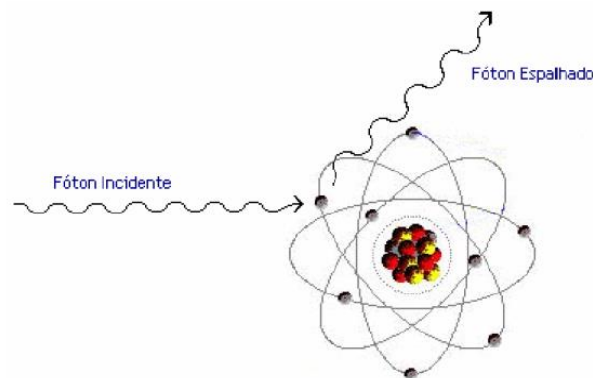
Onde no limite para baixas energias  $\alpha \ll 1$  a equação anterior descreve a sessão de choque para o espalhamento Thomson. Realizando a sua integral é obtida a sessão de choque total para o espalhamento Compton (KNOLL, 2000).

$$\sigma = 2\pi r_0^2 \left\{ \frac{1 + \alpha}{\alpha^2} \left[ \frac{2(1 + \alpha)}{1 + 2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1 + 2\alpha) \right] + \frac{1}{2\alpha} \ln(1 + 2\alpha) - \frac{1 + 3\alpha}{(1 + 2\alpha)^2} \right\} \quad (8)$$

### 3.1.4 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento Rayleigh trata-se de um espalhamento elástico do feixe de fótons pela colisão com os elétrons pertencentes à eletrosfera atômica do material. Devido o espalhamento elástico, os fótons sofrem mudança em sua trajetória sem que haja perda de energia. A Figura 6 ilustra o fenômeno.

**Figura 6** – Esquema de espalhamento Rayleigh (MOREIRA, 2006).



A sessão de choque para o espalhamento Rayleigh, para energias não relativísticas ( $h\nu \ll m_0c^2$ ) é expressa pela equação:

$$d\sigma_r(E) = r_0 |f_\theta|^2 \left( \frac{1 + \cos^2\theta}{2} \right) d\Omega \quad (8)$$

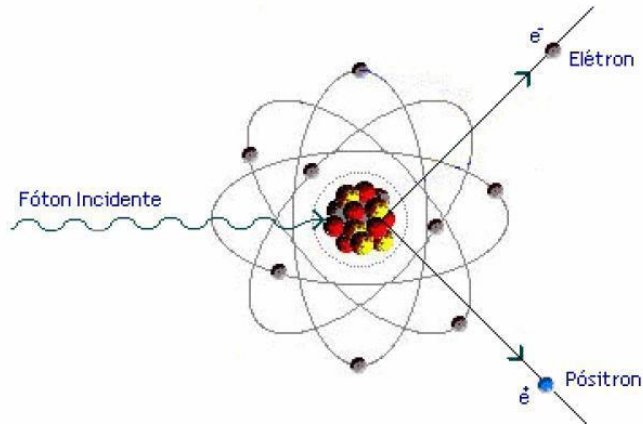
Onde  $r_0 = e^2/mc^2$  corresponde ao raio clássico do elétron,  $f_\theta$  é o fator de espalhamento atômico que leva em consideração a distribuição de carga da nuvem eletrônica e  $d\Omega$  é o ângulo sólido para o ângulo de difusão  $\theta$  (TAUHATA, 2003).

### 3.1.5 Produção de Pares

O processo de produção de pares constitui-se de um processo de absorção de energia dos fótons pelo material alvo. Esse fenômeno de criação de pares elétron-pósitron ocorre quando há fótons de energia superior a 1,02 MeV, sendo incididos em materiais absorvedores de alto número atômico, que conseqüentemente acabam interagindo com um forte campo elétrico nuclear.

Devido a essa interação, o fóton tem sua energia convertida para a formação de um par elétron-pósitron (APPOLONI, 2006). A Figura 7 apresenta o fenômeno.

**Figura 7** – Processo de produção de pares (MOREIRA, 2006)



As duas partículas por sua vez perdem sua energia cinética para o meio material, sendo que o pósitron volta a combinar com o elétron do material dando origem assim a dois fótons de direções opostas, cada qual tendo uma energia de 511 keV, que é de valor igual à energia de repouso do elétron, o nome dado à esse fenômeno é o de reação de aniquilação (LEO, 1994).

A seção de choque para a produção de pares é zero para fótons de energia menor que 1,02 MeV, e aumenta para fótons de maiores energia, sendo também proporcional a  $Z^2$ . A equação diferencial da seção de choque para a formação de pares sendo emitido um pósitron com energia cinética dada por  $T_+$  é descrita como (BURCHAM, 1974):

$$d\sigma_p = \frac{\sigma_0 Z^2 P}{h\nu - 2m_0 c^2} dT_+ \quad (9)$$

Sendo  $\sigma_0 = \frac{1}{137} \left( \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_0} \right)^2 = 5,8 \times 10^{-32} m^2$  e  $P = p(h\nu, Z)$  a distribuição

de energia entre os elétrons e pósitrons.

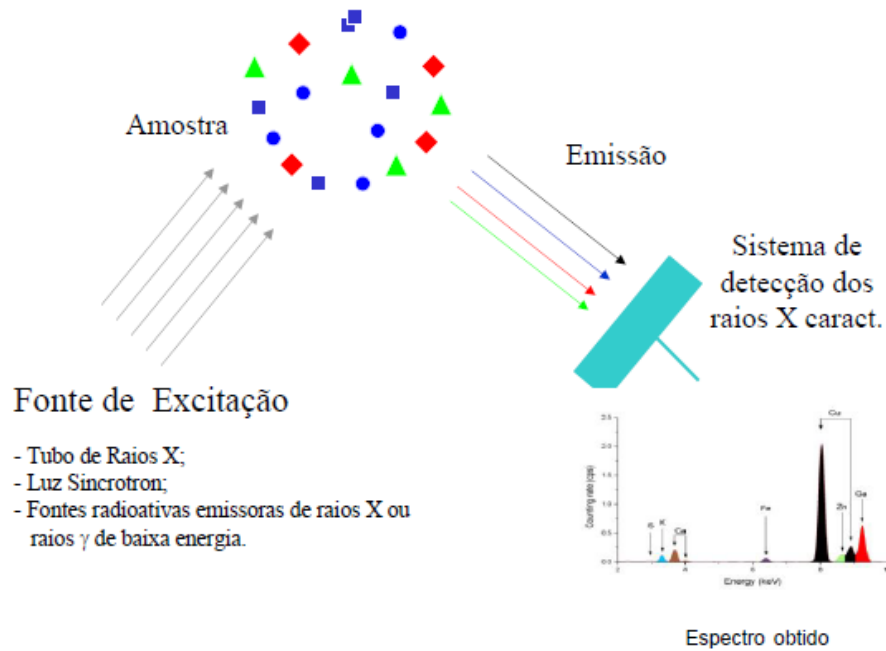
O fenômeno de produção de pares não será relevante para o presente trabalho, pois não envolve altas energias em seu desenvolvimento.

### 3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A fluorescência de raios X trata-se de uma técnica de análise qualitativa que tem como base a medida das intensidades (área do pico resultante da detecção de raios X divididos pelo tempo de medida) dos raios X característicos emitidos pelos elementos inorgânicos que estão presentes na amostra. Para a produção do feixe de raios X, que excita os átomos contituíntes da amostra, pode-se empregar tubos geradores de raios X ou raios X advindos de uma fonte radioativa, por sua vez, os átomos excitados emitem linhas características com energias bem definidas para cada elemento e estas intensidades são proporcionais a concentração deste elemento na amostra. (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Os átomos dos elementos presentes na amostra ao absorverem o fóton de raio X tem seus elétrons das camadas mais internas (K,L,M e N) ejetados devido o efeito fotoelétrico. A fim de tornar o átomo estável novamente, ocorre a realização de saltos quânticos por parte dos elétrons das camadas mais externas, tendo como resultado o preenchimento da vacância originada pelo elétron ejetado. Sendo que cada transição eletrônica resulta em uma diminuição de energia para o elétron, esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, chamada de raio X característico e tendo valores bem definidos para cada elemento em questão. Ou seja, de maneira geral, pode-se separar em três estágios a técnica de análise por fluorescência de raios X: excitação dos elementos que compõem a amostra, emissão dos raios X característicos provenientes dos saltos quânticos dos elétrons e detecção desses raios X por parte da eletrônica envolvida (NASCIMENTO FILHO, 1999). O esquema é descrito na Figura 8.

**Figura 8** – Esquema básico para a análise por ED-XRF (PARREIRA, 2007)



### 3.2.1 Excitação dos Elementos

Para que ocorra a emissão dos raios X característicos provenientes dos elementos constituintes da amostra, a excitação pode ser obtida por várias formas: excitação por partículas aceleradas como prótons, elétrons ou íons; excitação por raios X, partículas alfa, partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos, além do processo mais usual que é através raios X gerados em tubos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para ocorrer a emissão de Raios X característicos é necessário a retirada dos elétrons das camadas mais internas. Desse modo, a energia mínima de excitação deve ser superior à energia de ligação do elétron correspondente a essa camada, a qual também é chamada de energia de ligação eletrônica ou energia de corte de absorção. Utilizando-se da teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio e algumas considerações sobre experiências de Moseley, é possível estimar valor dessa energia, a qual pode ser obtida através da equação:

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (9)$$

Onde  $E$  representa a energia de ligação eletrônica (joules);  $m$  é a massa de repouso do elétron ( $9,11 \cdot 10^{-31}$  kilogramas),  $e$  é o valor da carga elétrica do elétron ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  coulombs);  $Z$  é o número atômico do elemento emissor dos raios X;  $b$  é a constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente;  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo  $= 8,8534 \cdot 10^{-12}$  coulombs.newton<sup>-1</sup>.metro<sup>-2</sup>;  $h$  é a constante de Planck ( $6,625 \cdot 10^{-34}$  joules.s); e  $n$  representa o número quântico principal do nível eletrônico ( $n = 1$  para camada K,  $n = 2$  para camada L, etc.) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Substituindo-se na equação (9) os valores das constantes no sistema internacional de unidades, a energia do raio X (em joules) é dada por:

$$E = 2,18 \times 10^{-18} \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (10)$$

e sabendo-se que 1 elétronvolt corresponde à  $1,6 \cdot 10^{-19}$  joules, a equação (10) pode ser reescrita em termos de elétronvolts:

$$E = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n^2} \quad (11)$$

Como pode ser observado nesta equação, a energia de ligação para uma dada camada é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico ( $Z$ ) do elemento constituinte da amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

### 3.2.2 Linhas dos Raios X Característicos

Após o elétron ser ejetado da camada mais interna do átomo, cria-se uma vacância desestabilizando-o. Para o átomo retornar ao seu estado estável é necessário um rearranjo eletrônico, o qual acarreta o preenchimento dessa vacância com um elétron vindo de uma camada mais externa. Como as ligações das camadas mais afastadas do núcleo são mais energéticas, no momento em que o elétron efetua o salto quântico para a camada mais interna ocorre a emissão de energia. Essa energia é chamada de raios X característicos, e tem seu valor dependente da

energia de ligação do elétron dos dois níveis quânticos. A equação a seguir descreve esse comportamento:

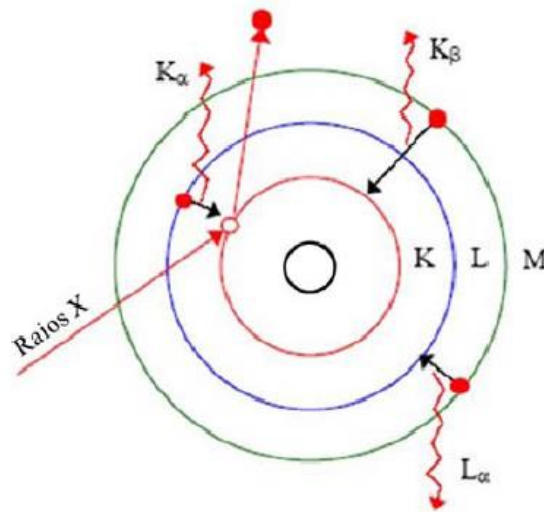
$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (12)$$

Sendo  $E_x$  a energia de raio X característico emitido, e  $E_{ni}$ ,  $E_{nf}$  as respectivas energias do elétron nos níveis inicial e final.

De maneira semelhante, a vacância deixada pelo elétrons que fez o salto quântico será preenchida por outro elétron situado em uma camada mais externa. Esse fenômeno se repete até que o átomo resultante tenha uma vacância na camada de valência, o que conseqüentemente acarretará em uma captura ou compartilhamento de elétrons de átomos vizinhos.

A emissão dos raios X característicos são catalogados de duas formas: raios X  $K\alpha$  e  $K\beta$ , as quais são energias oriundas de saltos quânticos de elétrons situados nas camadas L e M, respectivamente, ocupando a vacância no nível K. E raios X  $L\alpha$  e  $L\beta$ , que são energias oriundas dos saltos quânticos das de elétrons situados nas camadas M e N, ocupando a vacância no nível L. Em um espectro de energia os picos de energia  $\alpha$ 's serão sempre maiores que os picos de energias  $\beta$ 's, e isso é devido a probabilidade de ocorrer transições  $L \rightarrow K$  e  $M \rightarrow L$  ser maior do que para as demais transições. A Figura 9 ilustra os saltos quânticos e emissão de energia características.

**Figura 9** – Esquema de absorção de energia e emissão de raios X característicos



### 3.2.3 Linhas Espectrais

Seguindo os fenômenos discutidos no item anterior, torna-se pertinente detalhar de maneira mais técnica as transições dos elétrons nas camadas eletrônicas. Para cada nível eletrônico (órbita do elétron ao redor núcleo) tem-se a existência de vários subníveis, os quais têm valores de energia muito próximos. Para compreender essas emissões de linhas espectrais de Raios X é utilizado regras de seleção proposta pela mecânica quântica, de modo que cada estado quântico é caracterizado pelos seguintes números quânticos:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$ ,  $m_s$ ,  $j$  e  $m_j$ . Sendo que o número quântico  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ , é considerado o número quântico principal, o qual representa os níveis quânticos K, L, M, N, .... Desse modo, por descrever os níveis discretos de energia, pode possuir qualquer número inteiro. Já o número quântico  $l = 0, \dots, (n - 1)$ , representa o número quântico de momento angular orbital do elétron, que é associado aos subníveis s, p, d, f, g, ....  $m_l = -l, \dots, (+l)$  representa o número quântico quanto à componente z do momento angular orbital do elétron;  $s$  é o número quântico de spin intrínseco do elétron enquanto  $m_s = -1/2$  ou  $+1/2$  representa o número quântico de acordo com as duas possíveis projeções do spin (paralela ou antiparalela);  $j = |l - s|, \dots, |l + s|$  é o número quântico de momento angular total em razão do resultado dos números quânticos  $l$  e  $s$  do elétron.

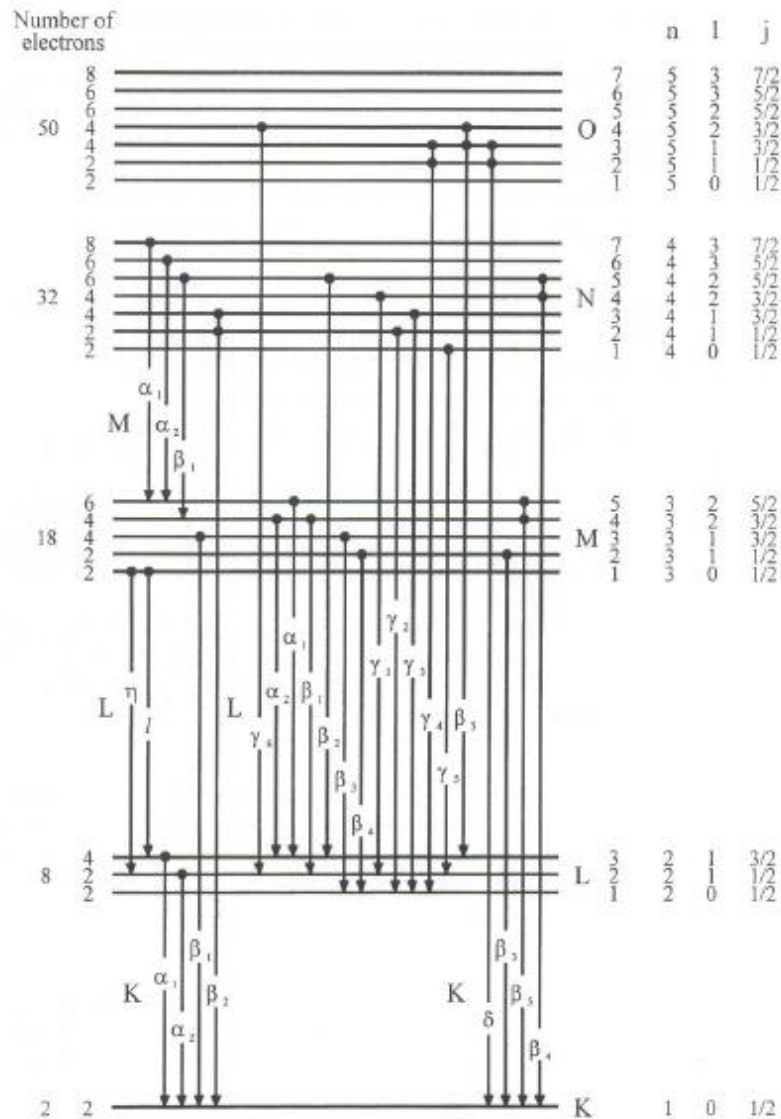
Uma vez que transições eletrônicas não são aleatórias, são utilizadas as chamadas regras de seleção da mecânica quântica para que a emissão

de raios X seja possível. Ou seja, a variação entre o estado inicial e o estado final deve obedecer as seguintes condições:

$$\begin{aligned} \Delta n &\geq 1 \\ \Delta l &\geq \pm 1 \\ \Delta f &= \pm 1 \text{ ou } 0 \end{aligned} \tag{13}$$

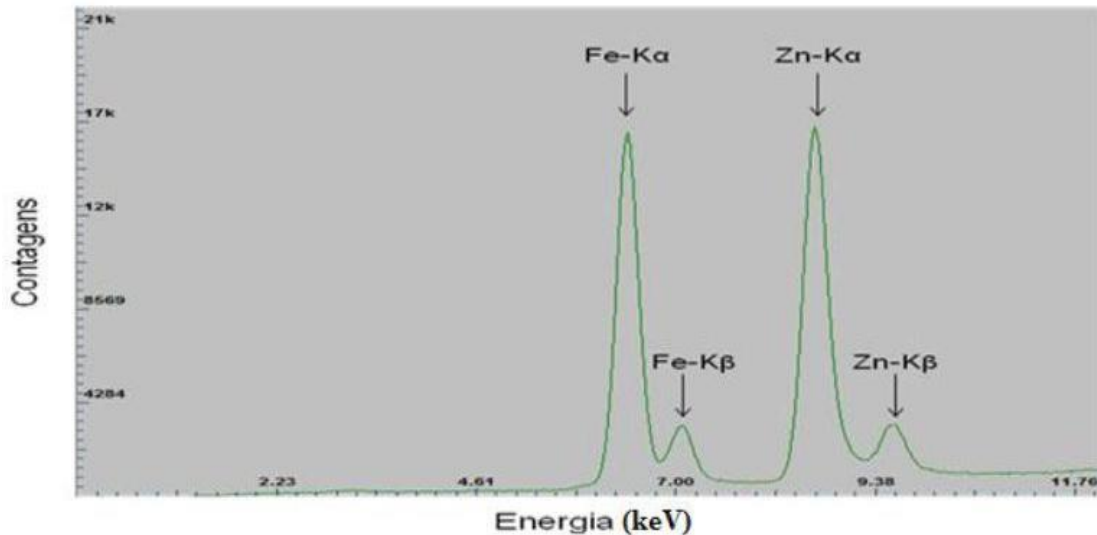
Para ilustrar esse comportamento a Figura 10 mostra um diagrama desses níveis de energias recorrentes de transições da camada K e L.

**Figura 10** – Diagrama parcial dos níveis quânticos de energia que produzem emissões das linhas espectrais das séries K e L para um dado elemento (CESAREO, R., 2000).



É decorrente à esses efeitos que pode-se observar as características de um espectro resultante de uma medida de fluorescência de Raios X em uma dada amostra. A Figura 11 apresenta os picos característicos dos elementos constituintes em uma placa de ferro e zinco, utilizada para calibrar o sistema.

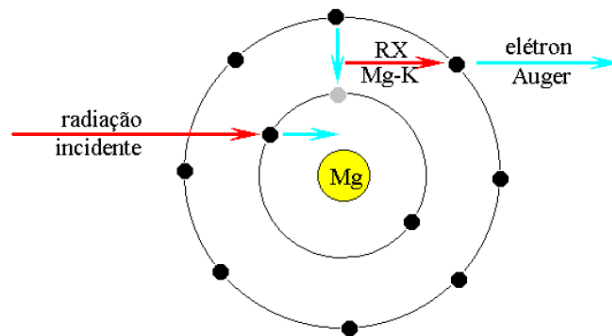
**Figura 11** – Ilustração picos  $K\alpha$  e  $K\beta$  para uma chapa composta de ferro e zinco



### 3.2.4 Os Elétrons Auger

Quando um elétron é ejetado de um átomo, um elétron mais energético pode preencher essa vacância da eletrosfera. Como este é oriundo das camadas mais externas ocorre a liberação de energia. Embora esta energia seja liberada na forma de um fóton, a energia pode também ser transferida a um outro elétron de camada mais externa ocasionando sua ejeção, sendo este um efeito fotoelétrico interno do átomo. Esses elétrons ejetados frutos desse efeito são chamados elétrons de Auger (LEO, 1994). A Figura 12 ilustra esse efeito em um átomo de magnésio. O efeito Auger tem uma relevância maior para elementos de baixo número atômico (APPOLONI, 2006). A Figura 12 ilustra o efeito Auger.

