



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE SAÚDE
CURSO DE BACHARELADO EM FARMÁCIA

ANGELA DOROTHEA DE AGUIAR MARQUES

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ESMALTES DE UNHA: IDENTIFICAÇÃO E
VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA DOSEAMENTO DO
FORMALDEÍDO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS**

Cuité

2014

Angela Dorothea de Aguiar Marques

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ESMALTES DE UNHA: IDENTIFICAÇÃO E
VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA DOSEAMENTO DO
FORMALDEÍDO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS**

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Farmácia da Universidade Federal de Campina Grande UFCG/CES, como requisito à obtenção do grau de Bacharel em Farmácia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Juliana de Souza Alencar Falcão

Cuité
2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Msc. Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

M357a Marques, Angela Dorothea de Aguiar.

Avaliação da qualidade de esmaltes de unha: identificação e validação do método analítico para doseamento do formaldeído e determinação dos parâmetros físico- químicos. / Angela Dorothea de Aguiar Marques. – Cuité: CES, 2014.

70 fl.

Monografia (Curso de Graduação em Farmácia) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2014.

Orientadora: Dra. Juliana de Souza Alencar Falcão.

1. Esmaltes. 2. Resina aril sulfonamida. 3. Formaldeído. I.
Título.

CDU 615.1

Angela Dorothea de Aguiar Marques

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ESMALTES DE UNHA: IDENTIFICAÇÃO E
VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA DOSEAMENTO DO
FORMALDEÍDO E DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS**

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Farmácia da Universidade Federal de Campina Grande UFCG/CES, como requisito à obtenção do grau de Bacharel em Farmácia.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Juliana de Souza Alencar Falcão
(Orientadora/UAS/CES/UFCG)

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto
(Examinador interno/UAE/CES/UFCG)

Prof. Dr. Wellington Sabino Adriano
(Examinador interno/UAS/CES/UFCG)

Á Deus,
pela dádiva da vida e bênçãos concedidas em todos os dias da minha vida.
A toda minha família, meu alicerce, por tudo que sou hoje. Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as bênçãos diárias, pela força, por estar ao meu lado todos os dias, me guiando e iluminando meus caminhos, nunca me deixando sozinha nem desamparada, me tornando cada dia mais forte e determinada. Sem Ele nada disso estaria acontecendo agora.

Aos meus pais José Francisco (Chicão) e Juberlita que com toda simplicidade e humildade, me educaram de uma maneira singular e me fizeram acreditar que posso chegar onde eu quiser. Obrigada mãe pela inspiração, por me dar a oportunidade de prosseguir uma carreira de vitórias e conquistas suas.

Aos meus irmãos Mylton e Júnior, pelo apoio e companheirismo dispensado, pelos aperreios que me distraíam quando eu mais precisava desaparecer. E principalmente por estarem ao lado dos nossos pais na minha ausência, cuidando com todo amor e carinho.

Aos meus avós, Severina Augusto (Vina), Domingos Marques (Domingo Belo), Dorotéia (In memoriam) e em especial, Vô Milton Mariano pelos ensinamentos e abraços no momento certo, pelos conselhos e torcida. Sua felicidade por saber que me tornara um dia “analista”, se reflete no brilho dos teus olhos.

À Prof^aDr^aJuliana de Souza Alencar Falcão, pelo suporte, orientação e incentivos, por todo carinho e empenho dedicado ao meu trabalho. Agradeço sua paciência, dedicação e colaboração, pelos ensinamentos transmitidos e prontidão sempre que precisei. Meu eterno agradecimento, admiração e gratidão.

À técnica de laboratório, Farmacêutica competente e determinada, companheira e amiga Glória, por todo apoio desde o início dos trabalhos, sempre esteve disposta a contribuir em todos os sentidos na concretização desse trabalho, obrigada pela dedicação e amizade.

A Elza (Bia), Daiany, Dete e Janaína, por cuidar tão bem da minha casa e da minha família enquanto estive afastada, só tenho a agradecer e pedir a Deus que continue

abençoando a vida de cada um de vocês. A Suênia, Denise e Fernandes pelo empenho dispensado ao laboratório, exercendo um trabalho profissional que nos engrandece a cada dia, mesmo com minha ausência e de mainha, vocês têm feito um maravilhoso trabalho, parabéns.

Ao companheiro e amigo Francisco Das Chagas, Diretor do Hospital do Município de Aroeiras, agradeço a ajuda e atenção dispensadas. Aos amigos de farmácia, tendo passado muito ou pouco tempo ao meu lado, mas que de alguma forma contribuíram na minha formação por todos os dias divididos durante toda nossa jornada.

A todas as pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Minha eterna gratidão.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação,
abraçar a vida com paixão,
perder com classe
e vencer com ousadia,
porque o mundo pertence a quem se atreve
e a vida é muito para ser insignificante”.

Augusto Branco

RESUMO

O setor de esmaltes teve um súbito crescimento nos últimos anos, surgindo diversas marcas, algumas de qualidade questionável com problemas na formulação muitas vezes perceptíveis visualmente. Para tanto, o objetivo do trabalho foi identificar e validar o método analítico para posterior doseamento do formaldeído em esmaltes, como também determinar os parâmetros físico-químicos desses. O esmalte estabelecido como padrão foi o Revlon®, considerado de referência (P1 - tons vermelhos; P2 – tons claros) e o restante da amostra foi composta por similares de qualidade desconhecida, sendo denominadas A1, A2 e A3 (tons vermelhos) e A4, A5 e A6 (tons claros). Duas metodologias foram utilizadas para identificar e quantificar o teor de formaldeído nos esmaltes: o método de identificação sugerido pelo Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos o qual foi validado segundo os critérios estabelecidos pela RE 899/2003, e o método padrão NIOSH modificado por Gasparini. Foi realizada análise macroscópica e testes físico-químicos nas amostras de esmaltes para determinar suas características em relação ao padrão de referência: aspecto, cor, viscosidade, centrifugação, tempo de secagem, espalhabilidade, pH e densidade. O método ANVISA identificou o formaldeído qualitativamente, mas, para quantificação a metodologia foi validada e se mostrou específica, linear, precisa, exata e robusta. O modelo padrão NIOSH, modificado por Gasparini não possibilitou a identificação e quantificação do formaldeído nos esmaltes, pelo fato do mesmo estar acoplado em resina arilsulfonamida. Os esmaltes estudados apresentaram percentuais de formaldeído entre 0,07% e 0,22%, estando de acordo com a legislação vigente (RDC nº15/2013), porém, os rótulos não continham informações preconizadas na mesma resolução. Os parâmetros físico-químicos tempo de secagem (7 a 13 minutos), espalhabilidade (entre 1200 e 4200 mm²) e viscosidade (de 500 a 4100 cP), apresentaram maior variação entre as amostras testadas e os padrões de referência, diferentemente do pH (entre 3 e 4) e da densidade (≈ 1) que expressaram valores muito semelhantes. Os resultados evidenciaram a qualidade dos esmaltes de referência, e confirmaram a ausência de formaldeído em algumas amostras, contudo, os rótulos não continham algumas informações preconizadas pela resolução.

Palavras chave: Esmaltes, Resina arilsulfonamida formaldeído, Validação.

ABSTRACT

The nail polish industry has experienced a sudden growth in past years, as numerous new brands, some of them having questionable quality and formulation problems that could be visually detected. As such, this work's objective was to identify and validating the analytical method for further dosage of the nail polish formaldehyde, and also to determine their physicochemical parameters. The nail polish established as standard was Revlon®, considered to be a reference item (P1 - red shades; P2 - light shades), and the remaining samples were composed by bottles of nail polish of unknown quality, denoted A1, A2, and A3 (red shades), and A4, A5, and A6 (light shades). Two methodologies were used to identify and quantify the percentage of formaldehyde in the nail polish: the identification suggested by the Quality Control Guidelines of cosmetics which was validated according to the criteria established by the resolution RE 899/2003, and the NIOSH standard method modified by Gasparini. A macroscopic analysis and physicochemical tests were performed in the nail polish samples in order to determine their characteristics in comparison to the standard reference: aspect, color, viscosity, centrifugation, drying time, spreadability, pH and density. The ANVISA method identified the free formaldehyde qualitatively; however, for quantification, the methodology was validated, and showed itself as a specific, linear, precise, exact and robust. The standard model NIOSH, modified by Gasparini, did not allow for the identification or quantification of formaldehyde in nail polish samples, due to the fact that these were linked to the arylsulfonamide resin. The nail polishes that were evaluated presented concentrations of formaldehyde between 0,07% and 0,22%, conforming with current legislation. Their labels, however, did not display all information required by the same resolution. The physicochemical parameters of drying time (7 to 13 minutes), spreadability (from 1200 to 4200 mm²), and viscosity (from 500 to 4100 cP), displayed the largest variation between the tested samples and the reference standards, as opposed to the pH (from 3 to 4) and density (≈ 1) values, which were very similar. These results illustrated the quality of the reference nail polishes and confirmed the absence of formaldehyde in some samples. Nevertheless, the labels did not contain all information previously required by the resolution.

Keywords: Nail polishes, Arylsulfonamide formaldehyde resin, Validation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural da resina arilsulfonamida formaldeído.....	22
Figura 2 - Espectro de varredura da solução de formaldeído a 40 µg.mL ⁻¹ (λ = 400 a 700nm)	42
Figura 3 - Especificidade do método para solução de formaldeído a 40 µg.mL ⁻¹ e amostras de esmaltes com e sem formaldeído	43
Figura 4 - Curva analítica padrão das soluções de formaldeído, obtida porespectrofotometria VIS em 560 nm	44
Figura 5 - Soluções das amostras de esmaltes com reagente de Schiff e ácido sulfúrico; P1, A1, P2 e A4: esmaltes com ausência de formaldeído; A2, A3, A5 e A6: esmaltes com presença de formaldeído	47
Figura 6A - Solubilização de esmalte e formaldeído em solvente álcool absoluto. A1 – Separação de fases e gelificação – esmalte; A2 – Separação de fases e gelificação – solução de formaldeído	48
Figura 6B - Solubilização de esmalte e formaldeído em solvente água destilada, após aquecimento, para doseamento pelo método Gasparini: B1 – esmalte; B2 – material extraído do esmalte; B3 – solução de formaldeído	49
Figura 7 - Análise do aspecto e cor dos esmaltes estudados. Tons vermelhos (P1, A1, A2 e A3); Tons claros (P2, A4, A5 e A6).)	50
Figura 8 - Resultados dos testes de centrifugação dos esmaltes de tons vermelhos e claros.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores experimentais obtidos para o ensaio de precisão do método de determinação do formaldeído	45
Tabela 2 – Resultados do ensaio de exatidão para diferentes concentrações de formaldeído	46
Tabela 3 – Resultados da Robustez segundo variações de temperatura e pH.	47
Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos das amostras de esmaltes (n=3).	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	Três dimensões
ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de higiene pessoal, Perfumes e Cosméticos
ABRE	Associação Brasileira de Embalagem
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
BVS	Biblioteca Virtual de Saúde
CA	Ácido Cromotrópico
CMD	Concentração Média Determinada
CT	Concentração Teórica
DP	Desvio Padrão
DPa	Desvio padrão do intercepto com o eixo do Y da curva de calibração
DPR	Desvio Padrão Relativo
FDA	Food and Drug Administration (Administração de Alimentos e Medicamentos)
g	Gramas
IC	Inclinação da curva de calibração
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
M	Molar
mg	Milgramas
MgSO ₄	Sulfato de Magnésio
min	Minutos
mL	Mililitros
nm	Nanômetro
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (Instituto Nacional para a Segurança e Saúde Ocupacional)
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
q.s	Quantidade suficiente
m/v	Massa/volume
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada

RE	Resolução
rpm	Rotação por minuto
TS	Tempo de Secagem
µg	Micrograma

LISTA DE SÍMBOLOS

% Porcentagem

°C Graus Celsius

π Pressão bidimensional

® Marca registrada

λ Comprimento de onda

\approx Aproximadamente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1 Definição e histórico.....	19
2.2 Função e composição.....	20
2.3 Resina arilsulfonamida formaldeído.....	22
2.4 Legislação.....	22
2.5 Controle de qualidade de esmaltes.....	23
2.5.1 Métodos para determinação de formaldeído.....	24
2.5.2 Parâmetros para validação de métodos analíticos	24
2.5.2.1 Especificidade	25
2.5.2.2 Linearidade.....	25
2.5.2.3 Intervalo.....	26
2.5.2.4 Limite de detecção (LD)	26
2.5.2.5 Limite de quantificação (LQ).....	26
2.5.2.6 Precisão	27
2.5.2.7 Exatidão	28
2.5.2.8 Robustez	28
2.5.3 Avaliação organoléptica.....	28
2.5.4 Viscosidade	29
2.5.5 Teste de centrifugação	29
2.5.6 Tempo de secagem.....	29
2.5.7 Espalhabilidade	30
2.5.8 pH.....	30
2.5.9 Densidade	30
3. OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo geral.....	31
3.2 Objetivos específicos.....	31
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1 MATERIAL.....	32
4.1.1 Matérias-primas.....	32
4.1.2 Vidrarias e materiais.....	32
4.1.3 Equipamentos utilizados nos experimentos.....	32

4.2	MÉTODOS.....	33
4.2.1	Amostras estudadas	33
4.2.2	Doseamento de formaldeído.....	33
4.2.2.1	Método ANVISA de quantificação – análise por espectrofotometria VIS.....	33
4.2.2.1.1	Preparo das soluções.....	33
4.2.2.2	Validação.....	34
4.2.2.2.1	Varredura.	34
4.2.2.2.2	Especificidade	34
4.2.2.2.2.1	Preparo das amostras	34
4.2.2.2.2.2	Ensaio.	35
4.2.2.2.3	Linearidade e Intervalo.....	35
4.2.2.2.4	Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ).	35
4.2.2.2.5	Precisão	36
4.2.2.2.6	Exatidão	36
4.2.2.2.7	Robustez	36
4.2.2.3	Método ANVISA – Doseamento do formaldeído (ANVISA, 2008).....	36
4.2.2.3.1	Preparo das amostras.	37
4.2.2.4	Método Gasparini (Gasparini et al., 2008).....	37
4.2.2.4.1	Preparo das soluções.....	37
4.2.2.4.2	Preparo das amostras	37
4.2.3	Análise macroscópica e parâmetros físico-químicos.....	38
4.2.3.1	Aspecto e cor.....	38
4.2.3.2	Determinação da viscosidade	38
4.2.3.3	Centrifugação	39
4.2.3.4	Tempo de secagem.....	39
4.2.3.5	Espalhabilidade	39
4.2.3.6	Determinação do pH.....	40
4.2.3.7	Determinação da densidade.....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	42
5.1	Método ANVISA de quantificação – análise por espectrofotometria VIS.....	42
5.1.1	Validação	42
5.1.1.1	Varredura.	42
5.1.1.2	Especificidade	42
5.1.1.3	Linearidade e Intervalo.....	43

5.1.1.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....	44
5.1.1.5 Precisão	45
5.1.1.6 Exatidão	45
5.1.1.7 Robustez	46
5.2 Método ANVISA – Doseamento do formaldeído (Brasil, 2008).	47
5.3 Método Gasparini (Gasparini et al., 2008)	48
5.4 Análise macroscópica e parâmetros físico-químicos.	49
5.4.1 Aspecto e cor.....	49
5.4.2 Viscosidade	50
5.4.3 Centrifugação	52
5.4.4 Tempo de secagem	53
5.4.5 Espalhabilidade	53
5.4.6 pH.....	54
5.4.7 Densidade.....	54
6. CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS.....	57
APÊNDICES	62
APÊNDICE A.....	63
APÊNDICE B.....	65
APÊNDICE C.	66
APÊNDICE D.	67
APÊNDICE E.....	68
APÊNDICE F.....	69

4. INTRODUÇÃO

É inegável a ascensão do setor de beleza e higiene pessoal no Brasil. Nos últimos anos o país se firmou como um dos três maiores mercados de beleza do mundo e também um dos que mais crescem. Contudo, o esmalte teve um súbito crescimento somente a partir do ano de 2010, apresentando novas marcas, novos modelos e principalmente novas cores, além da variedade de aspectos (crakelado, 3D, fosco, etc). Buscando atender cada vez mais as necessidades do consumidor, e ocupando pequenos nichos de mercado, pequenas e médias empresas, vem desenvolvendo recursos para manter uma boa posição no mercado. As estratégias desenvolvidas por estes nichos são guiadas pela oportunidade de mercado decorrente do ambiente de marketing, das características do cliente e das ações dos concorrentes, principalmente. Nos esmaltes considerados de luxo são percebidas, sobretudo, melhor qualidade e maior duração, enquanto que os esmaltes populares possuem maior variação de cores e texturas (BRANDÃO, 2011; FRANQUILINO, 2011).

Junto com esse crescimento, surgiram problemas, os quais resultaram em instabilidade das formulações. Fatores extrínsecos como oxigênio, material de acondicionamento, microrganismos, entre outros, e fatores intrínsecos envolvendo incompatibilidades físicas (solubilização incompleta, precipitação) e químicas (pH, interação entre componentes da fórmula), influenciam na estabilidade de uma fórmula cosmética. No entanto, o consumidor espera um esmalte de boa qualidade, que garanta maior poder de aderência, brilho, facilidade de aplicação, tempo de secagem rápida, homogeneidade, elevado poder de cobertura, leveza e elasticidade e dureza suficiente (FRANQUILINO, 2011).

Para conseguir as características mencionadas, alguns esmaltes de unha contêm o formaldeído em sua composição, mais especificamente, acoplado a uma resina. Tal substância é o aldeído mais simples, de fórmula molecular H_2CO , apresentando-se como um gás incolor a temperatura ambiente, com forte odor característico e altamente inflamável. É encontrado usualmente em solução a 37% (m/v). Utilizado como conservante, desinfetante e anti-séptico, é empregado no endurecimento de gelatinas, fabricação de drogas e pesticidas. A exposição prolongada a essa substância pode provocar alergia ou irritação, e quando utilizado

em concentrações fora das especificações estabelecidas pela ANVISA pode causar câncer (BELVISO, 2011).

Assim, levando em consideração o crescimento do setor de esmaltes e a possibilidade de efeitos alergênicos dessas formulações, bem como, o uso indiscriminado desse cosmético por populações de diferentes idades, faz-se necessário uma avaliação de seus parâmetros físico-químicos, para verificar a qualidade desses produtos, o que justifica a referida proposta de trabalho.

5. REFERENCIAL TEÓRICO

2.4 Definição e histórico

Esmaltes de unha representam a maior parte do mercado cosmético. É definido segundo a Biblioteca Virtual em Saúde (BVS), como sendo um verniz opaco ou transparente com que se recobrem certas matérias para dar-lhe brilho (BVS, 2013). Os esmaltes são dispersões de corantes em um meio líquido com viscosidade elevada, de fácil aplicação, que entram em contato direto com as unhas, apresentando em sua formulação, componentes que promovam tixotropia adequada. Visam formar uma película fina sobre a unha com características estéticas de embelezamento e proteção (NITRO QUÍMICA, 2014).

Desde a antiguidade, egípcios cultivavam o hábito de pintar as unhas com hena. As cores distinguiam as classes sociais; as mais vibrantes ficavam relegadas ao uso da realeza. Por volta do século III, chineses usavam uma resina natural dissolvida em óleo, composta de goma arábica, clara de ovo e cera de abelha. No império Romano costumavam polir as unhas com material abrasivo (FRANQUILINO, 2011).

A tecnologia para o tratamento das unhas ficou estagnada até o século XIX, se restringindo somente à obtenção de unhas curtas, moldadas por lima. Após o desenvolvimento tecnológico, final da década de 1920, com a necessidade de se produzir mais e consumir mais, os irmãos Revson e o químico Charles Lachman, iniciaram a produção dos esmaltes com composição semelhante à conhecida atualmente. Em 1923, foi produzido o primeiro esmalte tendo como base a nitrocelulose, explosivo obtido ao se extrair fibras de celulose, solúvel em solventes orgânicos, onde a evaporação desses resultava na formação de uma película chamada laca sintética (FRANQUILINO, 2011). Em 1925, foi lançada a primeira marca de esmaltes - Revlon®, considerado um esmalte de referência e de luxo, por apresentar características de qualidade esperadas pelo consumidor: poder aderente, brilho, facilidade de aplicação, tempo de secagem rápida, homogeneidade, elevado poder de cobertura, leveza, elasticidade e dureza suficiente.

Hoje o esmalte é considerado acessório fundamental. O crescimento desse tipo de cosmético no mercado se deu principalmente a partir de 2010, destinado não apenas ao público feminino, mas, também ao masculino, o que contribuiu para esse

súbito avanço. A colunista Beatriz Olivon, publicou em setembro de 2012 na revista *exame*, “O promissor mercado de esmaltes”, onde destacou o crescimento do setor de 31,9% já no 1º quadrimestre de 2010 no Brasil, ranqueando-o como o segundo maior consumidor do produto no mundo, atrás apenas dos Estados Unidos. Até abril de 2013 foram vendidas 65,8 milhões de unidades no país, crescendo 32,2% em relação ao primeiro quadrimestre de 2010. A ABRE (Associação Brasileira de Embalagem) destaca o movimento de R\$ 575,64 milhões no ano de 2012, onde o número de unidades vendidas somou R\$ 220,5 milhões. Anos atrás os esmaltes dividiam-se entre cremosos, transparentes, metálicos e cintilantes. A cada estação novos acabamentos são lançados e fica fácil se confundir. No mercado é possível encontrar cores magnéticas, com glitter, esmaltes que brilham na luz negra, 3D, holográfica (altera a coloração na luz), flocado, entre outras variedades que não param de ser lançadas. Nos últimos três anos, foram lançados 15.675 novas embalagens de produtos para cuidados pessoais e beleza no Brasil, sendo que os esmaltes para unhas foram os que tiveram o maior número de lançamentos, seguido por maquiagem para os lábios (2º), tratamento para o cabelo (3º), xampu (4º) e produtos para o corpo (5º) (ABIHPEC, 2011; ABRE, 2013).