**Figura 12 –** Efeito Auger em um átomo de Mg (NASCIMENTO FILHO, 1999)



### 3.2.5 A Fluorescência de Raios X

O fenômeno de produção de fluorescência está embasado puramente nos alicerces da mecânica quântica. Assim, para que ocorra a emissão de raios X característicos do átomo que compõe a amostra tem-se que considerar 3 eventos probabilísticos. Por exemplo, para uma dada linha  $K_{\alpha 1}$ , deve-se considerar: A probabilidade de fótons incidentes na amostra ionizarem o átomo na camada K; a probabilidade dessa vacância resultante ser preenchida por um elétron oriundo da camada  $L_{III}$ ; e a probabilidade do fóton  $K_{\alpha 1}$  não ser absorvido pelo próprio átomo através do efeito fotoelétrico interno, o efeito Auger (APPOLONI, 2007).

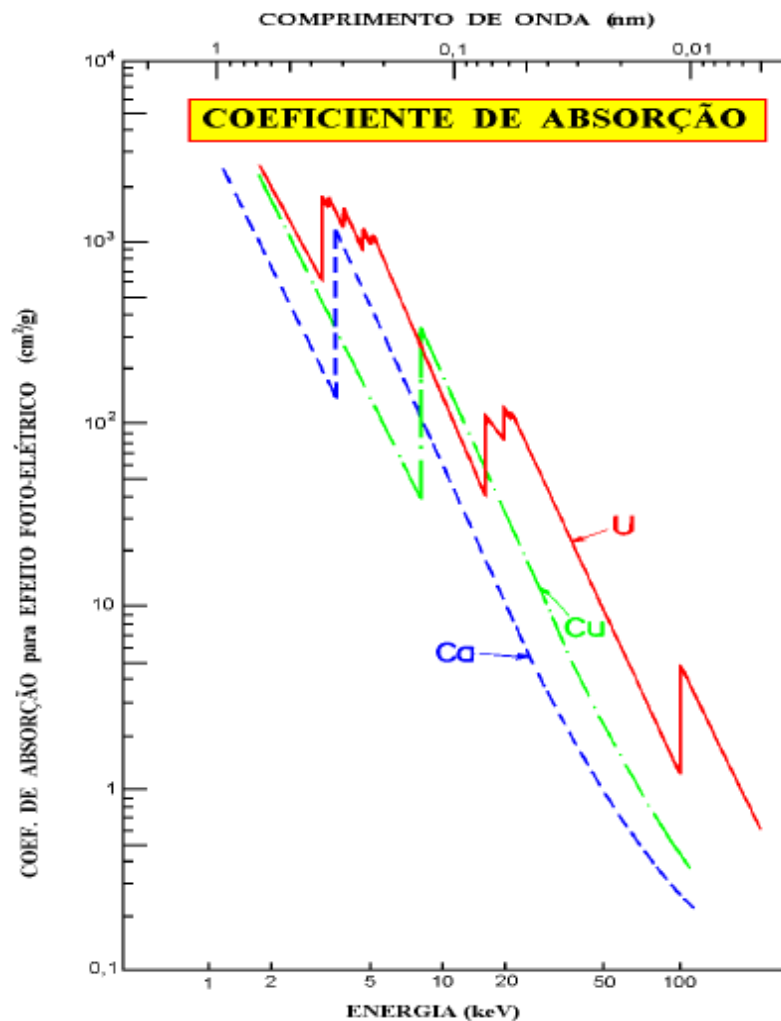
O primeiro evento probabilístico refere-se ao efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares, pois trata-se da absorção dos fótons incidentes pelo átomo, assim a energia absorvida é transferida para os elétrons resultando na ionização do átomo. A fórmula que indica esse coeficiente de absorção de massa  $\mu$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) em relação com os efeitos resultantes da absorção de energia é dada por (LEO, 1994):

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E) + \kappa(E) \quad (14)$$

Onde  $\tau(E)$  corresponde ao coeficiente de absorção de massa por o efeito fotoelétrico ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ );  $\sigma(E)$  corresponde ao coeficiente de absorção de massa do espalhamento Compton ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ); e  $\kappa(E)$  o coeficiente de absorção de massa por produção de pares (LEO, 1994).

Os efeitos são visualizados de acordo com os valores de energia. Para energias de até 1,02 MeV não há contribuição por efeito de produção de pares, uma vez que esse efeito é gerado apenas em energias maiores que 1,02 MeV. Deste modo, para a fluorescência de raios X o ultimo termo da equação é considerado como 0. Para a faixa de energia de 100 keV até 1,02 MeV o espalhamento Compton é o efeito que mais contribui na interação dos fótons com os átomos do material, ou seja, na equação o termo  $\sigma(E)$  é dominante para essa faixa de energia. Para energias menores que 100 keV, faixa de energia que corresponde à fluorescência de Raios X, o efeito predominante é o efeito fotoelétrico.

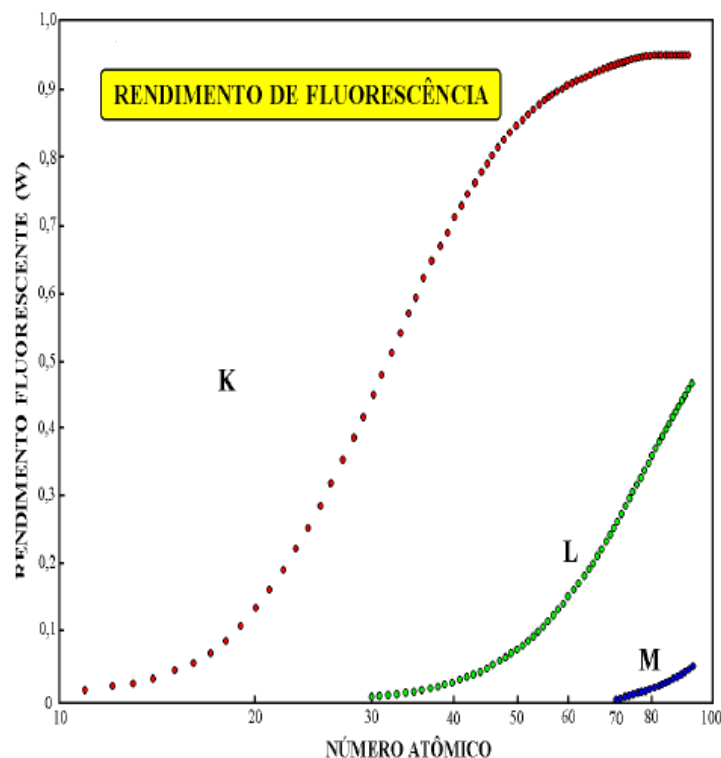
**Figura 13 –** Gráfico do coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o cálcio, cobre e urânio (NASCIMENTO FILHO, 1999)



A Figura 13 apresenta o coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico dos elementos cálcio (Ca), cobre (Cu) e urânio (U), em relação ao valor de energia. Na figura pode ser visualizado variações bruscas nos coeficientes de absorção dos elementos, essas variações são chamadas de cortes de absorção  $K_{ab}$ , e indicam o valor de energia necessária para que ocorra a ionização da camada eletrônica. Desse modo, para que ocorra a ionização a fonte de excitação deve fornecer uma energia superior à energia de corte de absorção  $K_{ab}$ .

O segundo evento probabilístico refere-se à probabilidade de transição, conseqüentemente, segue a condição da regra de seleção imposta pela mecânica quântica, sendo responsável, em princípio pelas intensidades relativas das linhas emitidas dentro de uma mesma série espectral (VAN GRIEKEN, 2002). A Figura 14 apresenta o comportamento do rendimento da fluorescência de raios X para as camadas K, L, e M do átomo, em relação ao número atômico.

**Figura 14** – Rendimentos de fluorescência para as linhas K, L e M (NASCIMENTO FILHO, 1999)



O terceiro evento probabilístico considera a probabilidade de não ocorrer o efeito Auger. Esse fenômeno está intimamente relacionado com o rendimento de fluorescência para a camada K. A relação é representada pela equação:

$$w_i = \frac{N_f}{N_K} \quad (14)$$

Onde  $N_f$  corresponde aos números de fótons de raios X característicos que efetivamente emitidos do átomo; e  $N_K$  ao número de vacâncias geradas pelos elétrons na camada K. É possível estabelecer o rendimento da fluorescência de raios X para outras camadas como L,M,N..., o método é o mesmo utilizado para a camada K, porém o rendimento será menor devido a probabilidade de ocorrer a fluorescência nesses níveis ser menor.

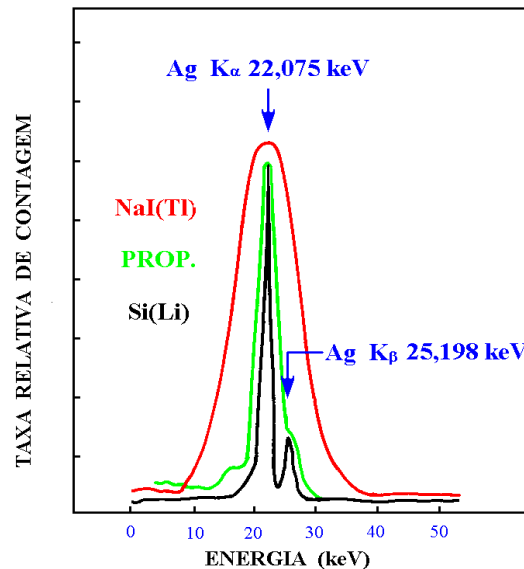
### 3.2.6 Detecção e Medida dos Raios X Característicos

Após os raios X característicos, liberados pelos átomos que compõem a amostra, atingirem o detector, são gerados pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Esses sinais são amplificados pela eletrônica conectada ao detector e, o analisador de pulsos multicanal, registra esses pulsos e separa de acordo com a intensidade de energia, gerando dessa forma picos de energia em que sua área é proporcional à intensidade do raio X emitido pelo elemento e, conseqüentemente, proporcional a sua concentração na amostra. Essas informações são enviadas para um microcomputador que processa essas informações. Softwares específicos para a análise de dados geram espectros de energia e calculam as áreas dos picos de modo a informar o operador quanto a presença e concentração dos elementos presentes na amostra. Deste modo, em um único espectro obtido de uma medida de uma dada amostra é possível verificar a presença e a concentração de vários elementos, tornando-a dessa maneira em uma técnica de análise multivariada e simultânea. As equações 3 e 4 descrevem essa proporcionalidade de energia de acordo com o número atômico do elemento.

Nas análises feitas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) são utilizados detectores de alta resolução, sendo mais empregado o detector de silício ativado com lítio, Si(Li), e detector de germânio. Para a técnica de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF), geralmente são utilizados detectores proporcional e o cristal cintilador

sólido NaI(Tl). A Figura 15 mostra a diferença de resolução para estes detectores à energia de 22,1 e 25,2 keV emitidos pela prata.

**Figura 15** – Resolução para energia da prata utilizando detectores de NaI(Tl), Proporcional e de Si (Li) (NASCIMENTO FILHO, 1999)



### 3.2.7 Equação Fundamental para Fluorescência de Raios X

Em pesquisas de EDXRF que envolvem a quantificação dos elementos que compõem a amostra, é primordial que se tenha o conhecimento da aplicação da equação dos parâmetros fundamentais da fluorescência de raios X (SILVA, NASCIMENTO FILHO, APPOLONI, 2007). Quando ocorre a interação do feixe de radiação com a amostra e os raios característicos provenientes dos átomos é detectado, temos a seguinte equação:

$$I = c \cdot S \cdot A \quad (15)$$

Onde: **I** representa a intensidade líquida do raio X característico (cps), **c** é a concentração ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), **S** a sensibilidade elemental ( $\text{cps}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ ) e **A** o fator de absorção (adimensional) para o elemento de interesse ou analito (SILVA, NASCIMENTO FILHO, APPOLONI, 2007).

A sensibilidade elemental **S** é obtida pela equação:

$$S = \tau \cdot w \cdot f \left(1 - \frac{1}{j}\right) G \cdot \varepsilon \quad (16)$$

Onde  $\tau$  representa o coeficiente de absorção do elemento para o efeito fotoelétrico na energia incidente ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $w$  o rendimento da fluorescência para raios X K(fração),  $f$  corresponde a fração dos fótons emitidos como raios X  $K\alpha$ ,  $\left(1 - \frac{1}{j}\right)$  a razão de jump no corte de absorção K,  $G$  representa o fator geométrico e  $\varepsilon$  a eficiência do detector para a energia do raio X característico emitido pelo analito.

O fator de absorção  $A$  é descrito pela equação:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi \rho_0 D} \quad (17)$$

Onde  $\rho_0$  é a densidade ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e  $D$  a espessura da matriz (cm), e  $\chi$  o coeficiente de absorção total da matriz ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) que é obtido pela equação:

$$\chi = \frac{\mu_0}{\text{sen}\theta_0} + \frac{\mu}{\text{sen}\theta} \quad (18)$$

Sendo  $\mu_0$  o coeficientes de absorção da matriz ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) para a energia de radiação incidente e  $\mu$  o coeficientes de absorção da matriz ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) para a energia do raio X característico;  $\theta_0$  e  $\theta$  correspondem aos ângulos de radiação incidente e emergente em relação à amostra.

Para amostras finas, como filmes finos, a espessura tende a ser zero,  $D \rightarrow 0$ , deste modo a equação (17) torna-se  $A = 1$ , evidenciando assim que, nessa circunstância, a intensidade informada pela equação (15) será dependente apenas da concentração do elemento presente na amostra e de sua sensibilidade elemental.

Para amostras espessas em que  $D \rightarrow \infty$ , a equação (3) é reescrita da forma  $A = \frac{1}{\chi \rho_0 D}$ , implicando que o usuário verifique os demais fatores para que possa quantificar os elementos presentes em suas amostras.

Para o presente trabalho, as amostras analisadas tiveram suas espessuras consideradas como próximos de zero, caracterizando assim um filme fino. As concentrações obtidas são apresentadas na sessão 5.3 e comparadas com o equipamento comercial Shimadzu na sessão 5.5.

### 3.3 LIMITE DE DETECÇÃO (LOD, LIMIT OF DETECTION)

O limite de detecção representa a menor concentração de um dado elemento presente na amostra, que irá produzir pulsos eletrônicos suficientes para serem identificados no espectro de energia. Para toda a análise qualitativa é de fundamental importância considerar esse limite, uma vez que, valores de intensidades menores que a intensidade limite não é possível atribuírem confiabilidade à presença do elemento que a originou.

O valor do limite está intimamente relacionado com o valor da sensibilidade elementar e o comportamento do background (contagem de fundo). O background é oriundo da detecção do efeito Compton do feixe incidente na amostra em questão. A fórmula utilizada para o cálculo do limite de detecção no presente trabalho é apresentada na sessão 4.7.4.

### 3.4 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LOQ, LIMIT OF QUANTIFICATION)

De importância semelhante ao LOD, nas medidas qualitativas, o valor do limite de quantificação é essencial para medidas quantitativas. O valor LOQ determina a mínima concentração de um dado elemento presente na amostra para que este seja quantificado, ou seja, não é possível assegurar que as concentrações obtidas representam de fato a real concentração se estas forem menores que a concentração LOQ para este dado elemento.

O LOQ está relacionado com a sensibilidade e o background, assim como o LOD. Esta relação e a fórmula utilizada no presente trabalho são apresentadas na sessão 4.7.5.

### 3.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X OR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)

Na técnica de TXRF o fenômeno de fluorescência e detecção ocorre de maneira semelhante à ED-XRF. A principal diferença, porém, é a geometria do

tubo de raios X e detector. Em suma, quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em um ângulo de emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Desse modo, há um ângulo, denominado ângulo crítico  $\phi_{crit}$ , dado pela lei de Snell, em que a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface:

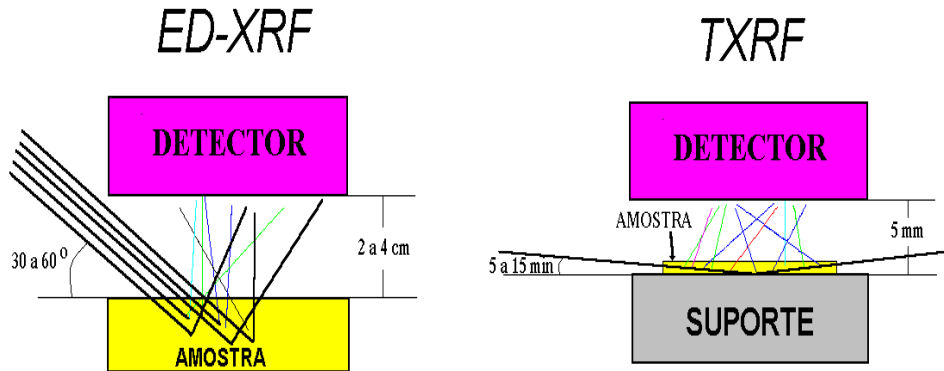
$$\phi_{crit} = \frac{e\hbar}{E} \sqrt{\frac{n_e}{2\pi m}} \quad (19)$$

Onde  $\phi_{crit}$  representa o ângulo crítico, em radianos,  $e$  a carga elétrica do elétron =  $4,8 \cdot 10^{-10}$  ues,  $\hbar$  é a constante de Planck =  $6,625 \cdot 10^{-27}$  erg.s,  $E$  a energia da radiação (erg),  $n_e$  é a densidade eletrônica do material (elétrons.  $\text{cm}^{-3}$ ), e  $m$  é a massa do elétron =  $9,11 \cdot 10^{-28}$  gramas.

Se o feixe mono-energético incidir sobre uma superfície com ângulo menor que o crítico, ocorrerá a reflexão.

A Figura 16 exemplifica a diferença geométrica entre as duas técnicas: ED-XRF e TXRF.

**Figura 16 –** Geometria de excitação/detecção da ED-XRF e TXRF, com linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e linhas coloridas os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999)



Devido a essa particularidade geométrica, assume-se que na técnica de TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas interage com o todo o filme fino formado pela deposição da amostra. Isso resulta em um espectro livre do efeito Compton e Rayleigh, o que faz com que os níveis de background sejam muito baixos.

No presente trabalho foi utilizado o equipamento S2 Picofox da Bruker. O equipamento é descrito detalhadamente na sessão 4.6.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 AMOSTRAS DE COSMÉTICOS**

Foram analisados nove estojos de sombras, sendo quatro estojos de sombras importadas (30 amostras) e 5 estojos de sombras nacionais (18 amostras) de cores diversas; duas amostras de brilhos labiais e seis amostras de batons. Todas as amostras foram feitas em triplicata, depositadas em papel manteiga e pesadas utilizando uma balança analítica (Shimadzu AUX). A massa foi medida três vezes para cada amostra para assim obter um melhor valor estatístico. Após esse procedimento as 168 amostras foram montadas em suporte próprio para análise (Chemplex). As Tabelas 1,2 e 3 mostram os valores das massas para as sombras, batons e brilhos labiais.

**Tabela 1** – Massas líquidas e desvios referentes às amostras dos estojos de 'cosméticos importados

<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
A1	2,68	0,05
A2	2,64	0,05
A3	2,56	0,05
A4	3,84	0,05
A5	3,94	0,05
A6	3,64	0,05
A7	2,78	0,05
<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
B1	3,10	0,05
B2	2,28	0,05
B3	3,03	0,05
B4	5,40	0,05
B5	3,92	0,05
B6	2,32	0,05
B7	4,66	0,05
B8	2,98	0,05
B9	3,78	0,05
<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
C1	3,56	0,05
C2	3,56	0,05
C3	3,11	0,05
C4	3,52	0,05
C5	2,59	0,05
C6	3,59	0,05
C7	6,67	0,05
C8	6,04	0,05
<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
D1	3,43	0,05
D2	3,60	0,05
D3	4,42	0,05
D4	3,10	0,05
D5	3,99	0,05
D6	2,76	0,05
D7	3,17	0,05
D8	3,54	0,05

**Tabela 1 –** Massas líquidas e desvios referentes às amostras dos estojos de cosméticos nacionais

<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
F1	2,19	0,05
F2	3,52	0,05
F3	2,56	0,05
F4	2,93	0,05
<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
L1	3,30	0,05
L2	4,41	0,05
L3	2,17	0,05
L4	3,71	0,05
<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
TB1	1,72	0,05
TB2	2,31	0,05
TB3	3,26	0,05
TB4	4,51	0,05
<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
O1	4,06	0,05
O2	3,87	0,05
O3	2,48	0,05
O4	5,26	0,05
<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
J1	2,31	0,05
J2	2,89	0,05

**Tabela 2 –** Massas líquidas e desvios referentes às amostras de batons e brilhos labiais

<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
St1	7,50	0,05
St2	4,29	0,05
St3	6,41	0,05
St4	7,37	0,05
<b>Amostras</b>	<b>MASSA LÍQUIDA (mg)</b>	<b><math>\sigma</math> (mg)</b>
Gl1	23,40	0,05
Gl2	91,94	0,05
Gl3	11,13	0,05

## 4.2 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

Os 4 estojos de sombras importadas (A, B, C e D), foram obtidos em feiras livres e não têm sua procedência informada na embalagem. As sombras de fabricação nacional (F, L, Tb, O e J) foram adquiridas na loja virtual que leva o nome da empresa. Já para os batons (St1, St2 St3 e St4) apenas St1 não tem informação quanto à sua procedência. Para os brilhos labiais (GI1 e GI3) trata-se de produtos de fabricação nacional. As Figuras 17,18,19 e 20, mostram os estojos de cosméticos importados. As Figuras 21,22,23,24 e 25, mostram os estojos de cosméticos nacionais. As Figuras 26,27,28 e 29 mostram os batons com suas respectivas amostras analisadas. As Figuras 30 e 31 mostram os brilhos labiais com suas respectivas amostras analisadas.

**Figura 17** – Estojo A contendo 7 sombras. Produto sem informação de procedência



**Figura 18** – Estojo B contendo 9 sombras. Produto sem informação de procedência



**Figura 19** – Estojo C contendo 6 sombras e 2 batons. Produto sem informação de procedência



**Figura 20** – Estojo D contendo 8 sombras. Produto sem informação de procedência



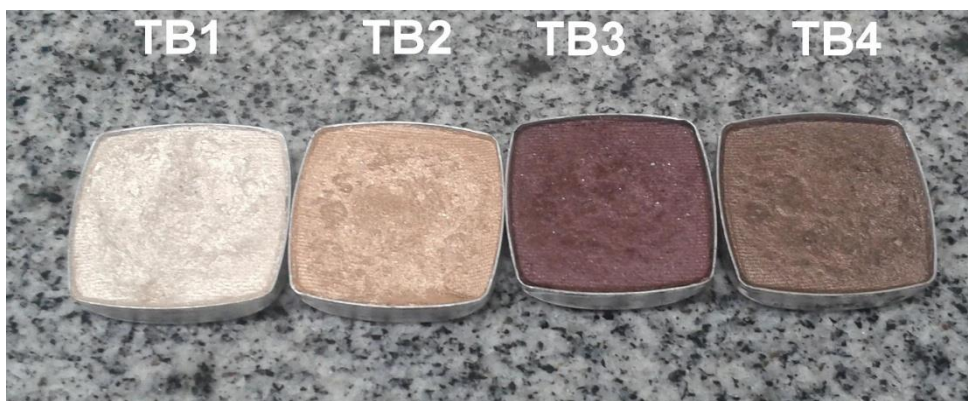
**Figura 21**– Estojo F com 4 sombras. Produto fabricado no Brasil



**Figura 22** – Estojo L com 4 sombras. Produto fabricado no Brasil



**Figura 23** – Estojo TB com 4 sombras. Produto fabricado no Brasil



**Figura 24** – Estojo O com 4 sombras. Produto fabricado no Brasil



**Figura 25** – Estojo J com 2 sombras. Produto fabricado no Brasil



**Figura 26** – Amostras e batom St1. Produto sem informação de procedência.



**Figura 27** – Amostras e batom St2. Produto fabricado no Brasil



**Figura 28** – Amostras e batom St3. Produto fabricado no Brasil



**Figura 29** – Amostras e batom St4. Produto fabricado no Brasil



**Figura 30** – Amostra e brilho labial GI1. Produto fabricado no Brasil.



**Figura 31** – Amostras e brilho labial GI3. Produto fabricado no Brasil.



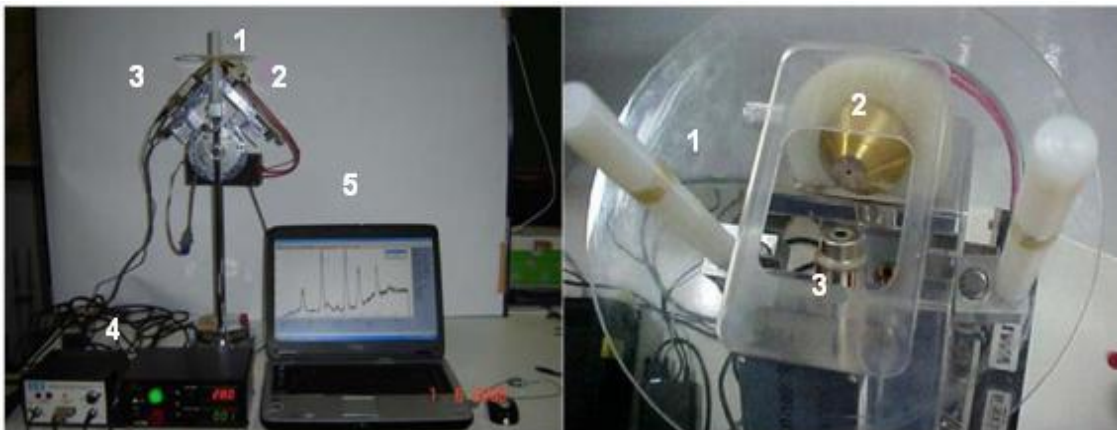
#### 4.3 PADRÕES CERTIFICADOS

Foram feitas medidas de padrões certificados da Micromatter™ de 15 elementos inorgânicos com o objetivo de obter a sensibilidade de detecção para cada elemento e, posteriormente ajustar uma curva de sensibilidade por número atômico. Os padrões têm suas concentrações informadas pelo fabricante e sua pureza é de 99,9% (MICROMATTER, 2013).

#### 4.4 SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X - PXRF

O sistema utilizado neste trabalho é composto por um mini-tubo de raios X de 4 W (modelo FTC 100 Moxtek Inc.) com anodo de prata (Ag) e filtro de prata (Ag) com uma espessura de 50  $\mu\text{m}$ ; fonte de alta tensão para o mini-tubo de raios X, (modelo FTC100, tensão máxima 40 kV e 100  $\mu\text{A}$ , Moxtek Inc.); Detector de Si-PIN (modelo XR-100CR Amptek Inc., com janela de Be de espessura de 25  $\mu\text{m}$  e colimador de Ag) com resolução de 221 eV para a linha de 5,9 keV; fonte de alta tensão e amplificador integrado para o detector de Si-PIN (modelo PX2T/CR Amptek); analisador multicanal (modelo MCA 8000A, Amptek); e notebook (TOSHIBA) para a aquisição dos espectros. A Figura 32 mostra o sistema utilizado para as medidas.

**Figura 32** – Sistema de raios X portátil: (1) Porta amostra, (2) Mini tubo de Raios X, (3) detector de Raios X, (4) Eletrônica padrão, (5) Notebook para aquisição dos dados



#### 4.5 SHIMADZU EDX-700HS

Foi utilizado o equipamento de bancada da Shimadzu EDX-700HS (SHIMADZU, 2013) para analisar 15 amostras de sombras e 1 amostra de batom. O sistema é equipado com tubo de ródio e colimador de 10 mm. As medidas foram de 100 segundos, tensão de 50 kV e corrente de 487~604  $\mu\text{A}$  para os elementos de titânio à urânio; tensão de 15kV e 1000  $\mu\text{A}$  para elementos de sódio à escândio. Os valores de concentração foram comparados com os resultados obtidos através do sistema PXRF. As amostras analisadas foram A1, A4, A5, A7, B1, B3, B8, B9, C1, C3, C5, D2, D6, D7, D8 e St4. Os resultados são mostrados na sessão 5.5.

#### 4.6 S2 PICOFOX – BRUKER

Com o objetivo de obter análises qualitativas de elementos majoritários e minoritários, foi utilizado o sistema de bancada S2 Picofox da Bruker (BRUKER, 2013). Esse sistema faz uso da técnica de TXRF (Total Reflection X-ray Fluorescence, Fluorescência de Raios X por Reflexão Total). Foram medidos amostras de sombras, batom e brilho labial sem a necessidade de um preparo prévio das mesmas. As amostras foram depositadas em suportes próprios para análise utilizando hastes flexíveis com pontas de algodão. As condições de aquisição de dados foram voltagem de 50 kV e corrente de 602  $\mu\text{A}$  no tubo, com alvo e filtro de molibdênio; e tempo de medida de 300 segundos; apenas uma medida foi feita por amostra. Os resultados qualitativos são mostrados na sessão 5.2.

#### 4.7 METODOLOGIA DE ANÁLISE

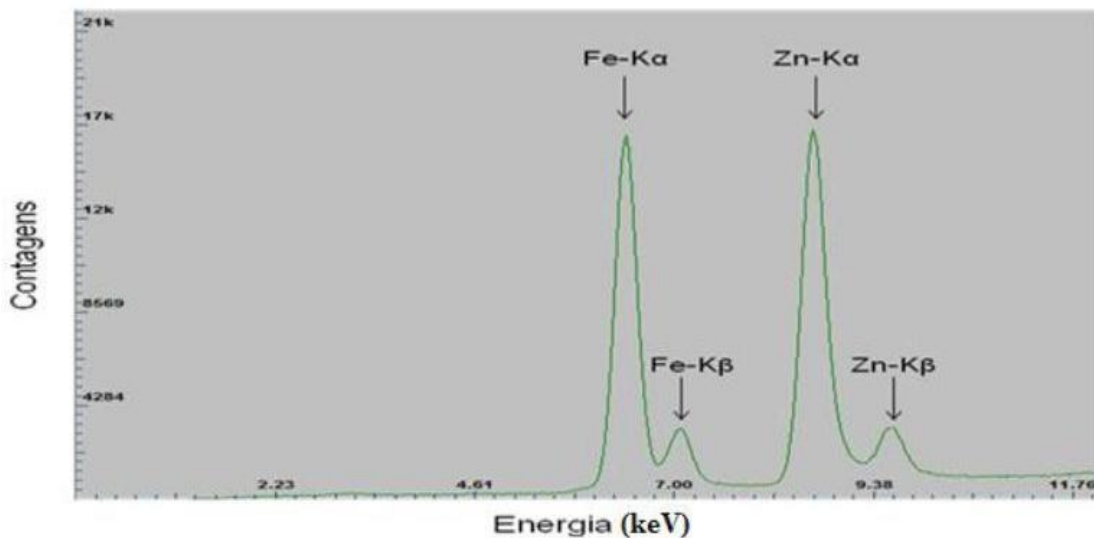
##### 4.7.1 Medidas das amostras utilizando PXRF

Para cada amostra de cosmético foram realizadas quatro medidas de 500 segundos, sendo que a cada medida o Chemplex era rotacionado em 90° a fim de obter uma melhor fluorescência da amostra depositada. As condições de medidas foram tensão de 28 kV e corrente de 15  $\mu\text{A}$ .

Para a aquisição dos espectros foi utilizado o software PMCA (AMPTEK, 2013), o qual necessita ser calibrado antes do início de operação já que é

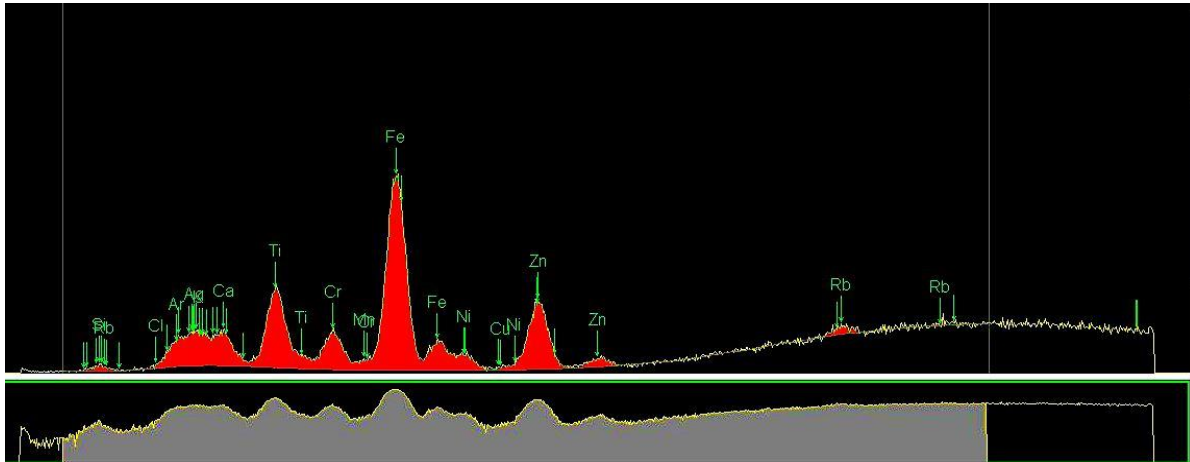
através dessa calibração que o sistema relaciona o canal de aquisição com o valor da energia. Para essa calibração foi utilizado ligas metálicas de Fe e Zn. A Figura 33 apresenta um exemplo do espectro de calibração.

**Figura 33** – Espectro de uma calibração com padrões de Fe e Zn do software PMCA



Para a realização da desconvolução dos espectros e obtenção das intensidades líquidas das áreas de cada fotopico de interesse foi utilizado o software WinQxas (Windows Quantitative X-ray Analysis System), distribuído gratuitamente pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) (QXAS,1996). Através desse software é possível obter as contagens, desvios padrões e contagens de fundo para cada elemento inorgânico presente na amostra. A Figura 34 mostra um exemplo de espectro da amostra D11A. Na Figura 35, é apresentado um relatório gerado pelo mesmo software, contendo os resultados para cada elemento identificado na mesma amostra. Como pode ser visualizado, para os elementos de Si à Rb as áreas apresentadas referem-se aos fotopicos para as energias  $K\alpha$ , e para Rb e Ag as áreas correspondem aos fotopicos das linhas para as energias  $L\alpha$ .

**Figura 34 –** Espectro obtido da amostra D11A com seus respectivos elementos inorgânicos constituintes.



**Figura 35 –** Exemplo de ajuste aplicado à medida da amostra

WinQXAS version 1.30, Aug.2001 Apr, 25 2012 04:10:25

Document filename: D11A  
Spectrum ID:  
Model ID: Modelo-Geral

Fitting Region: channels 90 - 869, Chisquare = 1.1			
Line	E(KeV)	Peak area ± dev	Chi-sq
Si - KA1	1.740	381 ± 435	1.1
Cl - KA1	2.822	159 ± 68	1.4
Cl - KB1	2.816	14 ± 6	1.2
Ar - KA1	2.957	2838 ± 308	0.7
Ar - KB1	3.191	309 ± 34	0.9
K - KA1	3.313	3995 ± 183	0.7
K - KB1	3.590	493 ± 23	1.1
Ca - KA1	3.691	4170 ± 146	1.1
Ca - KB1	4.013	553 ± 19	1.3
Ti - KA1	4.509	11224 ± 151	1.3
Ti - KB1	4.932	1701 ± 81	0.7
Cr - KA1	5.412	5398 ± 104	0.7
Cr - KB1	5.947	316 ± 264	1.2
Mn - KA1	5.895	1014 ± 258	1.2
Mn - KB1	6.491	138 ± 35	0.7
Fe - KA1	6.399	28967 ± 187	0.9
Fe - KB1	7.059	4213 ± 85	1.3
Ni - KA1	7.478	1471 ± 47	1.1
Ni - KA2	7.461	754 ± 24	1.1
Ni - KB1	8.265	345 ± 67	1.3
Cu - KA1	8.048	177 ± 39	1.6
Cu - KA2	8.028	91 ± 20	1.6
Cu - KB1	8.905	35 ± 8	1.2
Zn - KA1	8.639	6662 ± 82	1.2
Zn - KA2	8.616	3428 ± 42	1.3
Zn - KB1	9.572	1360 ± 67	1.2
Rb - KA1	13.395	815 ± 82	1.1
Rb - KA2	13.336	426 ± 43	1.0
Rb - KB1	14.958	389 ± 142	1.0
Rb - KB2	15.185	43 ± 16	1.1
Rb - L1M3	1.823	129 ± 51	1.0
Rb - L1N3	2.051	39 ± 15	0.8
Rb - L2M4	1.752	353 ± 140	1.1
Rb - L2M1	1.542	8 ± 3	2.1
Rb - L2N1	1.835	22 ± 9	1.0
Rb - L3M5	1.694	621 ± 246	1.2
Rb - L3M1	1.483	12 ± 5	1.7
Rb - L3N1	1.775	7 ± 3	1.1
Ag - L1M3	3.234	128 ± 42	0.9
Ag - L1M2	3.203	77 ± 25	0.9
Ag - L1N3	3.747	44 ± 14	1.0
Ag - L1M5	3.437	2 ± 1	1.0
Ag - L2M4	3.151	323 ± 106	0.9
Ag - L2N4	3.520	37 ± 12	1.0
Ag - L2M1	2.806	8 ± 3	1.2
Ag - L2N1	3.428	2 ± 1	1.0
Ag - L3M5	2.984	735 ± 241	0.7
Ag - L3N5	3.348	84 ± 27	0.8
Ag - L3M1	2.634	23 ± 8	1.4
Ag - L3N1	3.256	6 ± 2	0.9

Utilizando os valores de contagens (área do pico) foi calculada a intensidade líquida (área do pico dividida pelo tempo de medida) para cada elemento. Foram consideradas apenas contagens maiores que três vezes o seu desvio padrão. Uma vez que para cada cosmético foram feitas três amostras e cada amostra foi medida quatro vezes, foi calculado o valor médio e o desvio padrão da intensidade líquida correspondente às doze medidas.

#### 4.7.2 Medidas dos padrões

As medidas foram feitas utilizando uma tensão 28 kV e corrente de 10  $\mu$ A com tempo de aquisição de 500 s. Assim como os cosméticos, os espectros dos padrões foram processados utilizando o programa WinQxas.

#### 4.7.3 Análise Quantitativa

Obtidas as intensidades de cada elemento nas amostras, pode-se calcular a densidade superficial através da fórmula dos parâmetros fundamentais para a fluorescência de raios X (equação 15) (SILVA, R. M. C, NASCIMENTO FILHO, V. F., APPOLONI, C. R.; 2004).

No presente trabalho, por tratar-se de uma amostra fina, o fator de absorção de raios X torna-se igual a  $A=1$ .

#### 4.7.4 Limite de Detecção

Através do cálculo do limite de detecção (LOD, “*Limit of Detection*”) é possível estabelecer o valor mínimo de concentração de um determinado elemento de interesse para que seja detectado pela metodologia (CURIE, 1968).

A equação é amplamente utilizada, em especial na área de espectroscopia de raios X, pois assegura um limite mínimo para que associe confiabilidade aos resultados.

$$LOD = \frac{3}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_{BG}}{t \cdot i}} \quad (20)$$

Onde LOD é limite de detecção ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $I_{BG}$  é a intensidade de fundo do elemento de interesse (cps),  $S_i$  é a sensibilidade elementar ( $\text{cps}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de medida (s) e  $i$  é a corrente aplicada no tubo de raios X ( $\mu\text{A}$ ) (CURIE, 1968).

#### 4.7.5 Limite de Quantificação

De maneira semelhante ao limite de detecção, o cálculo do limite de quantificação (LOQ, “*Limit of Quantification*”) determina a concentração mínima que um elemento de interesse deve ter nas amostras para que a medida tenha níveis aceitáveis de acurácia e precisão (CURIE, 1968).

A equação utilizada para obter os valores mínimos de quantificação é a seguinte:

$$LOQ = \frac{10}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_{BG}}{t \cdot i}} \quad (21)$$

Onde LOQ é limite de quantificação ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $I_{BG}$  é a intensidade de fundo do elemento de interesse (cps),  $S_i$  é a sensibilidade elementar ( $\text{cps}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de medida (s) e  $i$  é a corrente aplicada no tubo de raios X ( $\mu\text{A}$ ) (CURIE, 1968).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 OBTENÇÃO DA SENSIBILIDADE ELEMENTAR

No decorrer da pesquisa surgiu a necessidade de obter duas curvas de sensibilidade elementar, uma vez que, ao iniciar as medidas das amostras de cosméticos nacionais foi constatado que a geometria tubo-detector havia sido alterada. Como a geometria é um fator importante para a reprodutibilidade dos resultados, uma nova curva de sensibilidade foi obtida utilizando a nova geometria. As duas curvas de sensibilidades são apresentadas nas Figuras 36,37,38 e 39.

Foram analisados os espectros obtidos pelas amostras de padrões certificados e, obtidas as intensidades de cada elemento  $i$  de interesse, foram calculadas por meio da equação (15) as sensibilidades para cada elemento  $i$ . A Tabela 4 mostra os resultados obtidos para os elementos em questão.

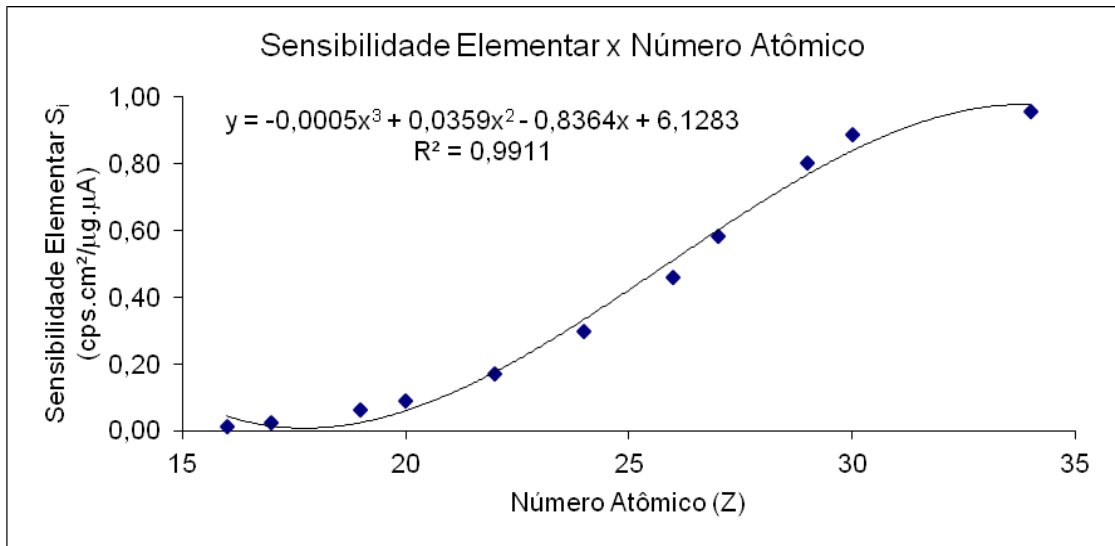
**Tabela 3 –** Primeira medida das sensibilidades com respectivos desvios e coeficiente de variação para os padrões MicroMatter

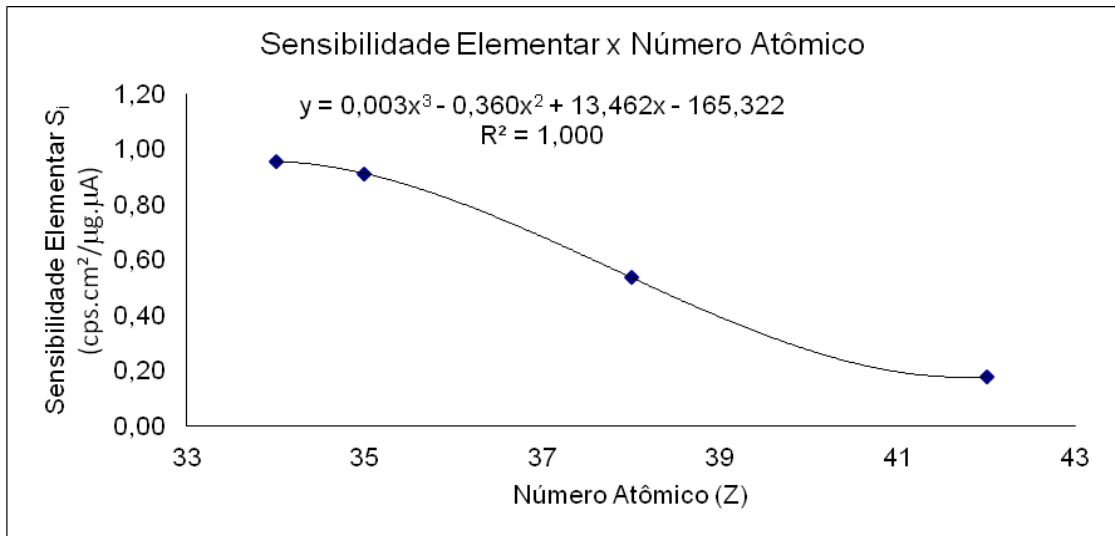
$I_i = C_i S_i$				
Elemento	Z	$S_i$ cps.cm <sup>2</sup> /μg.μA	SD cps.cm <sup>2</sup> /μg.μA	CV (%)
S	16	0,011	0,007	66,62
Cl	17	0,023	0,001	3,09
K	19	0,062	0,002	3,38
Ca	20	0,088	0,002	1,83
Ti	22	0,17	0,01	5,03
Cr	24	0,3	0,02	5,02
Fe	26	0,46	0,02	5,01
Co	27	0,58	0,03	5,01
Cu	29	0,83	0,04	5,01
Zn	30	0,89	0,01	0,89
Ga	31	0,98	0,01	0,86
As	33	0,89	0,02	1,92
Se	34	0,96	0,01	1,06
Br	35	0,91	0,01	0,98
Sr	38	0,54	0,01	1,75
Mo	42	0,177	0,003	1,89

Os valores das sensibilidades apresentados na Tabela 4 tiveram seus valores divididos pelo valor da corrente aplicada no tubo. Essa divisão foi necessária já que a corrente no tubo para as medidas das amostras de cosméticos e para os padrões tiveram valores diferentes (15  $\mu\text{A}$  e 10  $\mu\text{A}$  respectivamente). A última coluna da tabela refere-se ao coeficiente de variação percentual, e é calculado dividindo o desvio da medida pelo valor da própria medida e multiplicando pelo fator 100 para deste modo obter a variação percentual.