2.5 Função e composição

O esmalte é composto basicamente de nitrocelulose, resinas, plastificantes, solventes e corantes, tendo função estética e cosmética; além de deixar as unhas mais belas, protegem contra agressões do dia-a-dia e fortificam-nas. Todos os componentes devem ser atóxicos e aprovados para o contato com a pele humana.

A nitrocelulose é o principal componente utilizado na formulação dos esmaltes, por formar uma superfície lisa sobre as unhas. Apesar de apresentar excelente acabamento, resistência à água e secagem rápida, o filme isolado de nitrocelulose possui brilho reduzido, com baixa adesão e poder de retenção de solvente, levando a filmes quebradiços com baixa dureza, mas de boa transparência. Essas características são melhoradas quando resinas modificadoras são incorporadas à formulação. A nitrocelulose usada na fabricação de esmaltes deve ter viscosidade compatível com sua aplicação por meio de pincel, sendo alcançada utilizando-se uma mistura de nitroceluloses (NITRO QUÍMICA, 2014; HELMENSTINE, 2013).

As resinas modificadoras têm função de conferir aderência à película de nitrocelulose, além de acrescentar profundidade, brilho e dureza ao filme de um esmalte. As resinas ainda evitam a separação e exsudação da película, auxiliando no aumento da flexibilidade do filme. As resinas aril-sulfonamidas são amplamente empregadas nessas formulações devendo apresentar boa qualidade, sem oferecer irritabilidade ou compostos alérgicos à pele (CRQ, 2013; HELMENSTINE, 2013).

Plastificantes são substâncias químicas que ajudam a manter a flexibilidade do esmalte, reduzindo a chance desse rachar. O uso desses plastificantes deve ser controlado de maneira adequada visto que, em baixas concentrações, o filme pode quebrar, e em altas concentrações provoca a remoção do filme. A cânfora é um plastificante comumente utilizado (CILENTO, 2004; HELMENSTINE, 2013).

Solventes, são substâncias capazes de dissolver solutos, utilizados para misturar os ingredientes gerando um produto uniforme, devendo conferir fluidez e interação aos demais sólidos da mistura. Em geral, todo solvente é uma substância altamente volátil, inflamável, e pertence ao grupo dos hidrocarbonetos. A quantidade e o tipo de solvente determinam a espessura do esmalte e o tempo que este leva para secar. Exemplos de solventes incluem acetato de etila, acetato de butila e álcool. Tolueno, xileno e formaldeído são substâncias químicas tóxicas que costumavam ser comuns nesse tipo de cosmético, mas, são encontrados em baixas concentrações. Os solventes e diluentes são escolhidos de acordo com a taxa de evaporação necessária e de sua baixa toxidez à inalação, por isso, os acetatos são os mais utilizados nessas formulações (CILENTO, 2004; HELMENSTINE, 2013).

Pigmentos são substâncias que dão cor ao esmalte. A escolha do pigmento a ser utilizado varia de acordo com a solubilidade em nitrocelulose, estabilidade à luz, resistência química, capacidade de cobertura e cor, além da compatibilidade com os demais componentes da formulação (HELMENSTINE, 2013; SILVA, 2007).

A empresa Nitro Química destaca a importância da utilização de agentes de suspensão como as bentonitas nos esmaltes com altos teores de pigmentos visando impedir a separação parcial de sólidos do veículo líquido. Estes agentes auxiliam a manutenção dos pigmentos em suspensão, evitando o efeito de sinérese. Verificar o teor de água total do sistema é importante para a obtenção da tixotropia adequada no esmalte, tendo em vista que essa pode influenciar na reologia (escoamento) da formulação e conseqüentemente na qualidade do produto final.

2.3 Resina aril sulfonamida formaldeído

É uma resina de condensação, utilizada como modificador de adesão em resinas sintéticas e naturais em adesivos e aplicações de revestimentos. Encontrado em estado sólido, estável, incolor a levemente amarelado, praticamente insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos. É incompatível com agentes oxidantes fortes e pode causar irritação na pele e olhos (PAN-AMERICANA, 2005).

Número de Registro CAS: 1338-51-8;

Nome químico: resina aril sulfonamida formaldeído;

Sinônimo: resina orto-para-toluenosulfonamida-formaldeído;

Fórmula molecular: $(C_7H_{10}NO_2S)_n$, onde n pode variar de 1 a 3 (Figura 1) (HEZE J-UNITED, 2014).

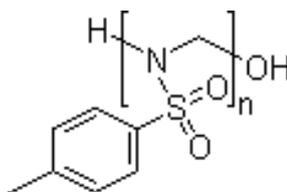


Figura 1: Fórmula estrutural da resina aril sulfonamida formaldeído

Fonte: http://www.j-united.com/pages/PE90940_en.htm

A resina aril sulfonamida formaldeído está presente na composição dos esmaltes incorporando algumas características extras na película, como maior brilho, adesão e redução de retração (NITRO QUÍMICA, 2014).

Essa resina apresenta formaldeído em sua composição, porém não evapora e possui propriedades completamente diferentes das do gás; pode conter traços dessa substância, mas em níveis bem abaixo daqueles encontrados na natureza. Resíduos de formaldeído ocorrem naturalmente em alimentos cultivados organicamente na ordem de 0,0098%. Nos esmaltes de unha os resquícios de formaldeído são quase os mesmos que ocorrem naturalmente em alguns alimentos (SCHOON, 2014).

2.4 Legislação

O uso do formaldeído em concentrações acima do estabelecido traz riscos para saúde. Em decorrência do seu alto poder de volatilização, esse componente

pode causar desde irritações cutâneas e oculares, até câncer. Utilizado na formulação do esmalte, o formaldeído deve seguir o limite recomendado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

A RDC nº 15 de Março de 2013, estabelece o limite do uso de formaldeído em produtos para unhas, sendo 5% a concentração máxima autorizada no produto final. No entanto, os produtos que apresentam concentrações superiores a 0,05%, devem constar no rótulo condições de uso e advertências como, “Proteger as cutículas com óleo” ou “Contém formaldeído”; essa última somente para concentrações (BRASIL, 2013).

2.5 Controle de qualidade de esmaltes

O Controle de Qualidade é um conjunto de procedimentos necessários para verificar e assegurar que o produto não seja disponibilizado para uso e venda até que cumpra com a qualidade preestabelecida. Visando avaliar entre outras, características físicas e químicas de produtos em processo e produtos acabados (BRASIL, 2008).

Em meio a tantas cores, texturas e marcas brasileiras e estrangeiras, torna-se fundamental a observação da composição desses esmaltes, visto que muitas possuem formaldeído e tolueno, que podem causar alergia, além de outros problemas de saúde. Antes de chegar às unhas das consumidoras, o esmalte deve passar por uma série de ensaios químicos (análise qualitativa e quantitativa), organolépticos e físico-químicos, a fim de proporcionar produtos mais seguros, eficazes e que atendam às expectativas do usuário, colaborando assim com a proteção à saúde. Entre os ensaios estão: doseamento de substâncias específicas em meio à mistura, análise da cor, aspecto e odor, viscosidade, centrifugação, tempo de secagem, espalhabilidade, pH e densidade. Assim, a verificação da conformidade das especificações deve ser vista como um requisito necessário para a garantia da qualidade, segurança e eficácia dos produtos (BRANDÃO, 2011; BRASIL, 2008).

2.5.1 Métodos para determinação de formaldeído

A metodologia descrita no manual da ANVISA delinea a identificação e o doseamento de formaldeído isolado ou com outros conservantes não libertadores de formaldeído em produtos cosméticos. Baseia-se no princípio de que o formaldeído livre e combinado, em meio sulfúrico, na presença do reagente de Schiff, indica uma coloração rosa (BRASIL, 2008). A utilização de ácido cromotrópico tem sido recomendada pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional - NIOSH, em seus métodos de referência P & CAM 125, 235 e 3500 (GASPARINI et al., 2008).

Desde voltametria por corrente alternada, potenciometria, titulometria, espectrofotometria entre outros, vários são os métodos utilizados na determinação do formaldeído, contudo o mais utilizado baseia-se em espectrofotometria, devido ao baixo custo, fácil aplicação e elevada sensibilidade.

A maioria dos métodos utilizados para a determinação de formaldeído utiliza reagentes corrosivos ou tóxicos e gera resíduos químicos. Com a finalidade de eliminar o uso de ácido concentrado, corrosivo e perigoso foi proposto um novo método para a determinação espectrofotométrica de formaldeído. O método analítico verde que utiliza a reação de formaldeído com ácido cromotrópico na presença de sulfato de magnésio, capaz de produzir um complexo colorido com máximo de absorção a 535 nm (GASPARINI et al., 2008).

2.5.2 Parâmetros para validação de métodos analíticos

O FDA define validação como sendo “uma evidência documentada estabelecida que fornece com alto grau de confiança que um processo específico irá gerar de forma consistente um produto que esteja de acordo com as especificações pré-determinadas e atributos de qualidade” (FDA, 2001). O objetivo de uma validação é demonstrar que o método é apropriado para a finalidade pretendida, ou seja, a determinação qualitativa, semi-quantitativa e/ou quantitativa de fármacos e outras substâncias em produtos farmacêuticos (BRASIL, 2003).

A ANVISA preconiza que a validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para tanto, deve apresentar como parâmetros analíticos: especificidade, linearidade, intervalo, limite de detecção

(sensibilidade), limite de quantificação, precisão, exatidão e robustez adequados à análise (BRASIL, 2003).

2.5.2.1 Especificidade

As diretrizes da comunidade Européia, ANVISA e INMETRO usam o termo especificidade como sinônimo de seletividade. Por definição, a especificidade refere-se ao método capaz de produzir resposta para uma única substância, enquanto o termo seletividade refere-se ao método que produz respostas para várias substâncias, mas que, no entanto, é capaz de distinguir uma das outras (PASCHOAL et al., 2008).

2.5.2.2 Linearidade

A linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica em demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo específico. Para o estudo da linearidade faz-se necessária a obtenção de uma curva analítica, sendo o eixo x correspondente aos valores de concentração da amostra e o eixo y, os valores de resposta obtidos com a variação de concentração (BRASIL, 2003).

De acordo com as recomendações da FDA – Food of Drug Administration, 2001, a curva analítica deve ser construída usando amostras com o analito para no mínimo cinco níveis de concentrações, abrangendo a faixa de concentração esperada. Como critérios de avaliação, a FDA recomenda que os resultados devem ser analisados por métodos estatísticos (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados).

A RE ANVISA 899/2003 segue as recomendações da FDA e acrescenta que devem ser apresentados os coeficientes linear (b) e angular (a), e que o coeficiente de correlação linear (r) deve ser igual ou superior a 0,99. Assim, a equação da reta é definida como, $y = ax+b$.

A IUPAC recomenda que os níveis de concentração da curva analítica devem ser igualmente espaçadas entre si, estar sobre a faixa de concentração de interesse, e abranger a faixa de 0 a 150% do valor esperado. Os padrões analíticos devem ser analisados no mínimo em duplicata (THOMPSON et al., 2002).

2.5.2.3 Intervalo

De acordo com RE 899 (2003), o intervalo especificado é a faixa entre os limites de quantificação superior e inferior de um método analítico. Geralmente, provém do estudo de linearidade e depende da aplicação pretendida do método; no ensaio, para determinação quantitativa do analito em matérias primas ou formas farmacêuticas, o alcance deve ser de 80% a 120% da concentração teórica do teste.

2.5.2.4 Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica (BRASIL, 2003; INMETRO, 2003). A ANVISA estabelece que a estimativa do LD pode ser feita com base na relação de 3 vezes o ruído da linha base. Pode ser determinado através da equação 1.

$$LD = \frac{3 \cdot DP_a}{IC} \quad (1)$$

onde:

DP_a = desvio padrão do intercepto com o eixo y;

IC = inclinação da curva analítica.

Softwares como o Microsoft excel® e programas como o graphpad® podem estimar os desvios padrão relativos e os parâmetros da curva.

2.5.2.5 Limite de quantificação (LQ)

De acordo com a RE 899 (2003), o limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Este parâmetro é determinado pela equação 2.

() _____

(2)

onde:

DPa = desvio padrão do intercepto com o eixo y;

IC = inclinação da curva.

2.5.2.6 Precisão

A precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, em condições experimentais definidas. Quanto mais próximos os valores experimentais obtidos estiverem entre si, maior será a precisão (THOMPSON et al., 2002).

A avaliação da precisão é subdividida em três etapas: repetibilidade ou precisão intradia (mede-se o grau de variação de uma série de replicatas em um curto intervalo de tempo), precisão intermédica ou precisão interdica (obtidos em dias diferentes, com analistas diferentes) e reprodutibilidade (mede a precisão do método quando executado em diferentes laboratórios) (BRASIL, 2003).

A precisão pode ser expressa como o desvio padrão (DP) ou desvio padrão relativo (DPR) (coeficiente de variação) de uma série de medidas (equação 3) (BRASIL, 2003).

()⁽¹⁾ _____

(3)

Onde:

$$\sqrt{\frac{\sum (\quad)}{n}}$$

C_i = concentração determinada;

CMD = concentração média determinada;

n = números de medições.

De acordo com a ANVISA, o valor máximo aceitável de DPR é variável com a metodologia empregada, a concentração teórica do analito, o tipo de matriz e a finalidade do método e não deve ser superior a 5%.

2.5.2.7 Exatidão

A exatidão do método é definida pela relação entre o valor encontrado pelo método e o valor da concentração do analito em estudo, sendo calculada pela equação 4 (BRASIL, 2003).

$$(\%) = \frac{\text{CMD} - \text{CT}}{\text{CT}} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

CMD = concentração média determinada;

CT = concentração teórica.

A exatidão deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade, do intervalo linear e da seletividade, sendo verificada a partir de 3 (três) concentrações, baixa, média e alta, em triplicata (BRASIL, 2003).

2.5.2.8 Robustez

A robustez de um método analítico é a medida de sua capacidade em resistir a pequenas e deliberadas variações dos parâmetros analíticos. Essas variações podem ser mudanças na concentração do analito mediante a variação da temperatura, pH, luz, solvente e tempo de extração (BRASIL, 2003; GREEN, 1996).

2.5.3 Avaliação organoléptica

As propriedades organolépticas podem ser analisadas a olho nu, observando variação da cor, uniformidade do conteúdo (aspecto), mudança na cor e odor característico (BRANDÃO, 2011).

2.5.4 Viscosidade

A reologia é um parâmetro importante para avaliação do comportamento de fluxo do material, determinando como este flui ou deforma, sob influências externas. Seu estudo abrange entre outros parâmetros, a viscosidade e a densidade (CHORILLI et al., 2007). A viscosidade é uma medida da resistência de um sistema ao fluxo quando submetido a um estresse mecânico; logo, quanto maior a viscosidade, maior será a resistência e a força a ser aplicada para produzir o fluxo com uma determinada velocidade (CORRÊA et al., 2005; THOMPSON, 2006).

2.5.8 Teste de centrifugação

O teste de centrifugação simula um aumento da força da gravidade, por meio de estresse na amostra, aumentando a mobilidade das partículas e antecipando possíveis instabilidades que podem ser desde precipitação ou separação de fases, até formação de caking, coalescência, entre outras (BRASIL, 2004). Atualmente existem diversos tipos de esmaltes com altos teores de pigmentos, sendo esse teste importante na avaliação dos agentes de suspensão utilizados na fórmula. Esses agentes auxiliam a manutenção dos pigmentos em suspensão, evitando o efeito de sinérese (NITRO QUÍMICA, 2014). Quanto mais densos os pigmentos utilizados, maior a probabilidade de haver decantação. Deve-se destacar também que a viscosidade do sistema está diretamente ligada à suspensão dos componentes do esmalte limitando ou impedindo uma possível separação de fases.

2.5.9 Tempo de secagem

Secagem é uma operação destinada à remoção de um líquido agregado a um sólido para uma fase gasosa insaturada através de vaporização térmica (MUGNAINI, 2013). Mas especificamente para os esmaltes, esses líquidos são os solventes presentes na fórmula. A mistura de solventes tem a função de dar estabilização a fórmula, determinando o tempo de secagem. Por ser uma substância líquida volátil, se o solvente não estiver bem misturado e evaporar antes dos demais componentes, irão aparecer as indesejáveis “bolhinhas”, que influenciam na estética do produto aplicado (CRQ, 2013).

2.5.10 Espalhabilidade

A espalhabilidade é definida como a expansão de uma formulação semi-sólida sobre uma superfície após determinado período. Baseia-se na resistência ao movimento forçado, e é uma das características essenciais para as formas cosméticas destinadas à aplicação tópica, pois está intimamente relacionada com a aplicação em determinado local. Para os esmaltes, uma boa espalhabilidade irá permitir melhor cobertura e uniformização do conteúdo. Os resultados da avaliação reológica corroboram os obtidos na determinação da espalhabilidade (ZANIN et. al, 2001; BORGHETTI, 2006).

2.5.8 pH

O valor do pH (potência de hidrogênio) expressa a intensidade da condição ácida ou básica de um determinado meio, tendo em conta o seu valor numa escala de 0 a 14. Para a temperatura de 25°C, um meio aquoso será ácido se tiver pH de 0 a 6,9, básico se o pH for de 7,1 a 14, e neutro para pH igual a 7 (MORAIS, 2013).

2.5.10 Densidade

A densidade é uma propriedade física definida como a relação entre a massa e volume de uma dada substância. Geralmente para os líquidos, é determinada empregando-se picnômetro ou densímetro (BRASIL, 2004; BRASIL, 2008).

6. OBJETIVOS

4.3 Objetivo geral

Identificar e validar o método analítico para doseamento do formaldeído em esmaltes de unha e determinar os parâmetros físico-químicos das formulações.

4.4 Objetivos específicos

- Validação de metodologia analítica para quantificação de formaldeído;
- Identificar e quantificar o formaldeído em esmaltes;
- Verificar características organolépticas – aspecto e cor;
- Avaliar parâmetros físico-químicos dos esmaltes – pH, espalhabilidade, viscosidade, densidade, tempo de secagem e teste de centrifugação.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 MATERIAL

4.1.1 Matérias-primas

Esmaltes (Revlon® - P1 e P2, Sadok® – A1 e A4, Ella® – A2 e A5, Risqué® – A3 e A6); Formaldeído 37% m/v (Impex); Ácido cromotrópico 98,5% m/v (Sal dissódico dihidratado, Sigma-Aldrich); Sulfato de magnésio 98% m/v (Sigma-Aldrich); Fucsina básica (Proquímios); Sulfito de sódio heptahidratado (Quimisa); Ácido sulfúrico 98% (Vetec); Acetona P.A (Impex); Álcool etílico absoluto P.A (Impex); Trietanolamina (Codossal química); Água destilada.

4.1.2 Vidrarias e materiais

Foram utilizadas vidrarias de uso comum em laboratório. Béqueres de diferentes capacidades, balões volumétricos de 25 mL, 100 mL e 1000 mL, picnômetro 5 mL, cubeta de vidro, caminho ótico 10 mm; placa de vidro 20 x 20 cm, bastões de vidro, cálices, espátulas de metal, vidros de relógio, estantes, pipetas automáticas, papel de filtro, tubos de ensaios e funil, fita indicadora de pH, termômetro.

4.1.3 Equipamentos utilizados nos experimentos

Espectrofotômetro BEL Photonics modelo SP 1102; Espectrofotômetro UV/VIS, marca Biospectro, modelo SP-220; Banho termostático Nova, modelo NI 1254; pHmetro HANNA, modelo pH 21; Viscosímetro Rotativo Analógico MDJ-1; Centrífuga Centribio, modelo 80-2B; Balança analítica Edutec, modelo FA-2104N; Chapa aquecedora GP científica 2002; Rota-evaporador Quimis Q-344B.

5.2 MÉTODOS

4.2.1 Amostras estudadas

O esmalte estabelecido como padrão de referência foi o Revlon®, por ter sido o primeiro esmalte desenvolvido mundialmente em 1925. O restante da amostra foi composto por esmaltes de qualidade desconhecida, de três marcas diferentes, escolhidas por serem consideradas populares, de fácil aquisição e mais comumente utilizadas. Tais amostras foram compradas em lojas especializadas em cosméticos, apresentando tonalidades vermelhas e claras.

As amostras foram denominadas P1, A1, A2 e A3 (tons vermelhos), P2, A4, A5 e A6 (tons claros) e suas composições qualitativas estão descritas no apêndice A.

4.2.2 Doseamento de formaldeído

Duas metodologias foram utilizadas para identificar e quantificar o teor de formaldeído nos esmaltes: O método de identificação sugerido pelo Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos (BRASIL, 2008), adaptado para quantificação do formaldeído, através da construção de uma curva de linearidade por espectrofotometria, sendo a metodologia validada segundo os critérios estabelecidos pela RE 899/2003, e o método padrão recomendado pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH, 1994), seguido com as modificações descritas por Gasparini (GASPARINI et al., 2008).

4.2.2.1 Método ANVISA de quantificação – análise por espectrofotometria VIS

4.2.2.1.1 Preparo das soluções

A solução estoque de formaldeído com concentração de 1000 mg L⁻¹ (Apêndice B) foi preparada por diluição de 2,70 mL da solução de formaldeído a 37% (v/v) em um balão de 1000 mL com água destilada (GASPARINI et al., 2008).

Para preparar o reagente de Schiff mediu-se 100 mg de fucsina básica em um béquer e foi dissolvido em 75 mL de água a 80 °C. Após o resfriamento, foi

acrescentado 2,5 g de sulfito de sódio heptaidratado, completando com água até 100 mL em balão volumétrico (BRASIL, 2008).

O ácido sulfúrico 1M resultou da diluição de 5,3 mL de ácido sulfúrico 98% em quantidade suficiente de água destilada para 100 mL.