Após o cálculo dos valores da sensibilidade, foram obtidos dois gráficos de Número Atômico (Z) versus Sensibilidade Elementar ( $S_i$ ), a fim de obter ajustes polinomiais para as curvas. As Figuras 36 e 37 mostram os ajustes polinomiais com suas respectivas equações.

**Figura 36** – Determinação experimental da sensibilidade para Z de 16 a 34



**Figura 37** – Determinação experimental da sensibilidade para Z de 34 a 42

Os ajustes polinomiais são necessários para verificar a qualidade das respostas fornecidas pelo sistema e obter valores teóricos de sensibilidade para elementos que não estão disponíveis nos padrões certificados, como os elementos Mn (manganês) e Rb (rubídio) que foram medidos e quantificados nos cosméticos.

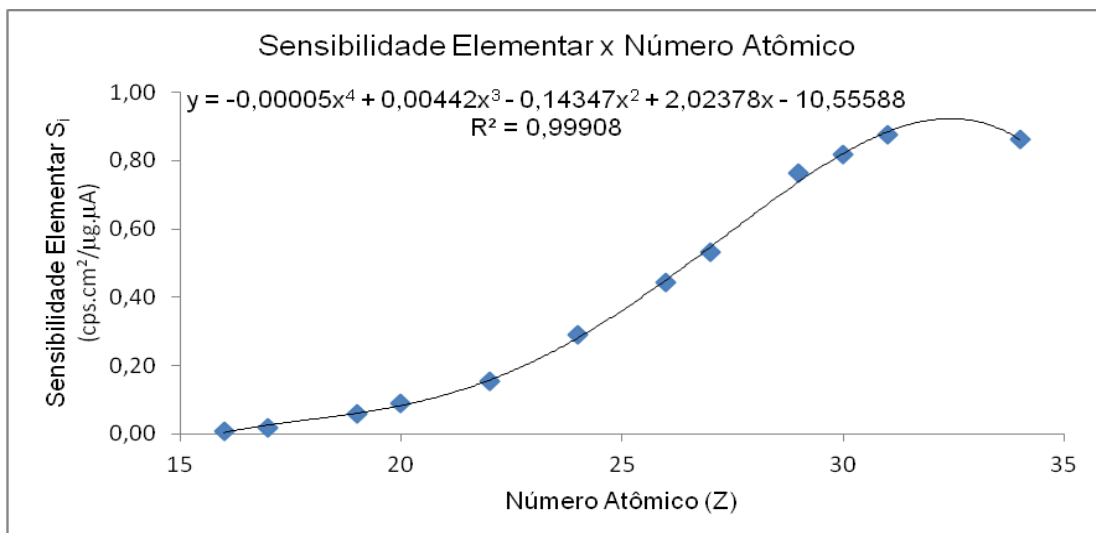
A Tabela 5 mostra os resultados obtidos através da segunda tomada de medidas dos padrões.

**Tabela 4** – Segunda medida das sensibilidades com respectivos desvios e coeficiente de variação para os padrões MicroMatter

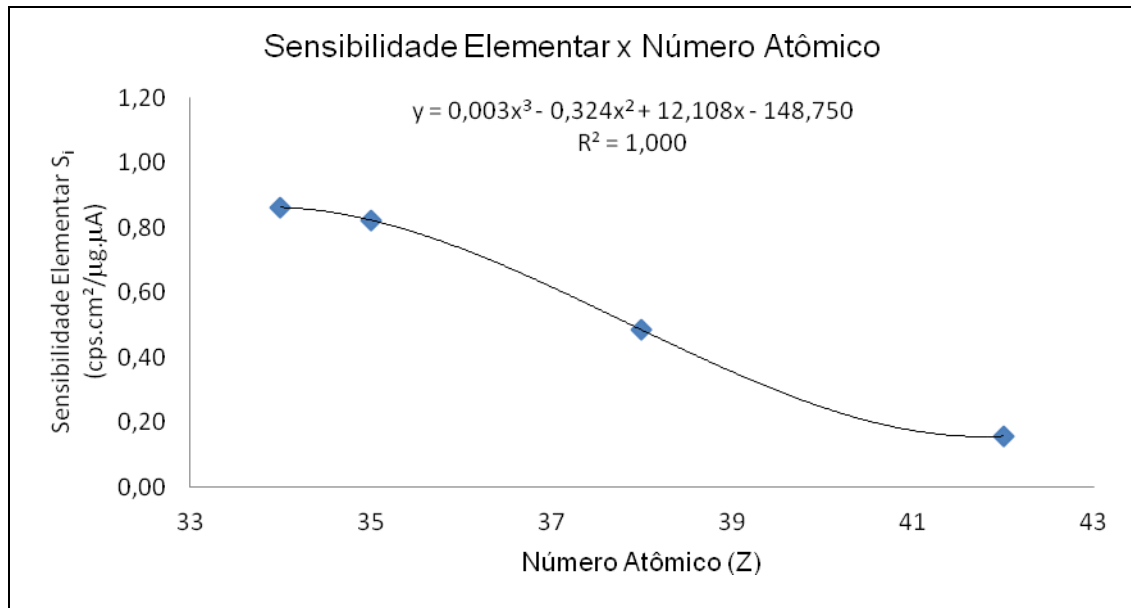
$I_i = C_i S_i$				
Elemento	Z	$S_i$ cps.cm <sup>2</sup> /μg.μA	SD cps.cm <sup>2</sup> /μg.μA	CV (%)
S	16	0,007	0,001	14,12
Cl	17	0,019	0,001	3,59
K	19	0,057	0,002	3,95
Ca	20	0,089	0,001	1,56
Ti	22	0,16	0,01	5,03
Cr	24	0,29	0,02	5,02
Fe	26	0,45	0,02	5,01
Co	27	0,53	0,03	5,12
Cu	29	0,76	0,04	5,01
Zn	30	0,82	0,01	0,93
Ga	31	0,88	0,01	0,89
As	33	0,78	0,02	1,93
Se	34	0,86	0,01	1,06
Br	35	0,82	0,01	0,98
Sr	38	0,49	0,01	1,74
Mo	42	0,158	0,003	1,84

Aplicando os mesmos cálculos como na primeira medida, foram feitos novos gráficos de Sensibilidade Elemental versus Elemento Atômico. As Figuras 38 e 39 mostram o segundo ajuste obtido e a equação polinomial correspondente.

**Figura 38** – Determinação experimental da sensibilidade para Z de 16 a 34.



**Figura 39** – Determinação experimental da sensibilidade para Z de 34 a 42

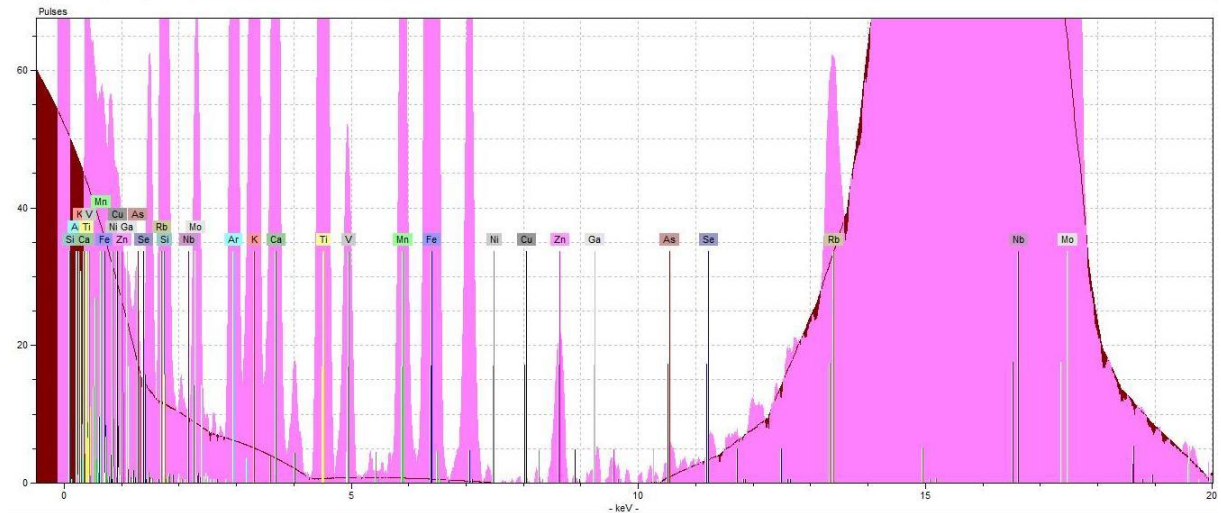


Em vista dos resultados, nota-se que para o elemento enxofre (Z=16) houve uma melhora na segunda medida. O coeficiente de variação percentual (CV) que na primeira medida foi de 66,62% passou para 14,12%, evidenciando assim que mesmo o sistema tendo sofrido uma alteração na geometria a qualidade da medida não foi afetada. Para os demais elementos os valores de CV não tiveram uma alteração significativa.

## 5.2 RESULTADOS QUALITATIVOS

Foi utilizado o sistema de TXRF S2 PicoFox da Bruker. O próprio software que acompanha o equipamento gera o espectro de energia já indicando as prováveis linhas de elementos que compõem a amostra. Com base no espectro é possível gerar uma planilha com informações a respeito da área líquida e *background* (ambos em cps, contagens por segundo) de cada elemento.

A Figura 40 mostra o espectro de energia obtido para a amostra A41 e a Tabela 6 apresenta os elementos identificados pertencentes a essa amostra.

**Figura 40** – Espectro de energia da amostra de sombra A41**Tabela 5** – Resultados obtidos para a amostra de sombra A41

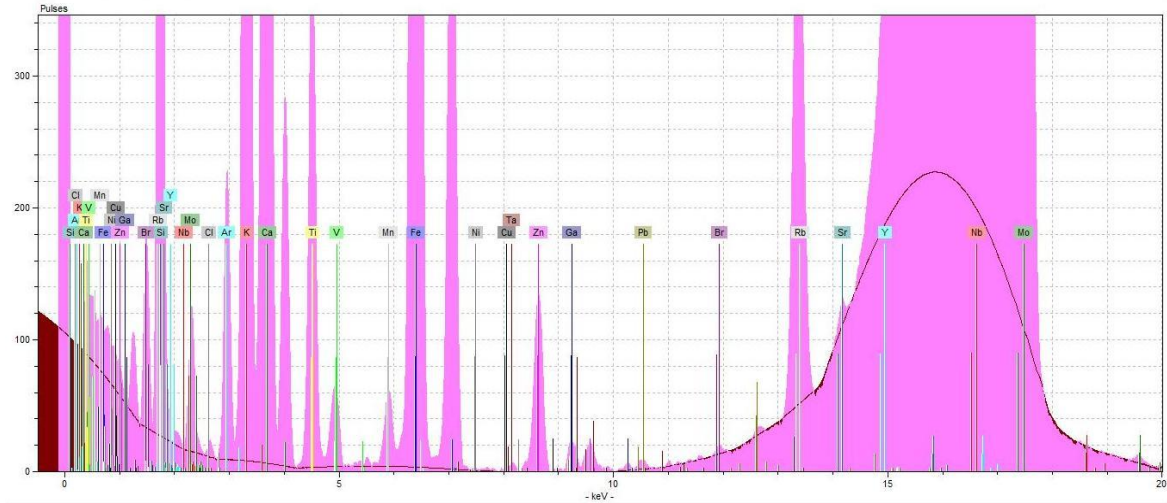
A41		
Elemento	Área líquida (cps)	Background (cps)
Si	5269	524
Ar	5394	280
K	7316	245
Ca	3320	182
Ti	10135	33
Mn	3415	33
Fe	20129	24
Zn	742	0
As	235	62
Mo	1411	378

No resultado qualitativo da amostra A41 foram identificados 12 elementos químicos. Elementos como argônio (Ar) e molibdênio (Mo), sempre surgem nas medidas de TXRF. O argônio está presente no ar atmosférico, e sempre que as medidas são feitas sem o uso de vácuo o raio X atinge átomos de argônio, que por sua vez produzem raios X característicos. O alvo e o filtro do tubo de raios X do sistema TXRF é composto por molibdênio. Por isso, sua presença sempre será constatada no espectro de energia.

Deste modo, foram identificados os elementos provenientes da amostra: Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn e As. Desses elementos o K, Ca, Ti, Mn, Fe e Zn foram quantificados pelo PXRF.

A Figura 41 mostra o espectro de energia obtido para a amostra B31 e a tabela 7 apresenta os elementos identificados pertencentes a essa amostra.

**Figura 41 –** Espectro de energia da amostra de sombra B31

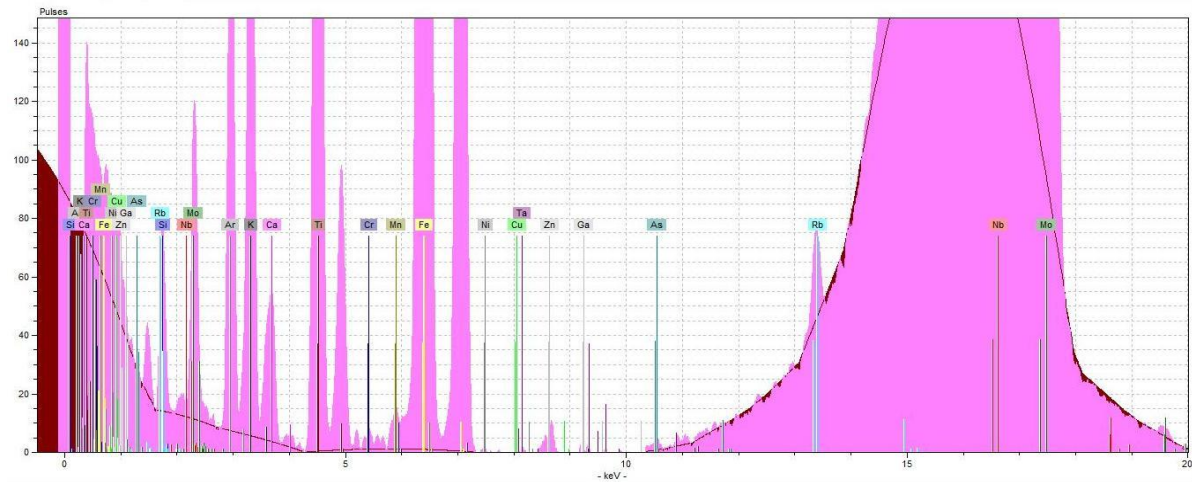


**Tabela 6 –** Resultados obtidos para a amostra de sombra B31

B31		
Elemento	Área líquida (cps)	Background (cps)
Si	18904	1127
Ar	5536	400
K	56965	390
Ca	58529	321
Ti	11546	180
Mn	1914	256
Fe	132681	213
Zn	5102	0
Rb	19031	4926
Mo	2391	652
Pb	256	149

Do mesmo modo como visto para a amostra anterior, os elementos provenientes da amostra são: Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb e Pb. Desses elementos foram quantificados: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn e o Rb pelo PXRF. O elemento chumbo foi o único não identificado pelo sistema PXRF por tratar-se de um elemento traço.

A Figura 42 mostra o espectro de energia obtido para a amostra St1 e a Tabela 8 apresenta os elementos identificados pertencentes a essa amostra.

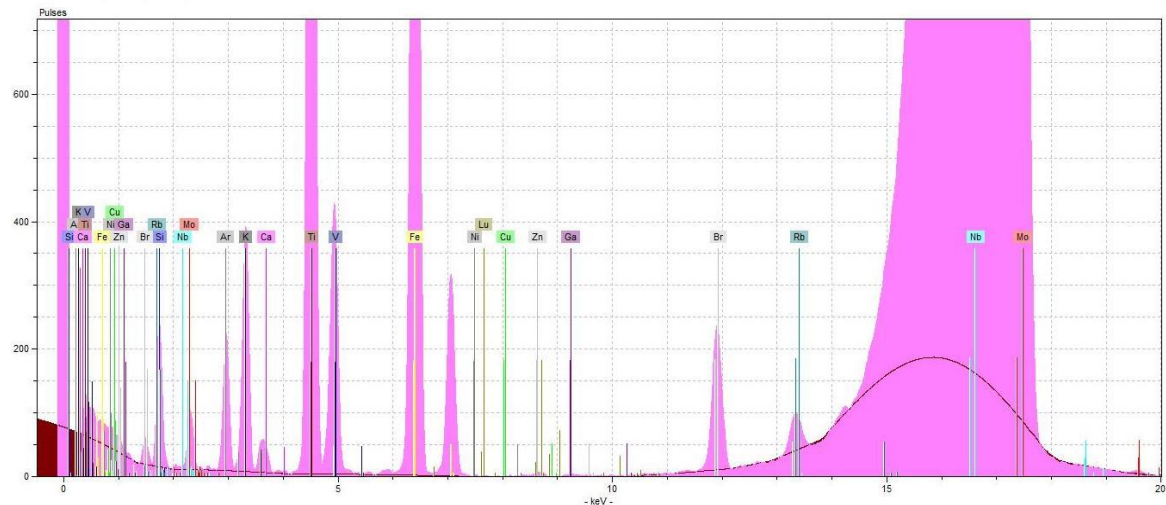
**Figura 42 –** Espectro de energia da amostra de batom St1**Tabela 7 –** Resultados obtidos para a amostra de batom St1

<b>St1</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Área líquida (cps)</b>	<b>Background (cps)</b>
Si	273	607
Ar	5247	359
K	6881	290
Ca	1163	196
Ti	20198	21
Cr	344	53
Mn	422	64
Fe	140423	59
Zn	235	0
As	149	40
Mo	2455	523

Os elementos provenientes da amostra que foram identificados são: Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Zn. Desses elementos foram quantificados: K, Ti, Mn e Fe, pelo PXRF.

A Figura 43 mostra o espectro de energia obtido para a amostra GI3 e a Tabela 9 mostra os elementos identificados pertencentes a essa amostra.

**Figura 43 –** Espectro de energia da amostra de batom GI3



**Tabela 8 –** Resultados obtidos para a amostra de batom GI3

GI3		
Elemento	Área líquida (cps)	Background (cps)
Si	4832	638
Ar	5314	447
K	9935	400
Ca	876	322
Ti	88358	219
Fe	78473	135
Zn	307	0
Br	8984	963
Rb	2910	4059
Mo	2035	483

Os elementos provenientes da amostra que foram identificados são: Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Br e Rb. Desses elementos foram quantificados os elementos: K, Ti, Mn, Fe e Br, pelo PXRF.

### 5.3 RESULTADOS QUANTITATIVOS

#### 5.3.1 Cosméticos Importados

As concentrações obtidas para cada sombra, utilizando o sistema portátil de EDXRF, são mostradas a seguir. O cálculo da concentração foi obtido com a média das 12 medidas de cada amostra. Os desvios referem-se ao desvio propagado da concentração obtida. Para cada elemento identificado foi apresentado seu respectivo valor de LOD e LOQ calculado a partir dos valores médios de *Background*. As concentrações, desvios, LOD e LOQ tiveram seus valores divididos pelo valor da massa (em gramas) de cada amostra respectiva. Dessa maneira, a quantidade de amostra depositada no papel manteiga não interferiu na proporção das concentrações dos elementos.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos importados do estojo A são apresentados na Tabela 10. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 9 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo A, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	A1 (salmão)		A2 (vermelho escuro)		A3 (laranja claro)		Limites A	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	2618	166	1815	92	2825	126	62	207
Ca	575	26	647	24	822	54	44	147
Ti	1124	76	858	55	1256	69	22	73
Mn	37,3	1,7	30,3	1,6	43,0	1,9	8,2	27,2
Fe	1591	91	1063	59	1921	112	7,4	25
Zn	198	11	284	60	180	21	4,5	15
Elemento	A4 (verde)		A5 (amarelo)		A6 (azul)		Limites A	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	1764	106	2098	100	2034	112	62	207
Ca	310	21	555	24	243	22	44	147
Ti	701	45	901	56	744	40	22	73
Mn	28,0	1,7	54,5	6,1	1431	133	8,2	27
Fe	1063	70	1368	77	1191	90	7,4	25
Zn	96,3	9,3	161	25	64	13	4,5	15

Elemento	A7 (violeta)		Limites A	
	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	2584	107	62	207
Ca	131	16	44	147
Ti	865	53	22	73
Mn	6969	256	8,2	27
Fe	1601	89	7,4	25
Zn	118	21	4,5	15

No estojo A pode-se observar que o potássio (K), presente em todas as amostras, se mantém com valores próximos independente da cor presente na amostra. A única diferença mais expressiva é para a amostra A4, onde a concentração ( $1764 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) é a menor do estojo. Já na amostra A3 o potássio tem sua maior concentração ( $2825 \mu\text{g/g.cm}^2$ ). Segundo a lista de funções dos elementos que consta na legislação europeia (EUROPEAN C, 2013), o potássio tem uma ampla aplicação nos cosméticos e o mesmo é citado 80 vezes, variando a sua função que vai de pigmentação (cor vermelha) até estabilizantes de pH nos cosméticos.

O cálcio esteve presente em todas as amostras, sendo que na amostra A3 teve sua maior concentração ( $822 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) e na amostra A7 a menor ( $131 \mu\text{g/g.cm}^2$ ), valor que está abaixo do limite de quantificação (LOQ =  $147 \mu\text{g/g.cm}^2$ ), porém se considerarmos o seu respectivo desvio a concentração atinge

esse limite. O cálcio assim como o potássio tem uma ampla aplicação nos cosméticos. Na lista de legislação europeia (EUROPEAN C, 2013) o cálcio aparece 69 vezes com funções diversas. O cálcio utilizado como pigmento pode ter as cores: vermelha, azul, branca e preta (obtida de cinza de ossos).

O titânio teve sua maior concentração obtida na amostra A3 (1256  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) e menor concentração (701  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra A4. Catalogado pela legislação europeia (EUROPEAN C, 2013), o titânio tem 5 funções distintas. É comum ser utilizado como pigmento branco (Dióxido de Titânio), mas essa mesma molécula também tem a propriedade de absorver raios ultra-violeta.

O manganês teve a maior concentração (6969  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) obtida na amostra A7 e a menor concentração (28  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra A4. Os níveis de manganês são baixos em todas as amostras do estojo A, porém nas duas últimas amostras A6 e A7 as concentrações se elevam muito, destacando-se das demais amostras. Como pigmento ele é citado duas vezes na legislação (EUROPEAN C, 2013), tendo as cores correspondentes ao violeta e a vermelha. A outra função do manganês na indústria de cosméticos se resume apenas em um condicionador para a pele.

Um metal extremamente utilizado na indústria de cosméticos é o ferro e, foi quantificado em todas as amostras do estojo A, sendo que sua maior concentração (1921  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra A3 e a menor (1063  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra A4, que tem a mesma concentração da amostra A2, porém com um intervalo de concentração (desvio) maior. A legislação europeia (EUROPEAN C, 2013) cataloga o ferro como um mineral que resulta em 5 pigmentos diferentes: branco, laranja, vermelho, amarelo e preto. Outras funções do ferro como ingrediente são: adstringente (contrai a pele), condicionador da pele e estabilizante.

O último elemento da tabela é o zinco e sua maior concentração (284  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtido na amostra A2 e a menor (64  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra A6. Como pigmento é responsável somente pela cor branca (Óxido de Zinco). Outras funções desse elemento são: formador de filme, protetor para pele, condicionador da pele, antimicrobiano e agente de volume (EUROPEAN C, 2013).

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos importados do estojo B são apresentados na Tabela 11. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 10 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo B, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	B1 (verde)		B2 (pink)		B3 (amarelo)		Limites B	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	7126	267	8168	347	7052	266	63	213
Ca	1900	47	2702	79	3043	75	46	152
Ti	302	16	352	20	280	15	23	75
Mn	88,5	1,4	96,5	2,6	84,6	1,4	8,6	28
Fe	3581	189	4092	232	3372	178	8,6	25
Cu	38,4	2,1	-----	-----	-----	-----	5,7	15
Zn	126	16	146	11	119	10	5,7	15
Rb	148,1	2,4	144,4	4,5	152,2	2,5	17	54
Elemento	B4 (rosa pele)		B5 (verde claro)		B6 (vinho)		Limites B	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	4957	174	6374	282	637	26	63	213
Ca	1113	23	1545	40	1930	55	46	152
Ti	178,1	9,1	233	14	85,7	4,8	23	75
Mn	53,2	0,5	62,6	2,5	26,5	0,7	8,6	28
Fe	2249	115	2643	178	1357	74	8,6	25
Cu	-----	-----	-----	-----	-----	-----	5,7	15
Zn	71,8	9,5	138	11	276	15	5,7	15
Rb	81,8	0,9	91,7	5,8	-----	-----	17	54
Elemento	B7 (marrom claro)		B8 (rosa forte)		B9 (turquesa)		Limites B	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	5799	207	4554	190	6185	225	63	213
Ca	1931	41	1476	38	2058	47	46	152
Ti	222	12	167,5	9,2	248	13	23	75
Mn	63,7	0,9	51,7	1,2	68,0	0,9	8,6	28
Fe	2800	147	2018	110	3018	157	8,6	25
Cu	-----	-----	-----	-----	26,0	1,4	5,7	15
Zn	81	19	27,7	1,6	70,5	1,8	5,7	15
Rb	113,7	2,5	81,2	2,1	115,3	1,6	17,2	54

Seguindo o mesmo modo de análise, pode-se observar que o elemento potássio está, de modo geral, com uma densidade superficial mais elevada se comparado com o estojo A. Sua maior concentração (8168  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra B2 e a menor (637  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra B6, o que é uma redução expressiva.

O cálcio teve pouca oscilação de concentração nas amostras. A maior concentração (3043  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi na amostra B3 e a menor (1113  $\mu\text{g/cm}^2$ ) na amostra B4.

Para o titânio os níveis foram baixos apesar de estar presente em todas as amostras. A maior concentração ( $352 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra B2 e a menor ( $85,7 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi constatada na amostra B6.

A concentração de manganês variou pouco de uma amostra para a outra. A maior concentração ( $96,5 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi na amostra B2 e a menor ( $26,5 \mu\text{g/g.cm}^2$ ), que foi uma queda brusca e próxima do nível de detecção, na amostra B6.

O ferro, de maneira geral, oscilou pouco o nível de concentração. A maior concentração ( $4092 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi na amostra B2 e a menor ( $1357 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra B6.

O elemento cobre que não havia sido detectado no estojo A é verificado no estojo B. Este elemento foi identificado e quantificado apenas em duas amostras (B1 e B9), sendo  $38,4 \mu\text{g/g.cm}^2$  e  $26,0 \mu\text{g/g.cm}^2$  suas respectivas concentrações. Ambas as concentrações estão acima do limite de quantificação que é de  $15 \mu\text{g/g.cm}^2$ . O cobre como pigmento é responsável pela cor azul, verde e marrom. Além de pigmento, é utilizado como umectante (mantém e retém a umidade), hidratante, condicionador de pele, antimicrobiano, protetor da pele e quelante (os quais formam complexos com íons metálicos susceptíveis de afetar a estabilidade e/ou o aspecto dos cosméticos)(EUROPEAN C, 2013).

O zinco manteve baixos níveis de concentração. A maior concentração obtida ( $276 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi na amostra B6 e a menor ( $27,7 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra B8.

O rubídio foi outro elemento encontrado no estojo B e que não havia sido encontrado no estojo A. Os níveis de concentração em geral foram baixos, porém foi observado em todas as amostras exceto a B6. A maior concentração obtida ( $152,2 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi na amostra B3 e a menor ( $81,2 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra B8. A legislação europeia não cita que o uso desse elemento é permitido ou proibido nos cosméticos.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos importados do estojo C são apresentados na Tabela 12. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 11 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras e batons do estojo C, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	C1 (azul)		C2 (vermelho)		C3 (verde)		Limites C	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	5267	225	6146	301	4317	303	80	267
Ca	1253	44	1964	71	1217	49	58	192
Ti	188	11	350	39	191	14	27	91
Mn	57,8	1,9	75,5	2,4	54,1	3,1	9,2	31
Fe	2563	148	3452	210	2016	160	8,1	27
Cu	92,4	6,6	-----	-----	14,3	2,0	4,8	16
Zn	32,4	3,2	46,1	7,8	64	11	4,6	15
Rb	98,3	3,7	125,9	5,2	89,7	6,7	17	58
Elemento	C4 (rosa claro)		C5 (amarelo)		C6 (rosa claro)		Limites C	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	4047	188	5180	260	4656	205	80	267
Ca	905	29	1431	60	1729	57	58	192
Ti	173	11	200	13	197	11	27	91
Mn	47,1	1,4	57,3	3,5	57,3	2,3	9,2	31
Fe	1800	115	2397	144	2308	135	8,1	27
Cu	-----	-----	-----	-----	-----	-----	4,8	16
Zn	33,7	9,4	148	27	62	16	4,6	15
Rb	68,1	3,5	88,8	4,3	79,5	2,9	17	58

Elemento	C7 (vermelho)		C8 (pink)		Limites C	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/cm}^2$	$\mu\text{g/cm}^2$
K	-----	-----	-----	-----	47	158
Ca	66,3	7,8	-----	-----	34	113
Ti	53	16	1846	286	17	56
Mn	4,0	1,2	2,2	0,5	5,7	19
Fe	-----	-----	-----	-----	4,8	16
Cu	-----	-----	-----	-----	2,5	8,3
Zn	27,7	4,0	43,1	2,7	2,4	8,1
Br	-----	-----	77	12	9,1	30
Rb	329	64	-----	-----	9,1	30

O estojo C se difere dos outros por ter, junto com as sombras, duas amostras de batom, que foram nomeadas como C7 e C8. Uma análise de comparação dos elementos encontrados nessas amostras foi feita com as demais amostras de batons (St1, St2, St3 e St4).

A concentração do potássio variou em todas as amostras de sombras e não foi encontrado nas amostras de batons. A maior concentração (6146  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra C2 e a menor (4047  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra C4.

O cálcio foi quantificado em todas as sombras, porém nas amostras de batons foi encontrado apenas na amostra C7 e seu nível ficou abaixo do limite de quantificação. Nas amostras de sombras a maior concentração de cálcio (1964  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra C2 e a menor (905  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra C4.

O titânio foi quantificado em todas as amostras do estojo, tanto em sombras quanto em batons. Nas sombras maior concentração (350  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra C2 e a menor (173  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra C4. Nos batons a maior concentração 1846  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , bem expressiva, foi obtida para o batom C8, enquanto que na amostra C7 foi obtida uma concentração de 53  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , que está abaixo do limite de quantificação (56  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ).

O manganês não foi encontrado nas amostras de batons, mas foi quantificado em todas as amostras de sombras. A maior concentração (75,5  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra C2 e a menor (47,1  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra C4.

O ferro foi outro elemento que foi quantificado nas amostras de sombras, mas não teve sua presença confirmada nas amostras de batons. A maior concentração de ferro (3452  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra de C2, e a menor concentração (1800  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra C4.

O elemento cobre foi quantificado apenas nas amostras de sombras C1 e C3 de coloração azul e verde respectivamente, e assim como apresentado anteriormente, o elemento cobre é responsável como pigmento azul, verde e marrom. A concentração foi de 92  $\mu\text{g/g.cm}^2$  na amostra C1 e de 14,3  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , valor que está abaixo do limite de quantificação, na amostra C3.

O zinco foi encontrado em todas as amostras e sua concentração oscilou pouco nas diferentes amostras. A maior concentração de zinco (148  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra C5, e a menor (32,4  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra C1.

O rubídio teve sua presença confirmada em todas as amostras com exceção do batom C8. Nas amostras de sombras a maior concentração (125,9  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra C2, e a menor (68,1  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra C4. Já no batom C7 sua concentração foi de 329  $\mu\text{g/g.cm}^2$ .

O elemento bromo foi encontrado e quantificado apenas na amostra de batom C8. Esse elemento é tóxico se estiver isolado, mas, dependendo da ligação molecular sua toxicidade é anulada. Com base na legislação, o bromo é citado com 6 diferentes funções nos cosméticos, entre elas, como pigmento (verde,

azul e laranja), antimicrobiano e mascarante (EUROPEAN C, 2013). A concentração obtida no batom C8 foi de 77  $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ .

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos importados do estojos D são apresentados na Tabela 13. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 12 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojos D, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	D1 (amarelo claro)		D2 (verde escuro)		D3 (rosa)		Limites D	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
K	2310	104	1867	103	1770	73	76	253
Ca	1602	52	1682	56	364	17	55	182
Ti	2467	132	1404	87	2355	126	26	86
Cr	631	36	14386	774	58,4	3,9	13	43
Mn	58,9	7,5	278	19	53,2	1,8	8,7	29
Fe	2155	121	1862	98	1448	153	7,7	26
Zn	264	34	188	34	41,5	3,3	4,4	15
Br	-----	-----	-----	-----	191	17	10	32
Rb	53,9	2,4	-----	-----	37,1	5,1	16	55
Elemento	D4 (roxo)		D5 (azul)		D6 (vinho)		Limites D	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
K	1748	113	2789	127	2419	237	76	253
Ca	1401	46	1620	63	1515	151	55	182
Ti	2243	151	2725	163	2036	204	26	86
Cr	83,7	6,0	-----	-----	101,9	8,9	13	43
Mn	4607	123	51,6	1,2	4388	380	8,7	29
Fe	1201	71	1862	103	1832	209	7,7	26
Zn	82	11	232	35	510	91	4,4	15
Rb	-----	-----	65,7	3,3	49,6	8,5	16	55

Elemento	D7 (amarelo)		D8 (azul escuro)		Limites D	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
K	3272	132	2213	120	76	253
Ca	1827	59	1097	38	55	182
Ti	3449	187	1785	113	26	86
Cr	755	42	24,3	2,5	13	43
Mn	73,1	2,0	79,0	2,0	8,7	29
Fe	2829	152	3432	188	7,7	26
Zn	245	33	176	34	4,4	15
Rb	84,4	7,9	57,5	3,5	16	55

O potássio, quantificado em todas as amostras nesse estojo, teve sua maior concentração (3272  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) observada na amostra D7, e a menor concentração (1748  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra D4.

O cálcio teve sua maior concentração (1827  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra D7, e teve uma redução expressiva na amostra D3, a qual resultou numa concentração de 364  $\mu\text{g/g.cm}^2$ .

O elemento cromo, comparado a todos os estojos de cosméticos importados, foi encontrado apenas no estojo D. A função desse elemento, segundo a legislação, é de atuar como pigmento. Sendo que das 4 vezes em que é citado como ingrediente em cosméticos, 3 delas dizem respeito a atuar como pigmento para cabelo, e apenas uma indica que é aplicado como pigmento de cor vermelha para cosméticos (EUROPEAN C, 2013). A maior concentração obtida foi de 14386  $\mu\text{g/g.cm}^2$  na amostra D2, sendo essa então, a maior concentração do estojo todo se comparado com os elementos presentes no estojo. A menor concentração de cromo foi obtida para a amostra D8, sendo essa 24,3  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , permanecendo assim abaixo do limite de quantificação.

Quanto ao manganês, sua maior concentração (4607  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida para a amostra D4, que por sua vez, tem a cor violeta, justamente a coloração proporcionada pelo manganês. A menor concentração (51,6  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra D5.

O ferro foi quantificado em todas as amostras, e a maior concentração (3432  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra D8, enquanto a menor (1201  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra D4.

O elemento zinco teve sua concentração bastante alterada de acordo com as amostras. A maior concentração (510  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi verificada na amostra D6, quanto que a menor (41,5  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra D3.

O elemento bromo foi identificado e quantificado apenas na amostra D3. Sua concentração foi de 191  $\mu\text{g/g.cm}^2$ . A coloração desse cosmético é semelhante à coloração do batom C8 do estojo anterior, a qual foi a única amostra que teve o elemento bromo como constituinte.

O rubídio não foi encontrado apenas nas amostras D2 e D4. Nas demais amostras foi identificado e quantificado. A maior concentração (84,4  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi calculada na amostra D7 e a menor (37,1  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra D3.

### 5.3.2 Cosméticos Nacionais

A seguir são apresentados os resultados obtidos para os cosméticos nacionais. Devido as concentrações apresentarem uma enorme variação em seus valores, inclusive entre amostras do mesmo estojo, foi necessário calcular LOD e LOQ para cada sombra.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos nacionais do estojo F são apresentados na Tabela 14. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 13 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo F, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	F1 (dourado)		Limites F1		F2 (verde claro)		Limites F2	
	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>
Cl	600	122	1485	4951	656	66	948	3159
K	6510	350	668	2225	1818	94	342	1141
Ca	129	17	435	1451	111	16	231	770
Ti	16213	1035	225	748	23715	1266	123	409
Mn	32,8	3,0	77	256	21,4	2,5	46	154
Fe	2977	181	61	204	2091	113	37	123
Zn	2274	79	34	114	1902	50	21	71
Elemento	F3 (roxo)		Limites F3		F4 (creme)		Limites F4	
	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>
Cl	638	93	1417	4722	387	90	962	3208
K	4130	302	501	1672	3650	165	341	1136
Ca	140	24	327	1090	118	29	224	745
Ti	31497	2530	184	614	17822	957	128	427
Mn	15,7	3,7	73	245	-----	-----	53	176
Fe	1858	134	59	196	704	38	43	144
Zn	3455	126	33	109	2747	88	25	83

O potássio, sempre presente nos cosméticos devido sua ampla aplicabilidade, fez-se presente em todas as amostras de cosméticos nacionais. A maior concentração (6510 μg/g.cm<sup>2</sup>) foi verificada na amostra F1 e a menor (1818 μg/g.cm<sup>2</sup>) na amostra F2.

O titânio foi o elemento de maior concentração do estojo. A maior concentração obtida (31497 μg/g.cm<sup>2</sup>) foi para a amostra F3, e a menor (16213 μg/g.cm<sup>2</sup>) para a amostra F1.

O ferro foi verificado em todas as amostras do estojo. A maior concentração (2977  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra F1 e a menor (704  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra F4.

Para o zinco a maior concentração obtida (3455  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi na amostra F3 e a menor (1902  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra F2.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos nacionais do estojo L são apresentados na Tabela 15. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 14 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo L, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	L1 (roxo)		Limites L1		L2 (rosa claro)		Limites L2	
	Concentração $\mu\text{g/g.cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOD $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOQ $\mu\text{g/g.cm}^2$	Concentração $\mu\text{g/g.cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOD $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOQ $\mu\text{g/g.cm}^2$
Cl	257	56	956	3187	-----	-----	621	2070
K	3051	154	340	1133	979	63	221	737
Ca	84	14	220	734	85	14	146	485
Ti	19075	1110	124	412	9166	588	86	287
Mn	9,5	1,4	47	156	-----	-----	35	118
Fe	1006	57	37	124	487	31	28	94
Co	-----	-----	31	102	-----	-----	24	78
Zn	1779	45	21	71	2251	64	16	55
Elemento	L3 (branco)		Limites L3		L4 (marrom)		Limites L4	
	Concentração $\mu\text{g/g.cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOD $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOQ $\mu\text{g/g.cm}^2$	Concentração $\mu\text{g/g.cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOD $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOQ $\mu\text{g/g.cm}^2$
Cl	345	88	1258	4194	429	76	1375	4584
K	2586	232	444	1480	2090	94	552	1839
Ca	347	28	290	968	-----	-----	374	1246
Ti	11864	943	166	555	794	44	220	735
Mn	-----	-----	68	227	640	21	84	280
Fe	559	53	55	182	46896	2824	65	217
Co	-----	-----	46	154	1028	69	53	177
Zn	4314	210	33	110	1993	33	34	113

O potássio foi observado e quantificado em todas as amostras. A maior concentração (3051  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi verificada na amostra L1 e a menor (979  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) em L2.

O elemento cálcio foi observado somente na amostra L3 e que tem a cor branca. A concentração foi de 347  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , sendo esse valor inferior ao limite de quantificação para a amostra.

O titânio foi observado e quantificado em todas as amostras do estojo. Na amostra L4 observa-se uma queda brusca de concentração, ao passo em que a concentração de ferro aumenta consideravelmente. A coloração deste cosmético é um tom marrom escuro. A maior concentração de titânio (19075  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi observada na amostra L1 e a menor (794  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra L4.

O manganês foi verificado apenas na amostra L4 e com uma concentração de 640  $\mu\text{g/g.cm}^2$ .

O elemento ferro manteve baixos níveis de concentração e então na amostra L4 tem sua concentração elevada consideravelmente. A maior concentração foi de 46896  $\mu\text{g/g.cm}^2$  na amostra L4, e menor valor de concentração foi de 487  $\mu\text{g/g.cm}^2$  na amostra L2.

O elemento cobalto foi verificado apenas na amostra L4 com uma concentração de 1028  $\mu\text{g/g.cm}^2$ . Segundo a legislação europeia o cobalto tem funções como antitranspirante e condicionante de pele (quando a molécula de cobalto está ligada com moléculas de titânio)(EUROPEAN C, 2013).