4.2.2.2 Validação

4.2.2.2.1 Varredura

Para seleção do comprimento de onda de máxima absorção foram realizadas leituras no espectrofotômetro nos comprimentos de onda de 400 à 700 nm a partir de amostra preparada como segue: 4 mL da solução padrão de formaldeído, com concentração equivalente a $40 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Apêndice C) foram colocados em um balão volumétrico, acrescida de 2 mL de reagente de Schiff, 2 gotas de ácido sulfúrico à 1 M e água destilada q.s.p. 100 mL. O branco utilizado foi preparado com 2 mL de reagente de Schiff, 2 gotas de ácido sulfúrico à 1M e água destilada q.s.p. 100 mL.

4.2.2.2.2 Especificidade

4.2.2.2.2.1 Preparo das amostras

Branco: Foram colocados num balão volumétrico 2 mL de reagente de Schiff e 2 gotas de ácido sulfúrico 1 M e o volume completado com água destilada para 100 mL.

Solução 1 – formaldeído sem esmalte: Foram colocados num balão volumétrico 4 mL da solução estoque de formaldeído, seguido de 2 mL de reagente de Schiff e 2 gotas de ácido sulfúrico 1 M, completando-se o volume para 100 mL com água destilada.

Solução 2 – esmalte com formaldeído: Foram medidos 2 g do esmalte e adicionado 2 gotas de ácido sulfúrico 1 M e 2 mL de reagente de Schiff. Agitou-se e deixou reagir durante cinco minutos. Em seguida, foi acrescentado cerca de 20 mL de água destilada deixando reagir por mais 5 minutos. Após esse tempo, a amostra foi filtrada em balão volumétrico sendo o seu volume completado para 100 mL com água destilada.

Solução 3 – esmalte sem formaldeído: Foi preparado da mesma forma que o ensaio do esmalte com formaldeído. Foram medidos 2 g do esmalte e adicionado 2 gotas de ácido sulfúrico 1 M e 2 mL de reagente de Schiff. Agitou-se e deixou reagir durante cinco minutos. Em seguida foi acrescentado cerca de 20 mL de água destilada deixando reagir por mais 5 minutos. Após esse tempo, a amostra foi filtrada em balão volumétrico sendo o seu volume completado para 100 mL com água destilada.

4.2.2.2.2 Ensaio

O ensaio de especificidade do método foi conduzido com um esmalte contendo formaldeído explícito no rótulo e um esmalte sem o ativo, para verificar se os excipientes presentes no esmalte iriam absorver no mesmo comprimento de onda do formaldeído. Para tanto, foram analisados quatro amostras, descritas acima. As amostras foram analisadas em triplicata à um comprimento de onda de 560nm.

4.2.2.2.3 Linearidade e Intervalo

A linearidade do método foi avaliada através da construção de uma curva de calibração em triplicata da seguinte forma: 1; 2; 3; 4; 5; 6 e 7 mL da solução estoque de formaldeído foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, onde foram adicionados 2 mL do reagente de Schiff e 2 gotas de ácido sulfúrico 1 M, com agitação. Esperou-se 5 minutos para ocorrer à reação e completou-se com água destilada, resultando em concentrações de 10 a 70 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Apêndice D) que compreenderam o intervalo de análise de 25 a 175% (Apêndice E) de quantificação (BRASIL, 2003). As medições da absorbância foram registradas em 560 nm. A regressão linear foi obtida estatisticamente pelo programa graphpad prisma 5.0®.

4.2.2.2.4 Limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram verificados utilizando as equações dispostas na RE 899/2003. O desvio padrão do intercepto com o eixo y (DPa) e a inclinação da reta (IC) foram obtidos a partir da equação da reta oriunda da curva de calibração.

4.2.2.2.5 Precisão

A precisão foi avaliada pelo cálculo do desvio padrão relativo das concentrações obtidas. Nesse ensaio, avaliou-se a repetibilidade, verificada por seis determinações, contemplando a concentração de 30 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; a precisão intermediária, determinada em dias diferentes, por analistas diferentes, em triplicata com concentração de 30 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e a reprodutibilidade, verificada em equipamentos diferentes e com três repetições na mesma concentração anterior.

4.2.2.2.6 Exatidão

O parâmetro exatidão foi avaliado pela análise de amostras em concentrações baixa (10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$), média (30 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) e alta (60 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) em triplicata, totalizando nove determinações e seu valor expresso segundo a equação constante na RE 899/2003.

4.2.2.2.7 Robustez

O ensaio foi determinado a partir da variação dos seguintes parâmetros: temperatura (5, 25 e 50°C) e pH (4, 7 e 10). A amostra analisada foi preparada transferindo 3mL da solução estoque de formaldeído para um balão volumétrico de 100 mL, onde foi adicionado 2 mL do reagente de Schiff e 2 gotas de ácido sulfúrico a 1 M, com agitação e completado com água destilada; essa solução apresentou pH 4. Para alteração da temperatura a solução foi aquecida em chapa quente até 50°C (aferida com termômetro) e o resfriamento se deu em geladeira até 5°C (aferida com termômetro). Para modificar o pH foi utilizado um q.s. de trietanolamina até pH 7 e 10, confirmado com fita indicadora. As análises foram realizadas em triplicata para todos os parâmetros da robustez.

4.2.2.3 Método ANVISA – Doseamento do formaldeído (ANVISA, 2008)

A identificação e quantificação do formaldeído nas soluções foi realizada através da reação que ocorre entre o reagente de Schiff e o formaldeído em meio sulfúrico, produzindo um composto rosa ou malva, que indica a presença de

formaldeído em concentração superior a 0,01%. Após preparo das amostras, as leituras da absorbância foram realizadas em 560 nm. O estudo foi realizado em triplicata.

4.2.2.3.1 Preparo das amostras

Foram medidos 2 g de cada esmalte e adicionado duas gotas de ácido sulfúrico 1 M e 2 mL de reagente de Schiff. Agitou-se e deixou reagir durante cinco minutos. Em seguida foi acrescentado cerca de 20 mL de água destilada deixando reagir por mais 5 minutos. Após esse tempo, a amostra foi filtrada em balão volumétrico sendo o seu volume completado para 100 mL.

4.2.2.4 Método Gasparini (GASPARINI et al., 2008)

4.2.2.4.1 Preparo das soluções

Foi utilizada a solução estoque descrita anteriormente (Apêndice B).

Preparou-se uma solução aquosa de ácido cromotrópico (CA) a 5% (m/v), dissolvendo 1,25 g de soluto em água destilada num balão de 25 mL.

A solução aquosa de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 60% (m/v), foi obtida dissolvendo 60 g do soluto em água destilada num balão de 100 mL.

4.2.2.4.2 Preparo das amostras

Para testar a robustez do método, diferentes solventes foram avaliados para solubilização do esmalte. Foram medidos 0,5 g de cada amostra em estudo, em seguida foram dissolvidas em álcool absoluto e água destilada em balões de 100 mL e filtradas em papel de filtro. Alíquotas de 1,0 mL das soluções foram transferidas para tubos de ensaio juntamente com 290 μL de ácido cromotrópico 5% (m/v) e 3,0 mL de sulfato de magnésio a 60% (m/v). Os tubos foram aquecidos durante 60 minutos em banho de vapor (100°C), seguido de arrefecimento até 25 °C. As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL, sendo o volume completado com água destilada.

Ainda para avaliar a robustez, os solventes do esmalte foram extraídos. Para tanto, 10 mL de esmalte foram levados à rota-evaporador por 60 minutos. A seguir, mediu-se 0,5 g do material extraído e dissolveu-se em água destilada em balão de 100 mL. A partir de então, procedeu-se como descrito na metodologia supracitada.

Para analisar os resultados, a metodologia foi repetida utilizando 1 g de solução estoque de formaldeído solubilizada em álcool absoluto e em água destilada.

Após preparo das amostras, seguiram-se as leituras em espectrofotômetro no comprimento de onda de 535 nm.

4.2.3 Análise macroscópica e parâmetros físico-químicos

Foi realizada análise macroscópica e testes físico-químicos nas amostras de esmaltes para determinar suas características em relação ao padrão de referência: aspecto, cor, tempo de secagem, espalhabilidade, viscosidade, densidade, centrifugação e pH.

4.2.3.1 Aspecto e cor

As amostras foram comparadas, por meio de observação visual, quanto as características macroscópicas da amostra de referência (padrão) ou se apresentaram alterações do tipo separação de fases, precipitação, turvação, entre outros. Quanto à cor, foi realizada análise visual (colorimetria visual), por meio de comparação entre as amostras, verificando a uniformidade da cor em todo o conteúdo da embalagem, comparando-o ao padrão de referência.

4.2.3.2 Determinação da viscosidade

A viscosidade foi realizada em triplicata utilizando-se um viscosímetro Rotativo Analógico MDJ-1. Foi utilizada 40 mL de cada formulação e selecionado o “spindle” nº 2 com velocidade de 12 rpm, procedendo-se à leitura de acordo com o procedimento operacional do aparelho, em seguida foi calculada com auxílio da equação 5 (BRASIL, 2008).

$$\eta = k \cdot a \quad (5)$$

Onde: η = viscosidade da amostra em centipoise (cP)

k = coeficiente

a = leitura no indicador do viscosímetro rotacional

4.2.3.3 Centrifugação

Em tubos de ensaio específicos para centrífuga foram adicionados 5 g das amostras, sendo submetidos a um ciclo de 2500 rpm durante 15 minutos. A homogeneidade das formulações em estudo foi avaliada através da observação macroscópica de separação de fases. O ensaio foi realizado em triplicata (RIBEIRO, KHURY, GOTTARDI, 1996; RIEGER, 1996).

4.2.3.4 Tempo de secagem

Em placa de vidro, foram sobrepostas três camadas de esmalte. Para determinar o tempo de secagem, uma agulha de 2 milímetros de diâmetro foi penetrada nas camadas de esmalte do tempo 0 até a secagem total da amostra. Os ensaios realizaram-se em triplicata e o tempo de secagem dos esmaltes em teste foi comparado ao do esmalte de referência (Adaptado de CHANDRA et al., 2012).

4.2.3.5 Espalhabilidade

Para verificação desse parâmetro, um molde plástico de 1,1 cm de diâmetro foi colocado sobre uma placa de vidro (20 cm x 20 cm). Uma amostra de 1 mL (determinado em uma seringa) foi introduzida no orifício plástico que foi retirado cuidadosamente, e sob a amostra colocada uma placa de vidro de massa pré-determinado. Após 1 min, foi calculada a superfície abrangida através da medição com uma régua do diâmetro em duas posições opostas, com posterior cálculo do diâmetro médio, de acordo com a equação 6 (BORGHETTI, 2006).

$$d = \frac{d1 \times d2}{2} \quad (6)$$

Onde:

d= diâmetro total

d1= diâmetro horizontal

d2= diâmetro vertical

A espalhabilidade (E_i), determinada a 25°C, foi calculada através da equação 7:

$$E_i = \frac{d^2 \times \pi}{4} \quad (7)$$

Onde:

E_i = espalhabilidade da amostra para massa i (mm)

d = diâmetro médio (mm)

π = 3,14

Os valores da espalhabilidade em função das massas adicionados é determinado através de 3 medições, calculando-se a média entre elas (BORGHETTI, 2006).

4.2.3.6 Determinação do pH

Para a determinação do pH foi utilizado o método potenciométrico. O pH das amostras foram verificados em triplicata a temperatura ambiente, inserindo o eletrodo diretamente na amostra em dispersão aquosa à 10% (p/p) (BRASIL, 2004; ISAAC et al, 2008; FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2010).

4.2.3.7 Determinação da densidade

Determinou-se a densidade por picnometria. Mediu-se o picnômetro vazio e anotou-se a massa (M_0). A seguir, foi cheio com água destilada e medido (M_1). Depois, o picnômetro (limpo e seco) foi completado com a amostra e medido mais uma vez obtendo-se a massa (M_2). A densidade foi calculada usando a equação 8 (BRASIL, 2008).

_____ (8)

Onde: d = densidade da amostra em g/cm^3

M_0 = massa do picnômetro vazio, em gramas.

M_1 = massa do picnômetro com água destilada, em gramas.

M_2 = massa do picnômetro com a amostra, em gramas.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Método ANVISA de quantificação – análise por espectrofotometria VIS

5.1.1 Validação

5.1.1.1 Varredura

De acordo com o espectro de varredura (figura 2) observa-se 560 nm como comprimento de onda de máxima absorção do formaldeído, sendo, portanto, selecionado para a validação da metodologia de dosagem do ativo. Na literatura, alguns trabalhos utilizaram a faixa de 530 a 580 nm para dosear o formaldeído. Conforme descrito no método de referência NIOSH 3500 (1994), o comprimento de onda 580 nm é usado para dosear o formaldeído por espectrofotometria após a reação com o ácido cromotrópico na presença de ácido sulfúrico concentrado. No trabalho de Gasparini et al., 2008, o formaldeído foi doseado no comprimento de onda de 535 nm, por espectrofotometria, na presença de ácido cromotrópico e sulfato de magnésio.

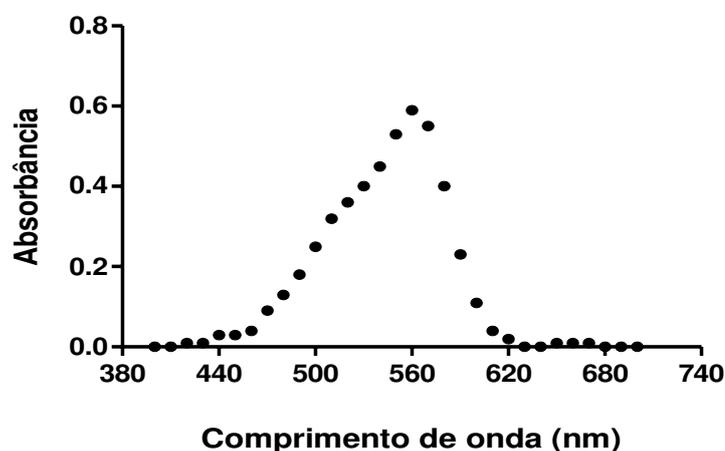


Figura 2 - Espectro de varredura da solução de formaldeído a 40 µg.mL⁻¹ (λ = 400 a 700nm)

Fonte: Dados da pesquisa

5.1.1.2 Especificidade

A especificidade do método pode ser verificada pela figura abaixo (figura 3), onde no comprimento de onda de 560 nm só houve absorbância significativa nas

amostras de esmalte que continham no rótulo a resina aril sulfonamida formaldeído em sua composição, bem como na solução de formaldeído a $40 \mu\text{g.mL}^{-1}$; os esmaltes que não continham a indicação do composto formaldeído no rótulo, apresentaram absorbâncias insignificantes. Os resultados demonstram que nesse comprimento de onda, somente o formaldeído é identificado, não havendo interferência dos outros componentes da forma cosmética esmalte.

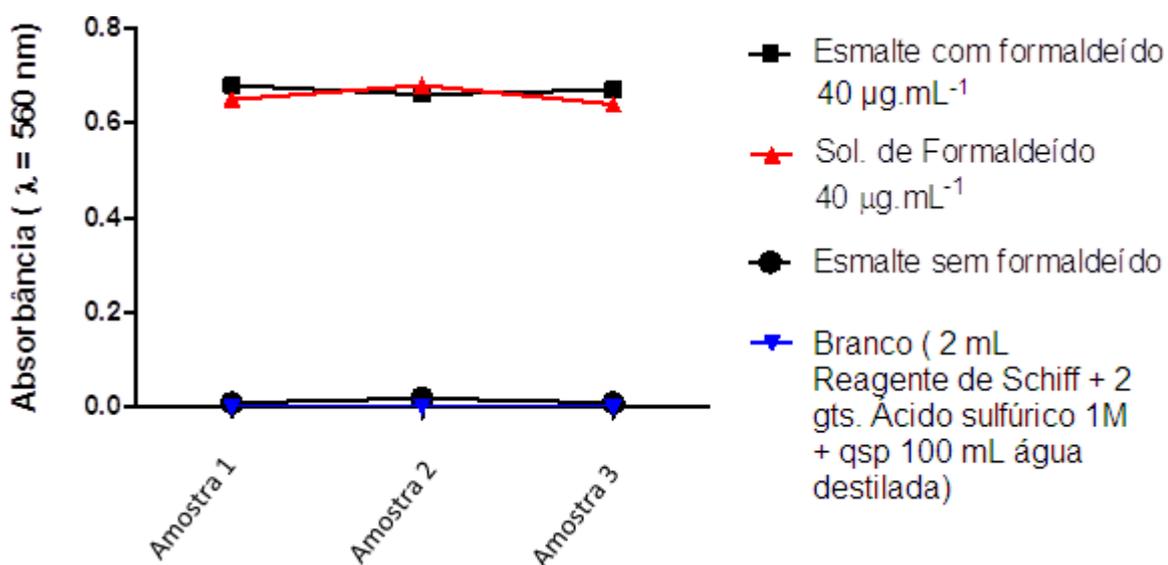


Figura 3: Especificidade do método para solução de formaldeído a $40 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e amostras de esmaltes com e sem formaldeído ($n = 3$)

Fonte: Dados da pesquisa

5.1.1.3 Linearidade e Intervalo

A curva analítica obtida demonstrou que a absorbância espectral é diretamente proporcional à concentração do formaldeído na amostra, visualizada graficamente na figura 4. A equação da reta para a mesma apresentou-se como: $Y = 0,01399x + 0,03524$ com valor de $r = 0,9995$.

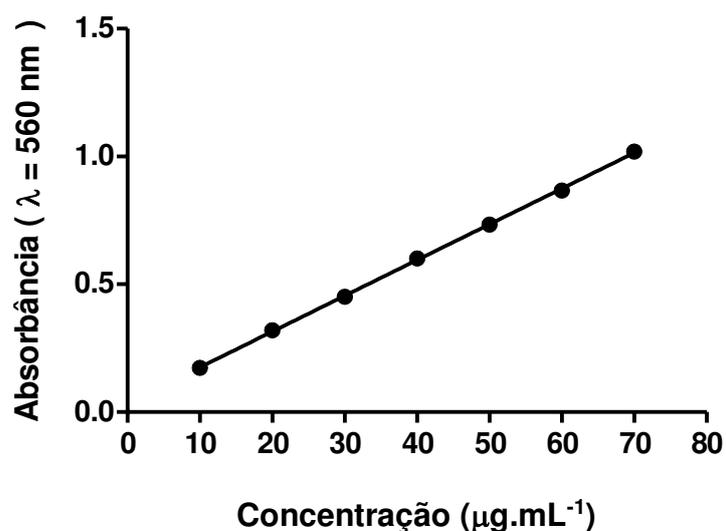


Figura 4: Curva analítica padrão das soluções de formaldeído, obtida por espectrofotometria VIS em 560 nm (n = 3)

Fonte: Dados da pesquisa

Verifica-se que a reta de calibração obtida das três curvas construídas apresenta um coeficiente de correlação superior a 0,99, atendendo, portanto, ao preconizado pela legislação vigente (RE 899/2003).

A faixa de trabalho linear da curva de calibração (10 a 70 μg.mL⁻¹) contemplou a faixa de concentração esperada para as amostras do ensaio cujos valores situaram-se em torno do centro da curva de calibração, permitindo o doseamento do formaldeído nos esmaltes de forma satisfatória.

5.1.1.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

A sensibilidade do método foi avaliada pela determinação dos limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD); os valores obtidos foram 25,19 e 7,55 μg.mL⁻¹, respectivamente, indicando uma sensibilidade limitada, pois esses valores foram mais altos que o esperado. LQ e LD baixos são de extrema importância, uma vez que, concentrações reduzidas serão detectadas e quantificadas com segurança. Esse método detecta o formaldeído a partir de 0,03%, mas só quantifica seguramente concentrações acima de 0,13%.

5.1.1.5 Precisão

A precisão foi avaliada pelos estudos de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A repetibilidade revelou coeficiente de variância (DPR) de 2,46%. A precisão intermediária mostrou valores de desvio padrão relativo de 2,691 a 3,886% e a reprodutibilidade apresentou DPR em torno de 2,2% (tabela 1). Desse modo, os valores do coeficiente de variância (DPR) de todos os parâmetros da precisão ficaram abaixo do valor máximo exigido de 5% na RE 899/2003 (BRASIL, 2003).

Tabela 1: Valores experimentais obtidos para o ensaio de precisão do método de determinação do formaldeído (n = 3)

Ensaio	C* ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	C** ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	DP***	DPR**** (%)	
Repetibilidade	30	30,22	0,744	2,460	
Precisão intermediária	Analista 1	30	30,03	0,808	2,691
		30	30,53	0,751	2,458
	Analista 2	30	31,70	1,114	3,513
		30	31,20	1,212	3,886
Reprodutibilidade	Equipamento 1	30	31,23	0,702	2,249
	Equipamento 2	30	30,93	0,691	2,234

Fonte: Dados da pesquisa

*C – Concentração teórica ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)

**C – Concentração experimental média

***DP – Desvio Padrão

****DPR% – Desvio Padrão Relativo em porcentagem

5.1.1.6 Exatidão

Para o ensaio de exatidão, pela análise de amostras em concentrações baixa, média e alta em triplicata, foram encontrados os resultados 95,3 - 100,1 - 99,8% (tabela 2). De acordo com Brito (2003) quando a concentração do analito é maior ou

igual a 0,01% e menor que 1%, o resultado para a recuperação do analito deve estar compreendido entre 90 e 105%.

Tabela 2: Resultados do ensaio de exatidão para diferentes concentrações de formaldeído (n = 3)

Concentração de formaldeído ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)				Dados Estatísticos			
Teórica	Experimental			Média	DP	DPR (%)	Exatidão (%)
10	9,3	9,3	10	9,53	0,40415	4,23929	95,3
30	30,5	29,1	30,5	30,03	0,80829	2,69131	100,1
60	58,9	59,6	61,1	59,87	1,12398	1,87747	99,8

Fonte: Dados da pesquisa

5.1.1.7 Robustez

A solução de análise utilizada para avaliar a robustez do método apresentou pH 4, temperatura de 25°C e concentração de 33,87 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ de formaldeído, exibindo uma coloração rósea própria da reação entre o formaldeído e o reagente de Schiff na presença do ácido sulfúrico.