O zinco alterou pouco a sua concentração de acordo com as sombras. A maior concentração (4314  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi observada na amostra L3, e a menor (1779  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra L1.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos nacionais do estojo TB são apresentados na Tabela 16. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 15 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo TB, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	TB1 (gelo)		Limites TB1		TB2 (caramelo)		Limites TB2	
	Concentração $\mu\text{g/g.cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOD $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOQ $\mu\text{g/g.cm}^2$	Concentração $\mu\text{g/g.cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOD $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOQ $\mu\text{g/g.cm}^2$
Cl	2954	172	2101	7003	1261	89	1342	4475
K	10173	749	709	2362	6348	368	479	1598
Ca	373	36	453	1509	-----	-----	315	1051
Sc	1732	83	348	1160	433	27	248	827
Ti	57153	3988	251	836	13973	844	182	607
Mn	51,8	4,9	101	337	156,8	5,8	75	248
Fe	3745	255	81	270	10490	670	59	198
Co	44,9	6,1	67	224	88,8	7,8	50	166
Cu	38,6	3,9	47	158	27,6	3,3	35	117
Zn	4210	151	46	152	3523	276	34	114
Elemento	TB3 (castanho)		Limites TB3		TB4 (marrom escuro)		Limites TB4	
	Concentração $\mu\text{g/g.cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOD $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOQ $\mu\text{g/g.cm}^2$	Concentração $\mu\text{g/g.cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOD $\mu\text{g/g.cm}^2$	LOQ $\mu\text{g/g.cm}^2$
Cl	1070	149	1647	5492	1798	118	1051	3503
K	2613	184	601	2005	2947	130	361	1203
Ca	-----	-----	404	1347	247	39	245	817
Sc	-----	-----	328	1093	479	39	202	675
Ti	215	30	250	833	11483	595	157	523
Mn	1052	21	115	384	549	10	74	248
Fe	81991	4438	95	317	42283	2187	60	201
Co	718	45	83	276	357	19	56	185
Ni	70,0	7,6	70	233	-----	-----	42	139
Cu	44,8	4,5	60	200	12,4	2,4	37	122
Zn	3475	74	57	189	1785	28	35	118

O elemento cloro foi identificado e quantificado nas amostras TB1, TB2 e TB4. Sua função de acordo com a legislação europeia é de desempenhar-se como emoliente (suavizar a pele) e condicionante de cabelo (EUROPEAN C, 2013). A maior concentração obtida foi de 2954  $\mu\text{g/g.cm}^2$  para a amostra TB1, e a menor concentração de 1261  $\mu\text{g/g.cm}^2$  para a amostra TB2. Essas concentrações são superiores aos limites de detecção, porém são inferiores aos limites de quantificação, não podendo dessa forma atribuir segurança aos valores obtidos.

O elemento potássio se fez presente em todas as amostras assim como o cloro. A maior concentração obtida (10173  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra TB1 e a menor (2613  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) para a amostra TB3.

O elemento cálcio foi encontrado apenas na amostra TB4 de cor marrom escuro. A concentração foi 247  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , valor acima do limite de detecção

e abaixo do limite de quantificação para a amostra, não podendo, dessa forma, atribuir segurança ao valor obtido.

Foi identificado e quantificado o elemento escândio, o que não aconteceu nas amostras de cosméticos importados. De acordo com a legislação o escândio não é citado como ingrediente para a indústria de cosméticos (EUROPEAN C, 2013). A maior concentração ( $1732 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra TB1 e a menor ( $433 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) para a amostra TB2, sendo essa concentração inferior ao limite de quantificação e não podendo atribuir segurança ao valor obtido.

O titânio foi identificado e quantificado nas amostras TB1, TB2 e TB4. A maior concentração ( $57153 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida para a amostra TB1, sendo esta a amostra mais clara do estojo; a de menor concentração ( $11483 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra TB4, que é de cor marrom escuro.

O elemento manganês manteve níveis relativamente baixos nesse estojo. A maior concentração ( $1052 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra TB3, enquanto a menor ( $156,8 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra TB2 (abaixo do limite de quantificação). A concentração de manganês nesse estojo mostrou-se maior nas sombras de cores mais escuras.

A concentração de ferro oscilou consideravelmente nas amostras, sendo que seu valor foi maior nas amostras de cor escuras. A maior concentração ( $81991 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida para a amostra TB3 e a menor concentração ( $3745 \mu\text{g/cm}^2$ ) para o TB1. Nesse caso demonstrou-se que quanto mais escura a pigmentação da amostra maior será a concentração de ferro.

O cobalto foi identificado e quantificado nas amostras TB2, TB3 e TB4; sua maior concentração ( $718 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi na amostra TB3, e a menor ( $88,8 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra TB1 (concentração abaixo do limite de quantificação).

O níquel foi encontrado e quantificado somente na amostra TB3 (castanho). A concentração foi de  $70,0 \mu\text{g/g.cm}^2$ , valor acima do limite de detecção se considerarmos o desvio da medida. Segundo a legislação o níquel é adicionado como ingrediente em cosméticos com a função de umectante (mantém e retém umidade)(EUROPEAN C, 2013).

O zinco foi encontrado em todas as amostras; sua maior concentração ( $4210 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra TB1, a qual tem cor escura, enquanto a menor concentração ( $1785 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrada na amostra TB4, que tem cor clara.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos nacionais do estojo O são apresentados na Tabela 17. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 16 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo O, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	O1 (cinza)		Limites O1		O2 (branco)		Limites O2	
	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>
K	2616	319	399	1331	1781	81	379	1262
Sc	-----	-----	159	529	229	12	167	555
Ti	11500	1580	104	347	12504	763	110	365
Mn	59,8	7	40	132	14,2	1,6	38	126
Fe	3550	537	33	111	502	27	30	101
Co	44	10	24	81	23,9	1,9	25	84
Cu	-----	-----	21	71	20,9	1,8	19	63
Zn	1965	175	22	72	1996	139	19	63
Elemento	O3 (azul jeans)		Limites O3		O4 (preto)		Limites O4	
	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>
Cl	973	134	2006	6686	-----	-----	1399	4663
K	1925	143	774	2581	-----	-----	533	1776
Sc	-----	-----	395	1317	122	28	280	934
Ti	23402	1594	285	948	-----	-----	212	706
Mn	818	54	114	381	1272	69	109	362
Fe	51849	4261	92	307	98740	8134	99	331
Co	428	49	77	256	1351	164	90	300
Ni	-----	-----	53	178	180	24	67	222
Cu	-----	-----	52	172	87	10	65	215
Zn	3203	188	52	172	2563	151	66	218

O potássio esteve presente em todas as amostras com exceção da amostra O4. A maior concentração (2616 μg/g.cm<sup>2</sup>) foi para a amostra O1 e a menor (1781 μg/g.cm<sup>2</sup>) para a amostra O2.

O elemento escândio esteve presente apenas na amostra O2 de cor branca. A concentração calculadas foi de 229 μg/g.cm<sup>2</sup> valor abaixo do limite de quantificação.

O titânio foi encontrado nas amostras O1, O2 e O3. A maior concentração ( $23402 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra O3 e a menor ( $11500 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) para a amostra O1.

O elemento manganês, para este estojo, apresentou uma baixa concentração. A maior concentração ( $1272 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra O4, enquanto a menor ( $59,8 \mu\text{g/g.cm}^2$ , valor abaixo do limite de quantificação) foi obtida para a amostra O1.

O ferro teve sua concentração extremamente variada nesse estojo. Na amostra O2 (cor branca) teve o menor valor de concentração ( $502 \mu\text{g/g.cm}^2$ ), e na amostra O4 (cor preta) teve um aumento significativo na concentração ( $98740 \mu\text{g/g.cm}^2$ ). Outra amostra que mostrou uma concentração elevada de ferro foi a amostra O3, que tem uma cor azul metálico.

Para o cobalto a maior concentração obtida ( $1351 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra O4, enquanto que a menor ( $23,9 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi para a amostra O2. O valor de menor concentração encontra-se acima do limite de detecção se considerado o desvio da medida.

O níquel foi encontrado apenas na amostra O4. A concentração foi de  $180 \mu\text{g/g.cm}^2$  e está abaixo do limite de quantificação. Segundo a legislação o níquel é adicionado como ingrediente em cosméticos com a função de umectante (mantém e retém umidade)(EUROPEAN C, 2013).

O cobre foi identificado e quantificado nas amostras O2 e O4. As concentrações foram de  $20,9 \mu\text{g/g.cm}^2$  e  $87 \mu\text{g/g.cm}^2$  respectivamente. Ambas as concentrações encontram-se acima do limite de detecção, porém abaixo do limite de quantificação, não podendo atribuir segurança aos valores obtidos.

Para o zinco, a maior concentração ( $3203 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida para a amostra O3, e a menor concentração ( $1965 \mu\text{g/g.cm}^2$ ) para a amostra O1.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para os cosméticos nacionais do estojo J são apresentados na Tabela 18. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 17 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de sombras do estojo J, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	J1 (bege)		Limites J1		J2 (caqui escuro)		Limites J2	
	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>	Concentração μg/g.cm <sup>2</sup>	σ μg/g.cm <sup>2</sup>	LOD μg/g.cm <sup>2</sup>	LOQ μg/g.cm <sup>2</sup>
Cl	-----	-----	2232	7439	2836	215	2335	7782
K	5974	283	697	2322	5175	295	828	2760
Ca	-----	-----	452	1506	501	91	561	1870
Sc	-----	-----	323	1077	1375	89	461	1538
Ti	17675	1011	228	759	31698	1916	357	1191
Mn	125,1	6,0	77	258	1998	38	182	607
Fe	7914	438	61	202	140841	7667	155	518
Co	-----	-----	51	171	2055	118	138	461
Ni	-----	-----	42	140	177	10	120	400
Cu	-----	-----	37	123	62,9	5,8	106	352
Zn	3349	80	35	118	3445	85	101	337

O cloro assim como cálcio, escândio, cobalto e níquel, apenas foram identificados e quantificados na amostra J2 (de cor mais escura).

O potássio, assim como o zinco, não sofreu uma variação significativa em sua concentração. A maior concentração de potássio foi obtida para a amostra J1, enquanto para o zinco foi na amostra J2.

Os demais elementos (titânio, manganês e ferro) tiveram um grande aumento em suas concentrações na amostra J2. Em particular, o Ferro, aumentou sua concentração em mais de 17 vezes.

As concentrações obtidas para os elementos Cl, Ca, Sc, Mn (na amostra J1) e Ni tiveram seus valores abaixo do limite de quantificação.

### 5.3.3 Batons e Brilhos Labiais

Os resultados a seguir referem-se às amostras de batons e brilhos labiais. A amostra St1 é de marca importada, St2 e St3 são de mesma marca e de origem nacional e St4 é da mesma marca dos cosméticos nacionais assim como Gl1 e Gl3.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para as amostras de batons são apresentados na Tabela 19. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 18 –** Concentrações e respectivos desvios obtidos para as amostras de batons, assim como suas cores e limites LOD e LOQ.

Elemento	St1 (vermelho)		St2 (pink)		Limites St	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	549	63	-----	-----	47,2	157,3
Ti	965	100	8952	534	16,8	56,0
Mn	34,5	3,1	18,7	2,4	5,7	19,0
Fe	2385	267	1686	93	4,8	16,1
Elemento	St3 (vinho)		St4 (marrom)		Limites St	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	1397	85	147	30	47,2	157,3
Ti	4552	325	3251	281	16,8	56,0
Mn	44,0	2,7	22,5	1,6	5,7	19,0
Fe	3392	242	1738	136	4,8	16,1

A amostra de batom St1 é de uma marca importada e em sua embalagem está exposta a imagem de uma personagem conhecida pelo público infantil. Claramente é visível que o consumo é destinado para crianças.

As demais amostras de batons são nacionais. A amostra St4 é da mesma marca que as amostras nacionais de sombras utilizadas nesse trabalho.

As amostras St2 e St3 são da mesma marca, diferenciando-se apenas a coloração. Na base da embalagem é informado que os batons têm fator de proteção solar (FPS) 8. Como pode ser verificada na tabela, as concentrações de titânio estão bem diferentes. O titânio na amostra St2 é de 8952  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , enquanto a amostra St3 tem 4552  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , no que resulta em uma diferença na ordem de 2 vezes. Deste modo, os batons devem apresentar diferentes fatores de proteção química contra os raios UV, uma vez que o FPS para ambos são os mesmos.

A maior concentração de potássio (1397  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra St3, e a menor (147  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra St4.

O titânio teve seu maior valor na amostra St2, enquanto o menor (965  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi encontrado na amostra St1.

Para o manganês, a maior concentração (44,0  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) foi obtida na amostra St3, e a menor (18,7  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) para a amostra St2.

Por último, o ferro teve a maior concentração (3392  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) na amostra St3, e a menor (1686  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ) para a amostra St2.

Os valores obtidos para a concentração, desvio, limite de detecção e limite de quantificação, para as amostras de brilhos labiais são apresentados na Tabela 20. A cor respectiva a cada amostra está descrita entre parênteses.

**Tabela 19 –** Concentrações e desvios obtidos para as amostras de brilhos labiais, assim como suas cores e limites LOD e LOQ

Elemento	GI1 (rosa claro)		GI3 (marrom)		Limites GI	
	Concentração	$\sigma$	Concentração	$\sigma$	LOD	LOQ
	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$	$\mu\text{g/g.cm}^2$
K	74,1	9,2	631	61	18	59
Ca	301	11	-----	-----	13	42
Ti	144,2	8,5	3146	352	6,2	20,8
Mn	-----	-----	14,0	1,5	2,1	7,1
Fe	3,93	0,66	1155	129	1,8	6,1
Zn	285,9	9,0	-----	-----	1,0	3,2
Br	15,85	0,32	53,1	4,3	2,1	6,9

Para os brilhos labiais, foi identificado um número maior de elementos do que comparado aos batons. Em suas embalagens fica evidente que o consumo é direcionado para o público infante-juvenil.

O elemento potássio teve uma diferença expressiva entre as concentrações obtidas nas amostras de brilhos labiais. GI3 teve um aumento de quase 9 vezes.

Para ao cálcio, foi apenas identificado e quantificado na amostra GI1. Seu valor foi de 301  $\mu\text{g/g.cm}^2$ .

O titânio em GI3 teve um aumento de mais de 20 vezes se comparando com a concentração encontrada em GI1.

O manganês foi apenas identificado e quantificado na amostra GI3. Sua concentração foi de 14,0  $\mu\text{g/g.cm}^2$ .

O elemento ferro foi encontrado em ambas as amostras e apresentam uma grande diferença entre seus valores. O ferro encontrado em GI1 foi de 3,93  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , que está abaixo do limite de quantificação, enquanto na amostra GI3 foi obtido uma concentração de 1155  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , resultando uma diferença de quase 300 vezes. Vale ressaltar que o titânio é usado como pigmento branco e é usado também na formulação de protetores solares (LONNI, 2008; MELQUIADES, 2008). Segundo informações dos fabricantes a amostra GI1 é indicada e vendida para os adolescentes enquanto a amostra GI3 faz parte de uma linha infantil. Com

isso, supõe-se que a existência do titânio em alta quantidade pode indicar a presença de um fator de proteção solar, tanto nos brilhos labiais quanto nos batons.

O elemento zinco foi apenas quantificado na amostra G1, sua concentração foi de 285,9  $\mu\text{g/g.cm}^2$ .

O elemento bromo foi o único a não sofrer variações bruscas em suas concentrações nas amostras. A concentração em G1 foi de 15,85  $\mu\text{g/g.cm}^2$ , e em G13 foi de 53,1  $\mu\text{g/g.cm}^2$ .

A partir dos dados obtidos, observa-se que as matrizes são constituídas basicamente pelos mesmos elementos, com exceção para os elementos: cloro, cobre, cobalto e rubídio para as sombras; cálcio, manganês e zinco para os brilhos labiais e potássio e cálcio para os batons.

Na amostra A3 foi verificado que os elementos K, Ca, Ti e Fe, tiveram suas maiores concentrações do estojo. Na amostra A4 os elementos K, Ti e Mn tiveram suas menores concentrações.

Na amostra B2 foi registrada a maior concentração para o K, Ti, Mn e Fe do estojo. Na amostra B6 foram registradas as menores concentrações para o K, Ti, Mn e Fe, e a maior concentração para o elemento Zn.

Na amostra C2 foi verificada a maior concentração dos elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe e Rb. Já na amostra C4 ocorre o contrário, foi constatada a menor concentração para os mesmos elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe e Rb.

O estojo D foi o mais regular. Mesmo assim, na amostra D7 os elementos K, Ca, Ti e Rb, tiveram suas maiores concentrações. Na amostra D3 os elementos Ca, Zn e Rb tiveram suas menores concentrações.

Nos estojos de cosméticos nacionais, os elementos inorgânicos não seguiram o mesmo comportamento de aumento e redução de um mesmo grupo, como visto nos cosméticos importados.

O rubídio foi encontrado e quantificado nos estojos B, C e D; enquanto o escândio foi encontrado e quantificado nos estojos Tb, O e J. Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), esse elemento não é mencionado como componente, segundo o INCI (International Nomenclature Cosmetic Ingredient).

O elemento bromo, encontrado e quantificado nas amostras de brilho labial, pode ser nocivo dependendo da sua forma molecular, uma vez que isoladamente é tóxico.

Segundo a Resolução RDC Nº 48 de 16 de março de 2006 que aprova o Regulamento Técnico sobre Lista de Substâncias que não podem ser utilizadas em Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, os elementos: cloro elementar, bromo elementar, cromo, ácido crômico e seus sais são substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes (RDC Nº48,2006).

#### 5.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS ELO PXRF

Com os resultados obtidos pelo PXRF foi feita a Tabela 21 que apresenta as concentrações máximas e mínimas obtidas para as amostras de sombras importadas e nacionais, batons e brilhos labiais. Junto com as concentrações está informado o respectivo desvio para o dado valor.

**Tabela 20** – Tabela de concentrações máximas e mínimas obtidas para cada tipo de cosmético

Elemento	Sombras Importadas		Sombras Nacionais		Batons		Brilhos labiais	
	Concentração ( $\mu\text{g/g.cm}^2$ )		Concentração ( $\mu\text{g/g.cm}^2$ )		Concentração ( $\mu\text{g/g.cm}^2$ )		Concentração ( $\mu\text{g/g.cm}^2$ )	
	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
Cl	-----	-----	1261 $\pm$ 89	2954 $\pm$ 172	-----	-----	-----	-----
K	637 $\pm$ 26	8168 $\pm$ 347	979 $\pm$ 63	10173 $\pm$ 749	147 $\pm$ 30	1397 $\pm$ 85	74,1 $\pm$ 9,2	631 $\pm$ 61
Ca	131 $\pm$ 16	3043 $\pm$ 75	247 $\pm$ 39	501 $\pm$ 91	-----	66,3 $\pm$ 7,8	-----	301 $\pm$ 11
Sc	-----	-----	229 $\pm$ 12	1732 $\pm$ 83	-----	-----	-----	-----
Ti	85,7 $\pm$ 4,8	3449 $\pm$ 187	794 $\pm$ 44	57153 $\pm$ 3988	53 $\pm$ 16	8952 $\pm$ 534	144,2 $\pm$ 8,5	3146 $\pm$ 352
Cr	24,3 $\pm$ 2,5	14386 $\pm$ 774	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Mn	26,5 $\pm$ 0,7	6969 $\pm$ 256	59,8 $\pm$ 7,0	1998 $\pm$ 38	2,2 $\pm$ 0,5	44 $\pm$ 2,7	-----	14,0 $\pm$ 1,5
Fe	1063 $\pm$ 59	4092 $\pm$ 232	487 $\pm$ 31	140841 $\pm$ 7667	1686 $\pm$ 93	3392 $\pm$ 242	3,93 $\pm$ 0,66	1155 $\pm$ 129
Co	-----	-----	23,9 $\pm$ 1,9	2055 $\pm$ 118	-----	-----	-----	-----
Ni	-----	-----	70,0 $\pm$ 7,6	180 $\pm$ 24	-----	-----	-----	-----
Cu	14,3 $\pm$ 2,0	92,4 $\pm$ 6,6	20,9 $\pm$ 1,8	87 $\pm$ 10	-----	-----	-----	-----
Zn	27,7 $\pm$ 1,6	510 $\pm$ 91	1779 $\pm$ 45	4314 $\pm$ 210	-----	-----	-----	285,9 $\pm$ 9,0
Br	-----	191 $\pm$ 17	-----	-----	-----	-----	15,85 $\pm$ 0,32	53,1 $\pm$ 4,3
Rb	37,1 $\pm$ 5,1	152,2 $\pm$ 2,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Através da tabela é possível verificar as principais diferenças entre as amostras. O cloro, escândio, cobalto e níquel estiveram presentes somente nas amostras de sombras nacionais; o cromo e o rubídio foram encontrados apenas nas amostras de sombras importadas; e o bromo foi encontrado nas amostras de brilhos labiais e na amostra de sombra D3. As concentrações máximas obtidas para o titânio, ferro e zinco nos cosméticos nacionais são extremamente superiores às

concentrações máximas obtidas para as demais amostras, evidenciando que elementos inorgânicos cumprem uma maior parcela referente à pigmentação desses cosméticos.

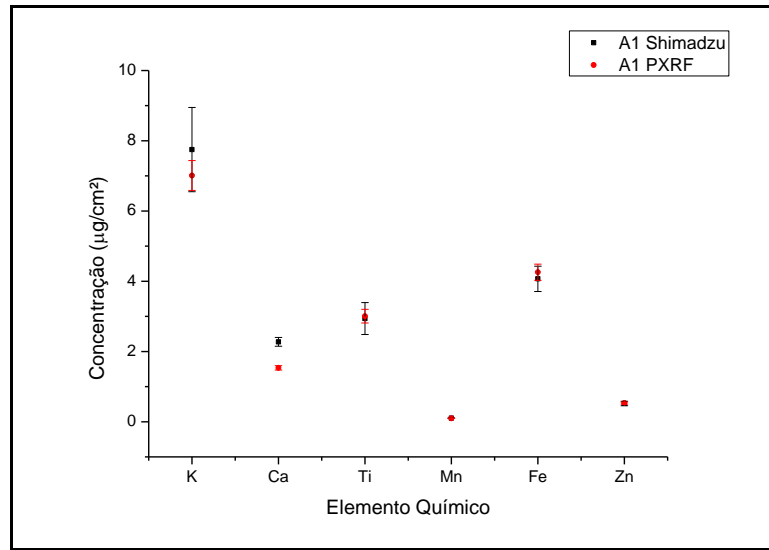
### 5.5 COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS SHIMADZU E PXRF

A comparação dos resultados teve como objetivo verificar a qualidade de medida feita pelo sistema portátil. A tabela a seguir mostra os resultados obtidos pelo sistema comercial de bancada (Shimadzu EDX-700HS) e o sistema portátil do Laboratório de Física Nuclear Aplicada de Londrina. As concentrações assim como os desvios estão com seus valores mostrados em  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  (densidade superficial), que é a unidade em que o sistema Shimadzu informa. Com os resultados da tabela foram feitos gráficos para melhor visualizar a concordância entre os resultados obtidos. As barras de erro correspondem a 1 desvio. Foram comparados resultados de 16 amostras de sombras e uma amostra de batom.