Ao variar temperatura e pH, o método sofreu interferência em relação a tais parâmetros; em baixas temperaturas, ocorreu uma diminuição na absorção, resultando em uma menor concentração; em altas temperaturas, ocorreu o inverso, ou seja, um aumento na absorção. Com relação ao pH, a neutralidade e alcalinidade não permitiram que o formaldeído fosse identificado, apresentando absorbância igual a zero, após desaparecimento da cor rosa, tanto em pH 7 quanto em pH 10. O formaldeído a 37% apresenta pH entre 2,5 e 4,0, sendo incompatível com materiais alcalinos (SIGMA-ALDRICH, 2014). Diante do exposto, o método é considerado robusto a temperatura ambiente (± 25 °C) e pH ácido (pH 4) (tabela 3).

Tabela – 3: Resultados da Robustez segundo variações de temperatura e pH (n = 3)

Parâmetro		C* ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$)	C** ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$)	DP***	DPR%****
Temperatura (C°)	5	30	22,72	0,68	2,97
	25	30	33,87	1,07	3,16
	50	30	69,53	3,09	4,44
pH	4	30	33,87	1,07	3,16
	7	30	0	0	0
	10	30	0	0	0

Fonte: Dados da pesquisa

5.2 Método ANVISA – Doseamento do formaldeído (BRASIL, 2008)

A reação que ocorre entre o reagente de Schiff e o formaldeído em meio sulfúrico, produz um composto rosa ou malva, que indica a presença de formaldeído em concentração superior a 0,01% (BRASIL, 2008), possibilitando o seu doseamento nos esmaltes em estudo (figura 5).

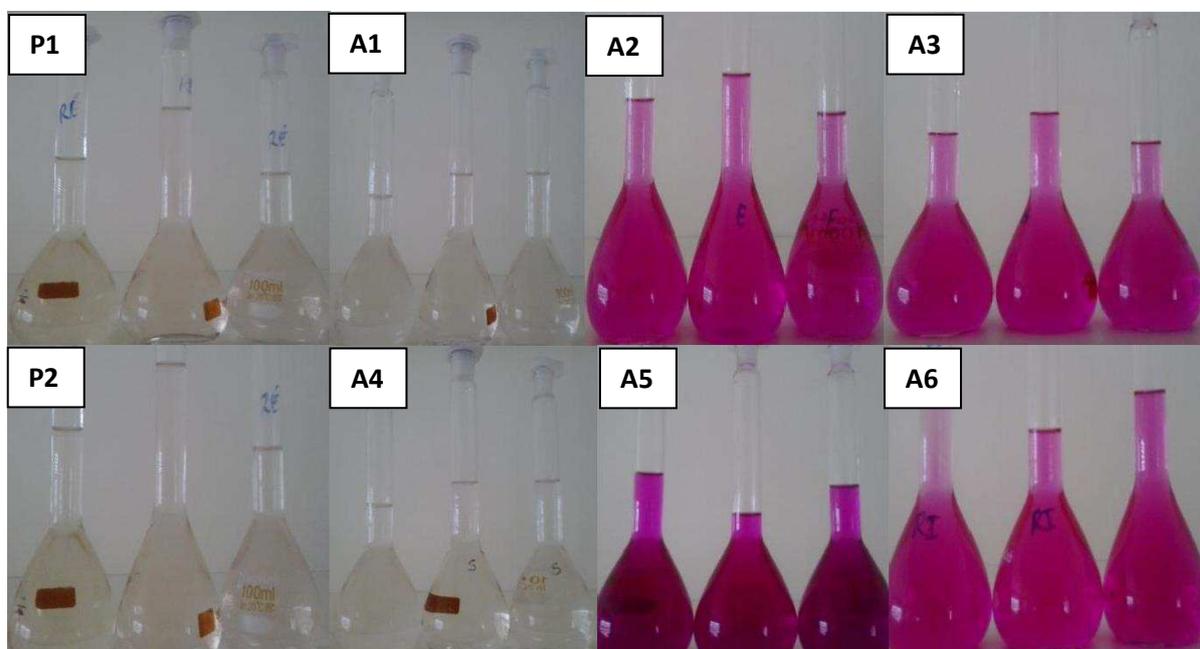


Figura 5: Soluções das amostras de esmaltes com reagente de Schiff e ácido sulfúrico; P1, A1, P2 e A4: esmaltes com ausência de formaldeído; A2, A3, A5 e A6: esmaltes com presença de formaldeído.

(n = 3)

Fonte: Dados da pesquisa

Os resultados das leituras das absorvâncias realizadas em comprimento de onda 560 nm, encontram-se no Apêndice F.

As amostras padrão não apresentaram formaldeído em sua composição estando em conformidade com as informações descritas nos rótulos. As amostras A1 e A4 também são isentas de formaldeído de acordo com seus rótulos e as análises realizadas. As amostras A2, A3, A5 e A6 indicavam em seus rótulos a presença da resina arilsulfonamida formaldeído; o ativo foi confirmado pela análise espectrofotométrica nas concentrações de 0,16; 0,17; 0,22 e 0,07%, respectivamente (Apêndice F). Esses percentuais estão de acordo com a legislação vigente – RDC 15/2013 – que estabelece 5% como valor máximo de formaldeído nos esmaltes (BRASIL, 2013). A mesma resolução preconiza algumas condições de uso e advertências que devem constar no rótulo, as quais são: “proteger as cutículas com óleo” e “contém formaldeído” (para concentrações superiores a 0,05% no produto final), contudo tais especificações não foram cumpridas pelas amostras que continham o formaldeído, estando essas informações ausentes em seus rótulos.

5.3 Método Gasparini (GASPARINI et al., 2008)

Dos solventes utilizados para solubilização do esmalte, o álcool absoluto não foi adequado para a metodologia em questão, pois, ao adicionar o ácido cromotrópico 5% e o sulfato de magnésio a 60%, ocorreu uma separação de fases, seguida de gelificação (figura 6 - A). Essa incompatibilidade foi confirmada quando se utilizou a solução estoque de formaldeído, onde, após a adição dos reagentes, também ocorreu separação de fases e gelificação, mostrando que a incompatibilidade advém da reação entre o álcool absoluto, ácido cromotrópico e sulfato de magnésio, independente da forma cosmética em estudo.



Figura 6 – A: Solubilização de esmalte e formaldeído em solvente álcool absoluto. A1 – Separação de fases e gelificação – esmalte; A2 – Separação de fases e gelificação – solução de formaldeído (n = 3)

Fonte: Dados da pesquisa

Quando se utilizou água, não houve formação de gel; no entanto, após aquecimento, não ocorreu a reação esperada entre o ácido cromotrópico e o formaldeído que resultaria em coloração rosa/roxa. O mesmo ocorreu com o material extraído do rota-evaporador, onde não houve mudança de cor e o formaldeído não pode ser identificado e quantificado (figura 6 – B).

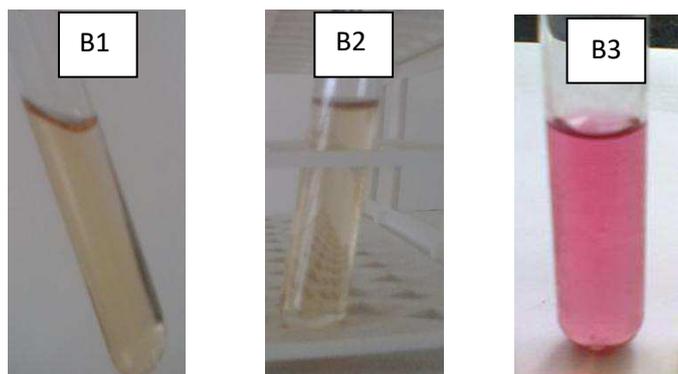


Figura 6 – B: Solubilização de esmalte e formaldeído em solvente água destilada, após aquecimento, para doseamento pelo método Gasparini: B1 – esmalte; B2 – material extraído do esmalte; B3 – solução de formaldeído (n = 3)

Fonte: Dados da pesquisa

Segundo Gasparini et. al., o método do ácido cromotrópico é altamente seletivo para o formaldeído, não desenvolvendo cor para os demais aldeídos de cadeia maior. Conforme demonstrado na figura 6B, não ocorreu reação entre o formaldeído e o ácido cromotrópico quando se utilizou a amostra de esmalte ou o material extraído da forma cosmética; no entanto, com a solução de formaldeído ocorreu a reação evidenciada pela mudança de coloração (Figura 6 – B3). Desse modo, supõe-se que o fato do formaldeído encontrar complexado na forma de resina arilsulfonamida no esmalte impediu que a reação ocorresse e impossibilitou o doseamento do formaldeído na formulação por esse método analítico.

5.4 Análise macroscópica e parâmetros físico-químicos

5.4.1 Aspecto e cor

O aspecto foi observado visualmente (Figura 7), verificando-se discordâncias em relação ao padrão de referência no que concerne aos parâmetros separação de

fases, precipitação e rachaduras, os quais são observados nas amostras A2, A5 e A6. A análise de cor realizada através da colorimetria visual (Figura 7) também revelou alterações nas amostras A5 e A6. Das amostras reprovadas, A2 e A5 pertencem a mesma marca, mas apresentam cores diferentes, mostrando que o desvio de qualidade é inerente à marca dos esmaltes independente de sua cor. As amostras A6 (tom claro), reprovada quanto aos dois parâmetros, e A3 (tom vermelho) pertencentes a mesma marca, apresentam comportamentos de qualidade distintos que podem estar relacionados às particularidades dos pigmentos utilizados e não necessariamente a marca das amostras. Em síntese, das seis amostras testadas, apenas 03 (50%) foram aprovadas quanto ao aspecto e cor (A1, A3 e A4).



Figura 7: Análise do aspecto e cor dos esmaltes estudados. Tons vermelhos (P1, A1, A2 e A3); Tons claros (P2, A4, A5 e A6).

Fonte: Dados da pesquisa

5.4.2 Viscosidade

As amostras de referência mostraram viscosidades baixas em relação às demais amostras, especialmente o padrão dos tons claros (P2), conforme dados apresentados nas tabelas 4A e 4B. A amostra A4 exibiu uma viscosidade bem superior aos demais; A3 e A6 tiveram valores mais próximos aos de referência.

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos das amostras de esmaltes (n = 3).

Tabela 4A:– Tons vermelhos.

Parâmetros	Vermelhos			
	Padrão 1	A1	A2	A3
Tempo de secagem (min)	7'10"±0'25"	13'10"±0'17"	11'20"±0'30"	6'10"±0'10"
Espalhabilidade (mm ²)	4041,5±26,1	1202,7±46,1	1272,3±36,2	1726,5±53,9
pH	3,6±0,058	3,8±0,058	3,6±0,058	3,7±0,058
Viscosidade	1070,8±56,4	2070,8±19,1	2175±50,0	1208,3±14,4
Densidade	1,0041±0,03	1,0243±0,011	0,9999±0,013	0,9995±0,007

Tabela 4B: Tons claros.