A Tabela 22 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada A1. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para A1 é apresentado na Figura 44.

**Tabela 21** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra A1

A1				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Concentração $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\sigma$ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
K	7,75	1,20	7,01	0,43
Ca	2,28	0,13	1,54	0,06
Ti	2,94	0,45	3,01	0,19
Mn	0,10	0,01	0,098	0,004
Fe	4,07	0,36	4,26	0,23
Zn	0,52	0,06	0,53	0,03

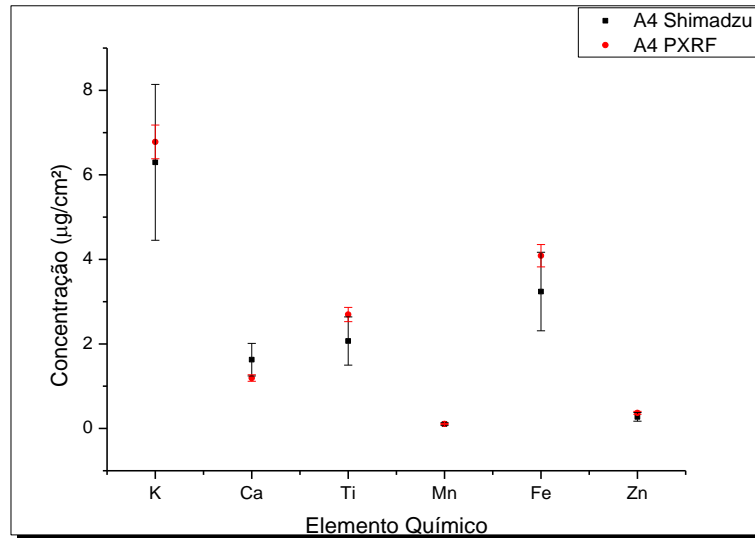
**Figura 44** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra A1

Os resultados obtidos para o cálcio tiveram valores diferentes entre os dois sistemas. No entanto para os demais elementos (K, Ti, Mn, Fe e Zn) estão muito próximos ou dentro dos desvios.

A Tabela 23 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada A4. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para A4 é apresentado na Figura 45.

**Tabela 22** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra A4

A4				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	6,30	1,84	6,78	0,40
Ca	1,63	0,39	1,19	0,08
Ti	2,07	0,57	2,70	0,17
Mn	0,11	0,03	0,11	0,01
Fe	3,24	0,93	4,09	0,26
Zn	0,27	0,10	0,37	0,04

**Figura 45** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra A4

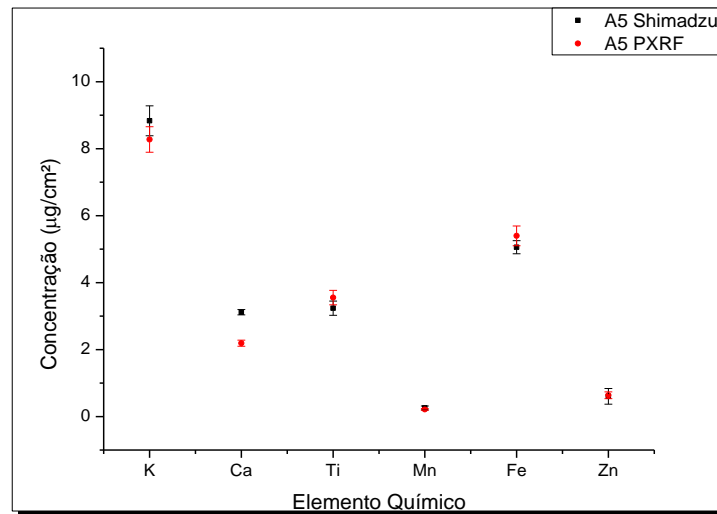
Para a amostra A4 todos os elementos analisados tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 24 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada A5. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para A5 é apresentado na Figura 46.

**Tabela 23** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra A5

A5				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	8,83	0,45	8,28	0,38
Ca	3,12	0,08	2,19	0,09
Ti	3,24	0,21	3,55	0,22
Mn	0,26	0,06	0,21	0,02
Fe	5,06	0,20	5,40	0,30
Zn	0,60	0,23	0,64	0,10

**Figura 46** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra A5.

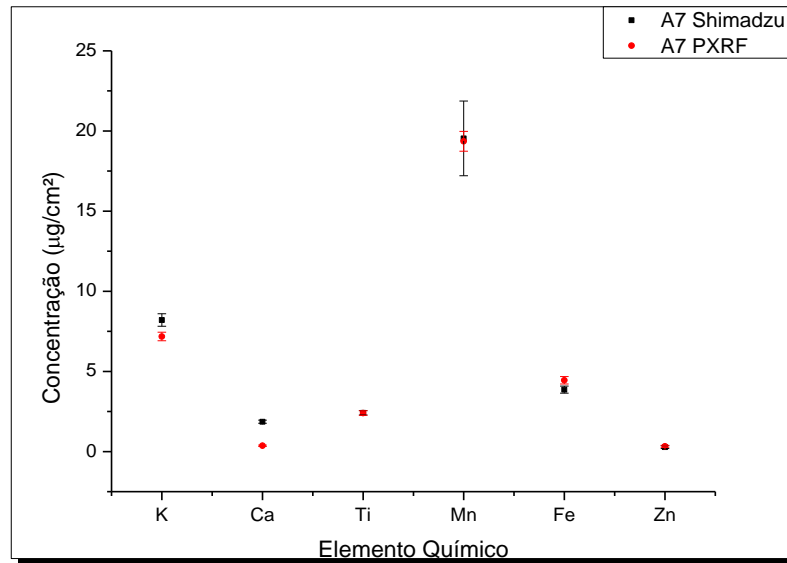


Para a amostra A5 somente o elemento cálcio teve resultados diferentes. Todos os demais elementos analisados (K, Ti, Mn, Fe e Zn) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 25 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada A7. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para A7 é apresentado na Figura 47.

**Tabela 24** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra A7

Elemento	A7			
	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	8,21	0,39	7,18	0,27
Ca	1,86	0,10	0,36	0,04
Ti	2,42	0,13	2,40	0,14
Mn	19,54	2,33	19,36	0,62
Fe	3,86	0,22	4,45	0,23
Zn	0,28	0,09	0,33	0,06

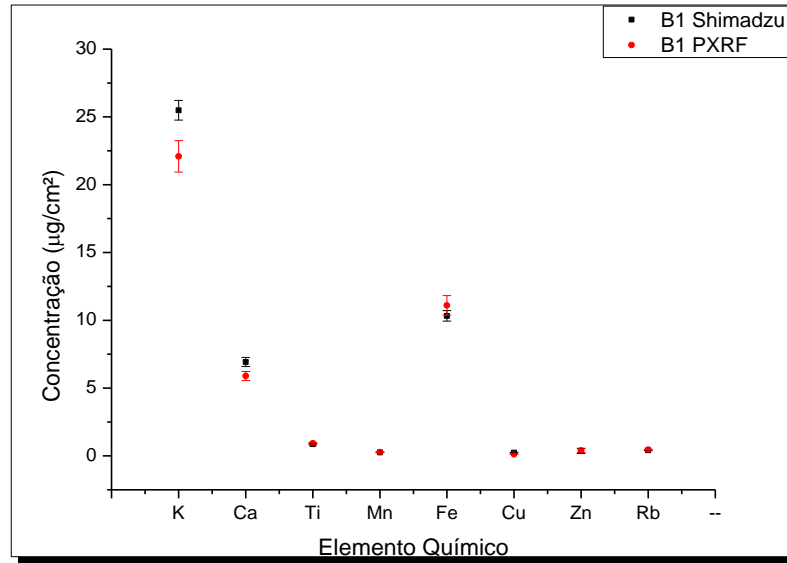
**Figura 47** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra A7

Para a amostra A7 os elementos cálcio, potássio e ferro, tiveram resultados diferentes entre os dois equipamentos. Todos os demais elementos analisados (Ti, Mn e Zn) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 26 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada B1. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para B1 é apresentado na Figura 48.

**Tabela 25** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra B1

Elemento	B1			
	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	25,49	0,72	22,09	1,16
Ca	6,92	0,34	5,89	0,33
Ti	0,86	0,05	0,94	0,07
Mn	0,26	0,02	0,27	0,01
Fe	10,33	0,39	11,10	0,72
Cu	0,24	0,02	0,12	0,01
Zn	0,37	0,18	0,39	0,14
Rb	0,41	0,03	0,46	0,03

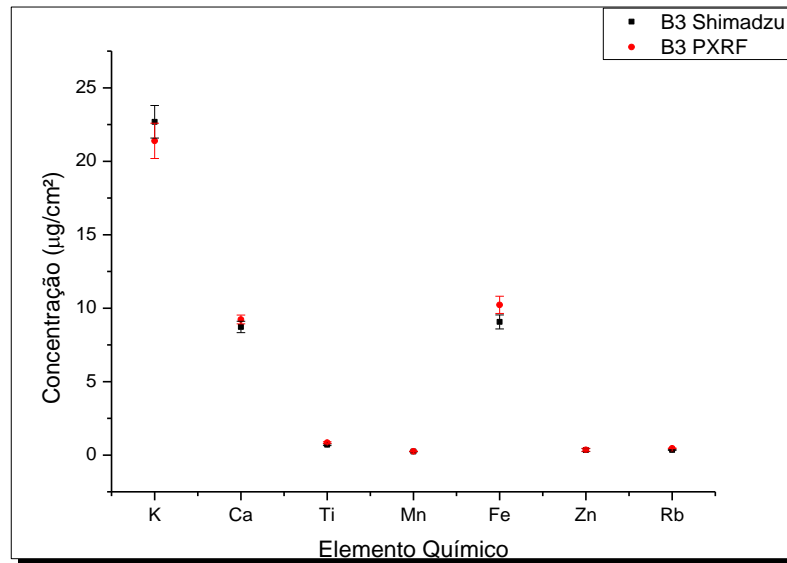
**Figura 48** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra B1

Para a amostra B1 os elementos cálcio e potássio, tiveram resultados divergentes entre os dois equipamentos. Os demais elementos analisados (Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Rb) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios. A concentração do manganês, assim como a do rubídio, foi obtida pelo PXRF e foi calculada através da sensibilidade obtida pelo ajuste da MicroMatter.

A Tabela 27 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada B3. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para B3 é apresentado na Figura 49.

**Tabela 26** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra B3

B3				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	22,69	1,11	21,39	1,20
Ca	8,72	0,39	9,23	0,30
Ti	0,71	0,06	0,85	0,06
Mn	0,24	0,01	0,26	0,01
Fe	9,07	0,48	10,23	0,58
Zn	0,34	0,10	0,36	0,10
Rb	0,35	0,02	0,46	0,02

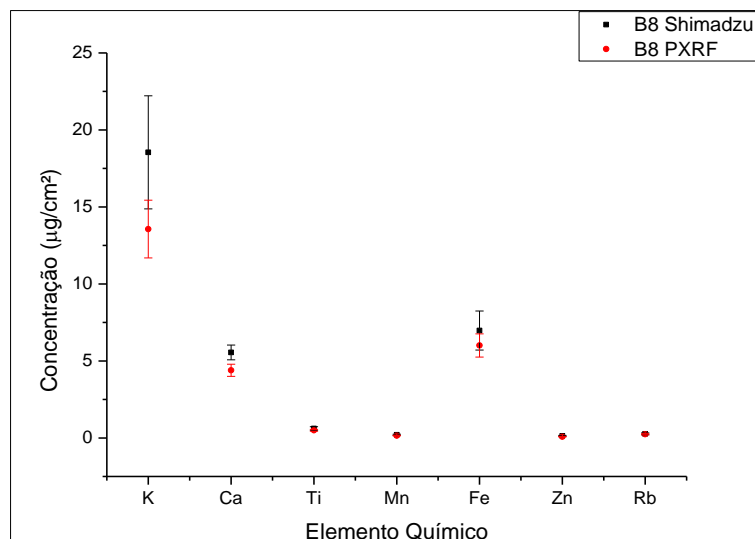
**Figura 49** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra B3

Para a amostra B3 os elementos titânio, ferro e rubídio, tiveram resultados diferentes entre os dois equipamentos. Os demais elementos analisados (K, Ca, Mn e Zn) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 28 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada B8. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para B8 é apresentado na Figura 50.

**Tabela 27** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra B8.

Elemento	B8			
	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	18,55	3,67	13,56	1,87
Ca	5,56	0,48	4,40	0,39
Ti	0,62	0,12	0,50	0,06
Mn	0,21	0,04	0,15	0,02
Fe	6,97	1,27	6,01	0,75
Zn	0,14	0,03	0,08	0,02
Rb	0,27	0,06	0,24	0,03

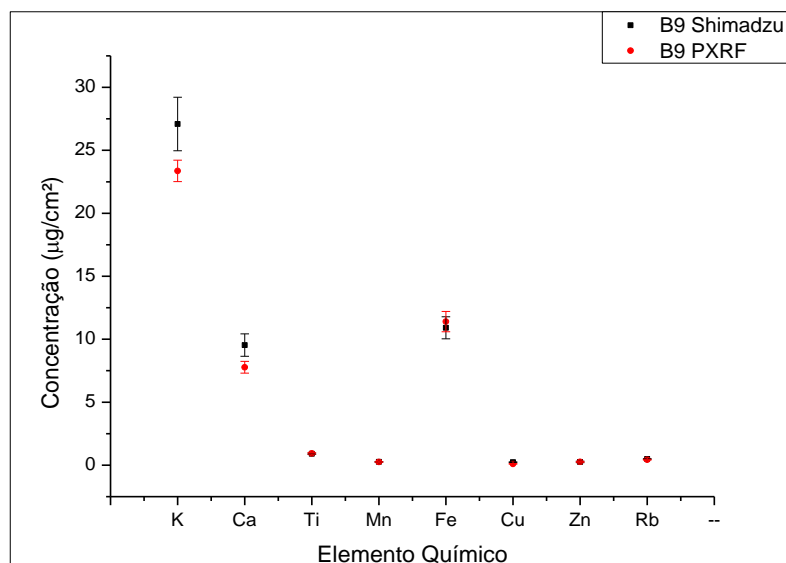
**Figura 50** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra B8

Para a amostra B8 os elementos cálcio e zinco, tiveram resultados divergentes entre os dois equipamentos. Os demais elementos analisados (K, Ti, Mn, Fe e Rb) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 29 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada B9. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para B9 é apresentado na Figura 51.

**Tabela 28** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra B9

B9				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	27,09	2,12	23,37	0,85
Ca	9,53	0,89	7,77	0,47
Ti	0,90	0,05	0,94	0,06
Mn	0,26	0,01	0,26	0,01
Fe	10,91	0,87	11,40	0,80
Cu	0,24	0,03	0,10	0,01
Zn	0,26	0,06	0,27	0,04
Rb	0,49	0,03	0,44	0,03

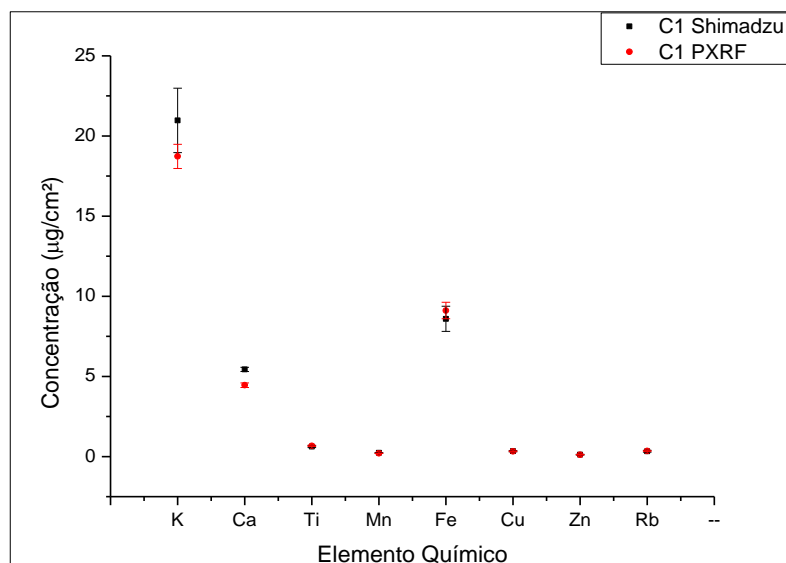
**Figura 51** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra B9

Para a amostra B9 os elementos potássio, cálcio e cobre, tiveram resultados diferentes entre os dois equipamentos. Os demais elementos analisados (Ti, Mn, Fe, Zn e Rb) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 30 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada C1. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para C1 é apresentado na Figura 52.

**Tabela 29** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra C1

Elemento	C1			
	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	20,97	2,01	18,73	0,76
Ca	5,44	0,13	4,45	0,14
Ti	0,62	0,06	0,67	0,04
Mn	0,23	0,01	0,21	0,01
Fe	8,59	0,78	9,11	0,51
Cu	0,34	0,04	0,33	0,02
Zn	0,12	0,02	0,12	0,01
Rb	0,33	0,06	0,35	0,01

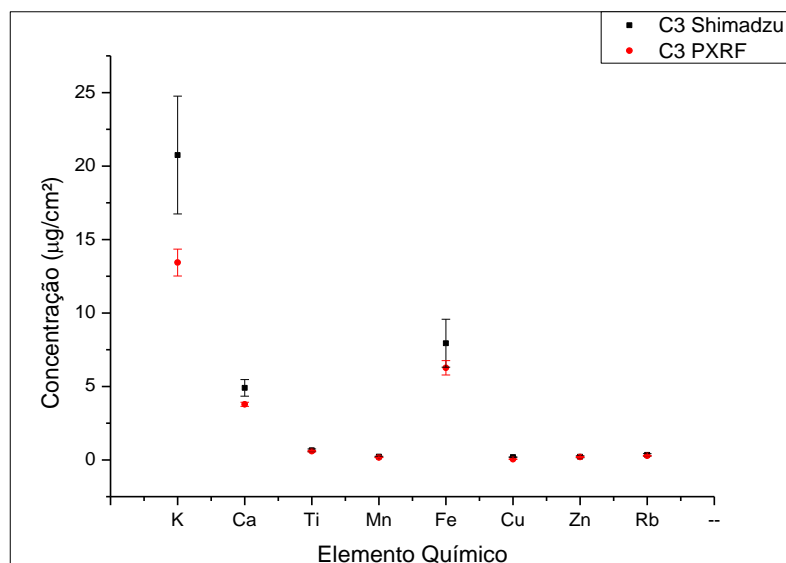
**Figura 52** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra C1

Para a amostra C1 somente o elemento cálcio ficou com diferentes concentrações entre os dois equipamentos. Os demais elementos analisados (K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Rb) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 31 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada C3. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para C3 é apresentado na Figura 53.

**Tabela 30** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra C3

Elemento	C3			
	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	20,75	4,01	13,43	0,92
Ca	4,91	0,56	3,78	0,14
Ti	0,66	0,09	0,59	0,04
Mn	0,22	0,02	0,17	0,01
Fe	7,94	1,63	6,27	0,49
Cu	0,19	0,01	0,04	0,01
Zn	0,21	0,07	0,20	0,03
Rb	0,34	0,08	0,28	0,02

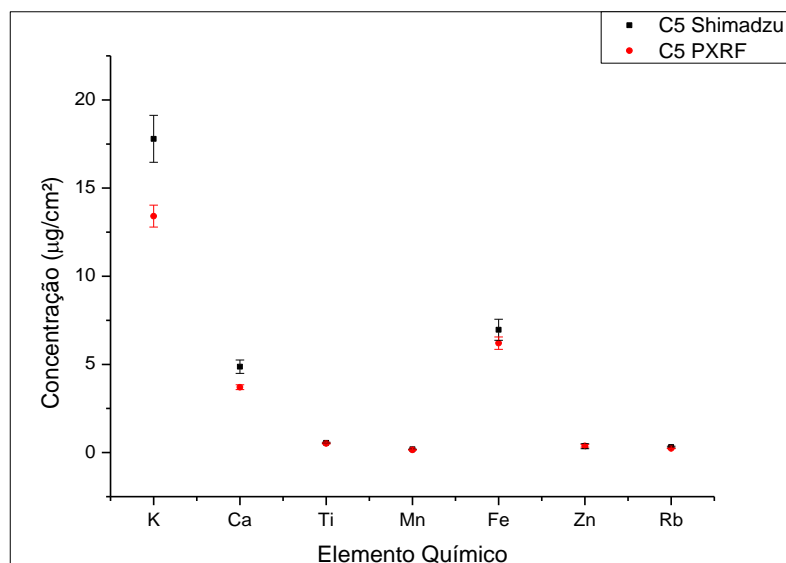
**Figura 53** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra C3

Para a amostra C3 o elemento potássio ficou com uma diferença maior entre as concentrações medidas; já para o cálcio, manganês e cobre, as concentrações ficaram com uma pequena diferença entre os dois equipamentos. Os demais elementos analisados (Ti, Fe, Zn e Rb) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 32 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada C5. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para C5 é apresentado na Figura 54.

**Tabela 31** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra C5

C5				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	17,80	1,33	13,41	0,62
Ca	4,87	0,38	3,70	0,14
Ti	0,55	0,03	0,52	0,03
Mn	0,18	0,01	0,15	0,01
Fe	6,97	0,60	6,20	0,35
Zn	0,36	0,14	0,38	0,07
Rb	0,31	0,05	0,23	0,01

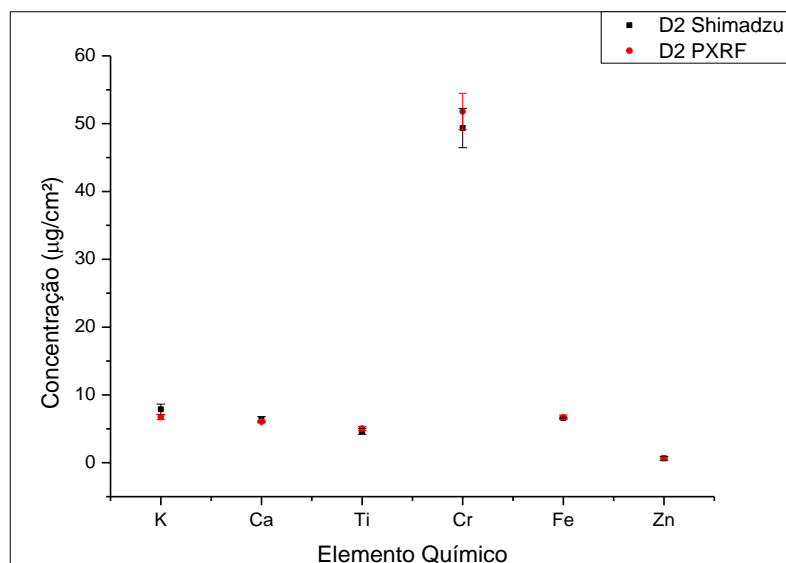
**Figura 54** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra C5

Para a amostra C5 novamente o potássio ficou com uma maior diferença de valores. Para o cálcio, manganês e rubídio, a diferença entre as concentrações dos dois equipamentos ficou menor. Os demais elementos analisados (Ti, Fe e Zn) tiveram os mesmos resultados considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 33 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada D2. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para D2 é apresentado na Figura 55.

**Tabela 32** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra D2

Elemento	D2			
	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	7,88	0,77	6,72	0,36
Ca	6,41	0,40	6,06	0,18
Ti	4,62	0,44	5,05	0,31
Cr	49,36	2,89	51,79	2,69
Fe	6,58	0,12	6,70	0,34
Zn	0,65	0,29	0,68	0,12

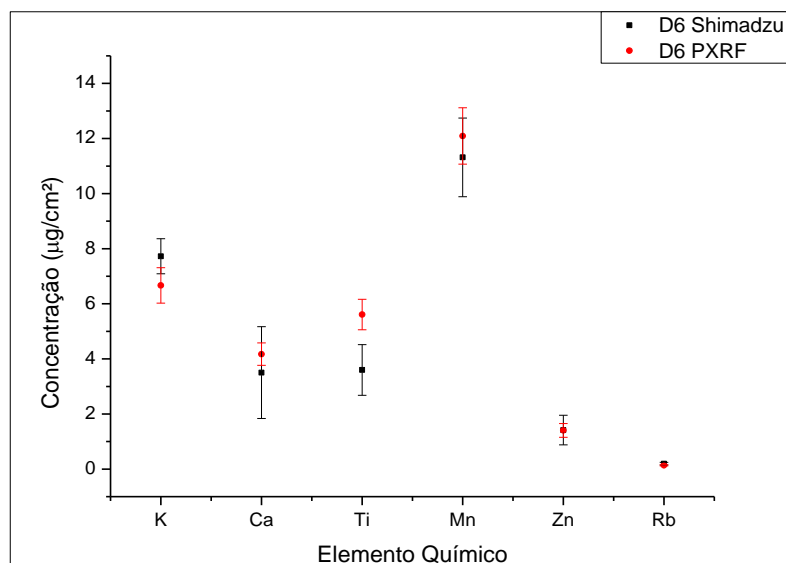
**Figura 55** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra D2

Para a amostra D2 somente o elemento potássio ficou com uma pequena diferença entre as concentrações obtidas. Os demais elementos analisados (Ca, Ti, Cr, Fe e Zn) tiveram as mesmas concentrações considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 34 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada D6. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para D6 é apresentado na Figura 56.

**Tabela 33** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra D6

D6				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	7,73	0,64	6,67	0,64
Ca	3,50	1,66	4,17	0,41
Ti	3,60	0,92	5,61	0,55
Mn	11,32	1,43	12,09	1,02
Zn	1,42	0,54	1,40	0,25
Rb	0,20	0,05	0,14	0,02

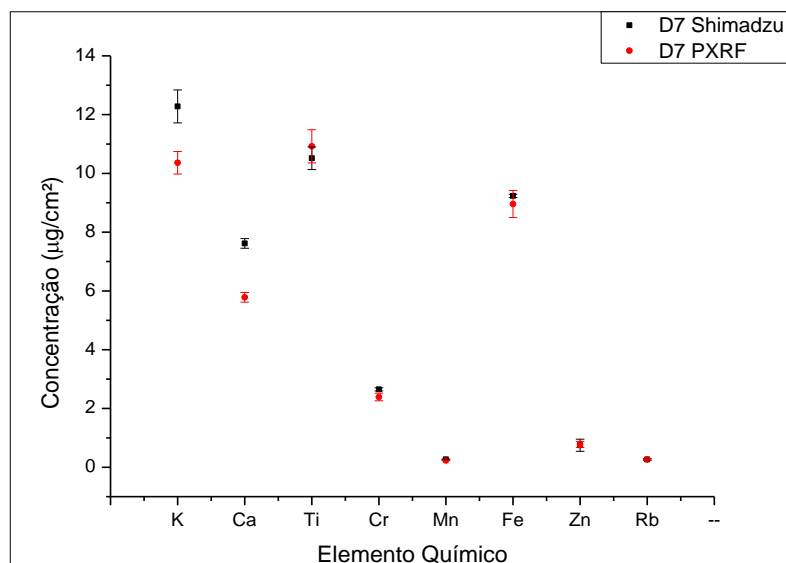
**Figura 56** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra D6

Para a amostra D6 somente o elemento titânio teve uma pequena diferença entre as concentrações obtidas. Os demais elementos analisados (K, Ca, Mn, Mn, Zn e Rb) tiveram as mesmas concentrações considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 35 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada D7. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para D7 é apresentado na Figura 57.

**Tabela 34** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra D7

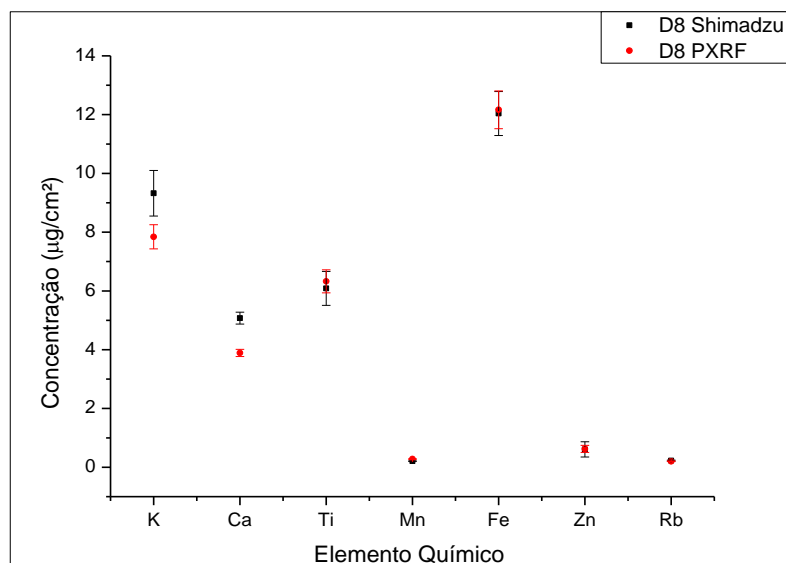
Elemento	D7			
	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	12,28	0,56	10,36	0,38
Ca	7,62	0,17	5,78	0,16
Ti	10,52	0,39	10,92	0,57
Cr	2,65	0,06	2,39	0,13
Mn	0,27	0,01	0,23	0,01
Fe	9,24	0,05	8,96	0,46
Zn	0,75	0,21	0,78	0,10
Rb	0,27	0,03	0,27	0,02

**Figura 57** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra D7

Para a amostra D7 os elementos que mais se distanciaram em suas concentrações foram o potássio e cálcio; já o cromo e manganês, ficaram com uma pequena diferença entre as concentrações obtidas. Os demais elementos analisados (Ti, Fe, Zn e Rb) tiveram as mesmas concentrações considerando-se os respectivos desvios. A Tabela 36 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de sombra importada D8. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para D8 é apresentado na Figura 58.

**Tabela 35** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra D8

D8				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	9,33	0,78	7,84	0,41
Ca	5,08	0,20	3,89	0,12
Ti	6,09	0,58	6,33	0,39
Mn	0,21	0,01	0,28	0,01
Fe	12,04	0,75	12,16	0,64
Zn	0,61	0,26	0,62	0,12
Rb	0,23	0,02	0,20	0,01

**Figura 58** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra D8

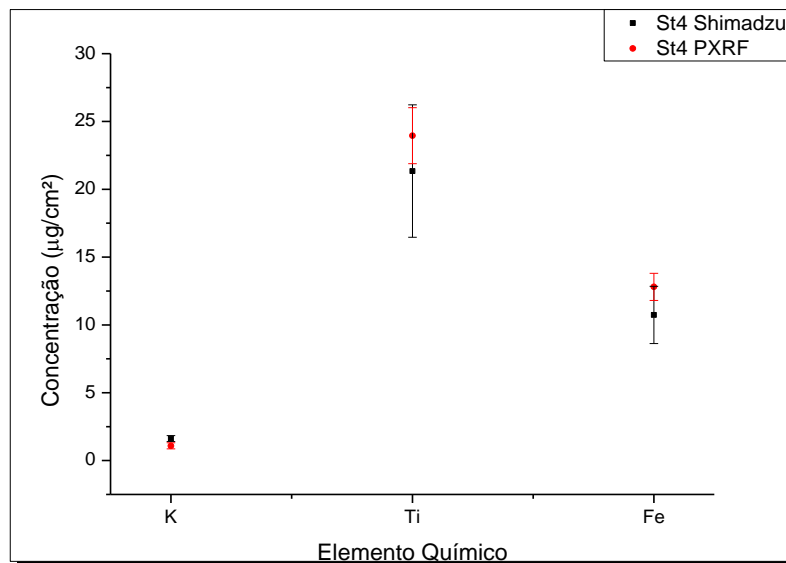
Para a amostra D8 os elementos potássio e cálcio tiveram as maiores diferenças entre os resultados; para o manganês os resultados também ficaram diferentes, porém as concentrações obtidas ficaram bastante próximas. Os demais elementos analisados (Ti, Fe, Zn e Rb) tiveram as mesmas concentrações considerando-se os respectivos desvios.

A Tabela 37 apresenta as concentrações e seus respectivos desvios padrões para cada elemento identificado, através dos sistemas Shimadzu e PXRF, para a amostra de batom de origem nacional St4. O gráfico gerado a fim de comparação entre os resultados obtidos para St4 é apresentado na Figura 59.

**Tabela 36** – Concentrações e respectivos desvios obtidos pelo Shimadzu e PXRF para amostra St4

St4				
Elemento	SHIMADZU		PXRF	
	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>	Concentração µg/cm <sup>2</sup>	σ µg/cm <sup>2</sup>
K	1,62	0,22	1,09	0,22
Ti	21,34	4,88	23,95	2,06
Fe	10,74	2,11	12,81	1,00

**Figura 59** – Gráfico comparativo entre resultados Shimadzu e PXRF da amostra St4.



Para a amostra St4 somente o elemento potássio teve uma pequena diferença entre as concentrações obtidas pelas duas técnicas. Os demais elementos analisados (Ti e Fe) tiveram as mesmas concentrações considerando-se os respectivos desvios.

Todos os resultados obtidos através dos sistemas (portátil e de bancada) estão bastante coerentes entre si, mesmo para elementos em que tiveram suas sensibilidades teóricas calculadas como caso para o Mn e Rb. Isto assegura a qualidade das medidas e da metodologia aplicada no sistema portátil.

As diferenças de concentração praticamente permaneceram para o cálcio e potássio. Isto é devido a dificuldade do programa conseguir aplicar um bom ajuste na região de energia desses elementos, além de que nessa mesma região existe linhas  $L\alpha$  de prata e  $K\alpha$  de argônio, que resultam em um aglomerado de picos em que o detector não tem resolução suficiente para separar. Mesmo tendo esse tipo de empecilho os resultados ficaram próximos.

## 6 CONCLUSÕES

A análise qualitativa por TXRF provou-se útil para nortear as medidas feitas com o PXRF. A capacidade de análise à nível ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) permite visualizar a presença de elementos inorgânicos que para o PXRF seria impossível de identificar. Para as 4 amostras de cosméticos analisadas pelo TXRF, o sistema PXRF identificou e quantificou a maioria dos elementos. Dessa forma, não houve a necessidade de análise de TXRF das demais amostras de cosméticos.

O PXRF utilizado é uma ferramenta de análise robusta, com alta velocidade analítica, baixo custo operacional e pode ser utilizado nos mais diversos ambientes, e que diante dos resultados ficou evidente a concordância das concentrações obtidas se comparadas com as concentrações fornecidas pelo sistema comercial de bancada da Shimadzu. Os desvios de modo geral variaram de 0,5% a 13%, um intervalo não muito grande, tendo em vista que desvios da ordem de até 30% para equipamentos portáteis e em campo são considerados aceitáveis (Kump, P., 2005).

Foi possível distinguir a diferença da matriz das sombras nacionais e importadas. As sombras importadas mostraram um padrão de comportamento da concentração dos elementos, algo que para as sombras nacionais não ficou evidente. Isso comprova que a matriz das sombras importadas tem uma dependência mineral maior que para as sombras nacionais.

Foi verificado que existe uma grande variação de concentrações e estas devem estar relacionadas às diferentes tonalidades das cores e matrizes das amostras. O elemento cloro, identificado e quantificado apenas nas sombras nacionais, apresentou concentrações entre  $257 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  e  $2953 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ ; já o potássio variou sua concentração de  $74 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  a  $10173 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ ; a concentração de cálcio variou de  $66 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  a  $3043 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ ; o escândio variou de  $122 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  a  $1732 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  e foi encontrado apenas nas sombras nacionais; o cromo, encontrado somente nas sombras importadas, apresentou concentrações entre  $5,6 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  e  $14386 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ ; o titânio variou de  $53 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  a  $57153 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ ; o manganês apresentou uma concentração de  $2,2 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  a  $6969 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ ; o ferro apresentou sua concentração entre  $3,93 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$  e  $140841 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{cm}^2$ ; o cobalto, identificado e quantificado apenas nas amostras de sombras nacionais, apresentou

sua concentração entre 24  $\mu\text{g/g.cm}^2$  e 2055  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ; o níquel, obtido somente nas sombras nacionais, foi quantificado com concentração entre 5,0  $\mu\text{g/g.cm}^2$  e 180,1  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ; o cobre, encontrado apenas nas amostras de sombras, variou sua concentração de 12  $\mu\text{g/g.cm}^2$  a 92  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ; O zinco variou sua concentração de 28  $\mu\text{g/g.cm}^2$  a 4314  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ; o elemento bromo, encontrado nos batons e brilhos labiais, apresentou concentração de 16  $\mu\text{g/g.cm}^2$  a 78  $\mu\text{g/g.cm}^2$ ; e o último elemento, rubídio, encontrado nas sombras importadas e somente no batom C7, foi quantificado com concentração entre 37  $\mu\text{g/g.cm}^2$  a 329  $\mu\text{g/g.cm}^2$ .

Com base nos resultados, uma investigação complementar com base na espectroscopia Raman, poderá fornecer resultados mais conclusivos quanto à estrutura molecular dos pigmentos e sua correlação com a composição química elementar, podendo dessa maneira estabelecer qual a ligação molecular, em especial, de elementos possivelmente tóxicos como o caso do bromo e dos outros elementos proibidos pela RDC nº48 como o cloro e cromo.

## REFERÊNCIAS

- ABIHPEC, 2013. **Panorama do Setor de Cosméticos no Brasil**. Disponível em <<http://www.abihpec.org.br/wp-content/uploads/2013/04/Panorama-do-setor-PORT-05Abr2013.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2013.
- AMPTEK. **MultiChannel Analyzer Software**. Disponível em <<http://www.amptek.com/mcasoft.html>>. Acesso em: 15 abr. 2013.
- ANVISA, 2013. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Disponível em <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 15 abr. 2013.
- APPOLONI, C. R. Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria. **Texto Experimental para a Disciplina de Física Nuclear** – Universidade Estadual de Londrina PR, Etapa 1, Item 1, 2006.
- APPOLONI, C. R.; Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria – **Texto Experimental para a Disciplina de Física Nuclear** - Universidade Estadual de Londrina PR, 2007.
- BRIGGS-KAMARA M. A., 2012. Elemental Analysis of selected epidermal creams by X-ray Fluorescence (XRF) Spectrometry. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**. v 2. Issue 5.
- BRUKER. **S2 Picofox – Technical Details**. Disponível em: <<http://www.bruker.com/en/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-spectrometry/s2-picofox/technical-details.html>>. Acesso em: 15 abr. 2013
- BURCHAM, E. M. **Física Nuclear**. Editorial Reverté, S. A, 1974.
- CESAREO, R. **X-ray physics: Interaction with matter, production, detection**. Rivista del Nuovo Cimento, Vol. 23, No 7, 2000.
- CURIE, L. A. **Limits for quantitative detection and quantitative determination**. Analytical Chemistry, v.40, p.586-593, 1968.
- DANA, 2013. **Cosméticos no Brasil**. Disponível em <<http://carodinho.blogfolha.uol.com.br/2013/05/29/cosmeticos-no-brasil/>>. Acesso em: 15 abr. 2013.
- EUROMONITOR, 2012. **Beauty and Personal Care in Brazil**. Disponível em <<http://www.euromonitor.com/beauty-and-personal-care-in-brazil/report>>. Acesso em: 15 abr. 2013.
- EUROPEAN C. **Cosmetics – Health and Consumers – European Commission**. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing/>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

HEU, 2013. **Homem Espírito e Universo**. Disponível em:  
<<http://www.guia.heu.nom.br/ondas.htm>>. Acesso em: 15 abr.2013.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 3 ed. Michigan. J. Wiley & Sons, INC, 2000.

KULINOV E. LATHAM K. ADAMS M. J., 2012. Classification and discrimination of some cosmetic face powder using XRF spectrometry with chemometric data analysis. **X-Ray Spectrometry**. v 41. p. 410-415.

KUMP P., NECEMER M., RUPNIK Z.; 2005. **In situ Applications of X-Ray Fluorescence Techniques**. Report IAEA-TECDOC-1456, Vienna, p. 220.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**. Ed. Second Revised. 1994.

LIU S. HAMMOND S. K. ROJAS-CHEATHAM A., 2013. Concentration and Potencial Health Risks of Metal in Lip Products. **Enviromental Health Perspectives**.

LIU Y. et al 2002. Evaluation using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry of metal elements in consumer products. **Chinese Journal of Dental Reserch**, v 2, p. 134-142.

LONNI, A.; DUARTE, J.; OLIVEIRA, F.; MELQUIADES, F.; FERREIRA, D.; APPOLONI, C.; 2008. **Fluorescência de raios X por dispersão em energia aplicada no controle de qualidade de protetor solar**. Acta Farmaceutica Bonaerense, v. 27, p. 661-667.

MELQUIADES, F.; FERREIRA, D. D.; APPOLONI, C.; LOPES, F.; LONNI, A.; OLIVEIRA, F.; DUARTE, J.; 2008. **Titanium dioxide determination in sunscreen by energy dispersive X-ray fluorescence methodology**. Analytica Chimica Acta, v. 613, p. 135-143.

MICROMATTER, 2013. **XRF Calibration Standards**. Disponível em  
<<http://www.micromatter.com/xrf.php>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

MISRA, G. et al, 1990. The Application of Energy-dispersive x-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF) to the analysis of Cosmetic Evidence in Indian Nail Polishes. **Applied Radiation and Isotopes**. v 43. n. 5. p. 609-614.

MOREIRA, A. C. **Caracterização da microestrutura de materiais porosos por microtomografia de raios X e transmissão de raios gama**. Londrina – PR, 2006. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e Reflexão Total (TXRF)**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura/CENA-USP, Piracicaba, 1999. 32p.

NNOROM, I. C. IGWE, J.C. OJI-NNOROM, C.G., 2005. Trace metal contents of facial (make-up) cosmetics commonly used in Nigeria. **African Journal of Biotechnology**. v 4. p. 1133-1138.

NOGUEIRA, 2013. **HypeScience**. Disponível em: <<http://hypescience.com/wp-content/uploads/2010/01/primeiro-raio-x-2.jpg>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

QXAS (Quantitative X-ray Analysis System). **Users Manual**. International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, 1996. 228p.

RDC Nº48, 2006. **Resolução da Diretoria Colegiada**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Cosmeticos/Assuntos+de+Interesse/Legislacoes/Registro>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

SCB, 2013. **Sociedade Criacionista Brasileira**. Disponível em: <[http://www.scb.org.br/fc/imagens/FC58\\_Radiacao.JPG](http://www.scb.org.br/fc/imagens/FC58_Radiacao.JPG)>. Acesso em: 15 abr. 2013.

SECEX, 2004. **Uma breve História sobre Cosméticos**. Disponível em <<http://www.sebrae.com.br/setor/cosmeticos>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

SHIMADZU. **EDX-720/800HS Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometers**. Disponível em: <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/productpage2011.cfm?product=EDX>>. Acesso em: 15 abr. 2013.

SILVA, R. M. C, NASCIMENTO FILHO, V. F., APPOLONI, C. R. **Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia**. Laboratório de Física Nuclear Aplicada – Publicação técnica, 2004. Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR.

TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. Instituto de radioproteção e dosimetria, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 2003.

VAN GRIEKEN R. E., MARKOWICZ A. A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. Marcel Dekker Inc., New York & United States of America. 2002.

WOUK L. C. MELQUÍADES F. L. **Identificação de Metais em Sombras para os Olhos por EDXRF**. II SIEPE, Semana de Integração Ensino, Pesquisa e Extensão. 2011.