Parâmetros	Claros			
	Padrão 2	A4	A5	A6
Tempo de secagem (min)	7'10"±0'17"	10'40"±0'30"	11'10"±0'17"	7'45"±0'13"
Espalhabilidade (mm ²)	3618,8±70,5	1439,2±8,0	1224,4±45,4	2.188,4±59,6
pH	3,6±0,06	3,7±0,1	3,6±0,06	3,7±0,1
Viscosidade	670,8±31,5	4166,7±38,2	2191,7±38,2	1141,7±7,2
Densidade	1,0272±0,015	1,0496±0,02	1,0148±0,006	0,9966±0,016

Fonte: Dados da pesquisa

De acordo com Chandra et al., 2012, a viscosidade de esmaltes deve compreender a faixa de 375 a 500 cP. Para Cléber Contente, gerente de fabricação da Impala cosméticos, a faixa de viscosidade de esmaltes de unha é ampla, pois depende do tipo de esmalte – base, cremoso, transparente; geralmente, essa faixa varia de 400 a 900 cP., para garantir sua aplicação por meio de pincel de forma fácil e rápida. Altas viscosidades dificultam a aplicação, a espalhabilidade e a secagem do produto. Diante disso, as amostras de referência (P1 e P2) e as amostras A3 e A6 foram as que apresentaram viscosidades mais próximas dessas especificações.

5.4.3 Centrifugação

Os resultados do teste de centrifugação revelaram que os esmaltes de tons claros possuem maior predisposição à separação de fases, comparado aos de tons vermelhos, que se mostraram mais estáveis após o estresse aplicado. A figura 8 evidencia tais resultados.

Segundo a ANVISA, o teste de centrifugação é uma ferramenta que permite avaliar, em curto intervalo de tempo, possíveis instabilidades físicas e químicas que possam atingir as formulações (BRASIL, 2008).

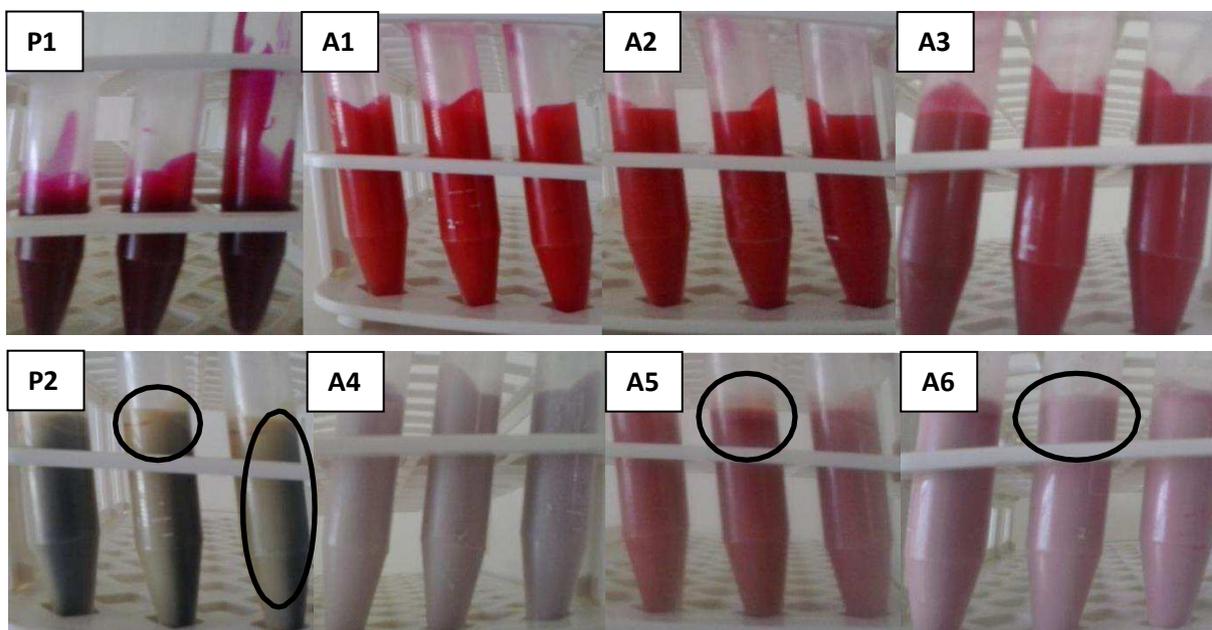


Figura 8: Resultados dos testes de centrifugação dos esmaltes de tons vermelhos e claros (n = 3).

Fonte: Dados da pesquisa

Todas as amostras de tons vermelhos não apresentaram separação de fases ou precipitação perceptíveis a olho nu, dificuldade essa, que pode ser atribuída à coloração intensa das formulações. Com relação aos tons claros, as amostras P2 (padrão de referência), A5 e A6, apresentaram separação de fases e/ou precipitação.

As formulações de esmalte apresentam uma combinação de diferentes pigmentos (orgânicos e inorgânicos) que possuem densidades e massas diferentes. Para evitar a deposição dos mesmos no fundo dos frascos utilizam-se agentes de suspensão (sílica e bentonita), cuja ação tixotrópica evita essa deposição

(FRANQUILLINO, 2011). As amostras citadas podem apresentar deficiência quanto à quantidade de agentes de suspensão utilizados em suas composições. Ressalta-se ainda, que a viscosidade é um fator adicional a ser considerado nesse aspecto, pois a velocidade de sedimentação é inversamente proporcional à viscosidade, de acordo com a Lei de Stokes (ALLEN JR. et al., 2007). Especialmente, o P2, após centrifugação, expôs uma separação de fases considerável acompanhada de precipitação acentuada dos pigmentos. A viscosidade apresentada pela formulação referida foi a menor entre as amostras ($670,8 \text{ cP} \pm 31,4$). A combinação dos fatores elencados pressupõe o comportamento observado.

5.4.4 Tempo de secagem

O tempo de secagem (TS) das formulações pode ser visualizado nas tabelas 4A e 4B. Os padrões de referências 1 e 2 apresentaram um TS de 7'10" (sete minutos e dez segundos). As amostras A3 e A6 apresentaram TS semelhante aos padrões, enquanto as amostras A1, A2, A4 e A5 apresentaram TS bem superiores, cerca de três minutos a mais que os de referência. Segundo Chandra et al., 2012, o tempo de secagem total dos esmaltes deve ser inferior a 10 minutos; dessa forma, somente os padrões 1 e 2 e as amostras A3 e A6 atenderam esse requisito de qualidade. Isto porque os esmaltes de secagem mais rápida são preferíveis pelos consumidores, pois demandam menos tempo durante a aplicação.

O tempo de secagem dos esmaltes de unha pode ser influenciado pelos constituintes da formulação, em que o sistema solvente apresenta propriedades que influenciam no desempenho deste parâmetro (CHANDRA et al., 2012).

5.4.5 Espalhabilidade

Os esmaltes de unha devem proporcionar fácil espalhamento sobre a unha para garantir a uniformidade e rapidez na aplicação. Os valores de espalhabilidade obtidos para as amostras em estudo estão listados nas tabelas 4A e 4B.

Os padrões apresentaram valores de espalhabilidade significativamente superiores em relação às demais, enquanto as outras amostras não exibiram diferenças significativas entre si em relação a esse perfil.

É importante ressaltar que o perfil de espalhabilidade se mostrou inversamente proporcional à viscosidade, sendo desejável, portanto, esmaltes menos viscosos, mas que proporcionem maior espalhabilidade, garantindo maior facilidade e maior uniformidade da cor durante a aplicação.

5.4.6 pH

Os valores de pH encontrados nos esmaltes em estudo estão descritos nas tabelas 4A e 4B. Todas as amostras apresentaram valores de pH próximos (3,6 – 3,8), sendo classificados como ácidos; no entanto, em decorrência da resistência própria da lâmina ungueal, esse valor de pH não proporciona danos para as unhas, nem para as mãos, já que, a camada córnea da pele apresenta pH de 4 a 5,5 (ROCHA, 2007). Desse modo, os esmaltes estudados apresentaram pH próximo ao fisiológico para a área onde são aplicados.

5.4.7 Densidade

Para a determinação da densidade foi utilizada a água como substância padrão, determinando assim, a densidade específica das amostras, que de acordo com os resultados mostrados nas tabelas 4A e 4B não apresentaram variação significativa em relação à densidade da água, concluindo-se que não é necessário fazer ajustes na pesagem dos esmaltes para o doseamento do formaldeído.

8. CONCLUSÕES

O crescimento do setor de esmaltes, que conta com uma grande variedade de marcas e tonalidades, e seu uso indiscriminado, demanda uma avaliação de sua qualidade, especialmente relacionado ao teor de formaldeído que deve obedecer à legislação específica. Diante do exposto, após testes laboratoriais foi possível concluir:

- A metodologia de identificação da ANVISA mostrou-se apropriada para o doseamento do formaldeído após validação;
- A metodologia validada por espectrofotometria visível em 560 nm apresentou-se específica, linear, precisa, exata e robusta para a quantificação do formaldeído;
- Os percentuais de formaldeído nos esmaltes estudados variaram de 0,07% a 0,22%, estando de acordo com a legislação vigente. Contudo, os rótulos não continham algumas informações preconizadas na mesma resolução;
- A metodologia NIOSH, modificada por Gasparini, não é adequada para dosar formaldeído em esmaltes, pois é específica para formaldeído livre, e nos esmaltes o mesmo encontra-se complexado em resina arilsulfonamida formaldeído
- Quanto às características organolépticas, as amostras A2, A5 e A6 apresentaram divergências quanto à cor e aspecto, apresentando separação de fases, rachadura e precipitação;
- Verificando os parâmetros físico-químicos viscosidade, tempo de secagem e espalhabilidade, observou-se grande variação entre as amostras testadas e os padrões de referência, diferentemente do pH e da densidade que expressaram valores muito semelhantes.

Os resultados sugerem que mesmo as marcas de esmalte mais antigas, consideradas de luxo, são passíveis de erro em sua formulação, podendo muitas vezes não atender a todas as exigências dos consumidores. As marcas de esmaltes

mais populares apresentaram qualidade aquém em relação às de referência na maioria dos parâmetros testados, mostrando que a melhor qualidade desses, embora não absoluta, reflete no seu valor agregado.

REFERÊNCIAS

ABIHPEC (Brasil). Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. 2011. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/>>. Acesso em 27 de Setembro de 2013.

ABRE (Brasil). Associação Brasileira de Embalagem. Disponível em:<<http://www.abre.org.br>>. Acesso em 27 de Setembro de 2013.

ALLEN JR, L.V.; POPOVICH, N.G.; ANSEI, H.C. **Formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos**. 8. ed. Porto Alegre: Artmed; 2007.

BELVISO, T.I. Os perigos do uso inadequado do formol na estética capilar. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 4, n. 1, p. 74-81, fev. 2011.

BORGHETTI, G. S; KNORST, M. T. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de loções O/A contendo filtros solares. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, vol. 42, n. 4, out./dez., 2006

BRANDÃO, A. Cosmetologia: beleza e saúde. **Pharmacia Brasileira**, Ano XII, nº 82 – Junho/Julho/Agosto 2011, p. 17.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos**/Uma Abordagem sobre os Ensaios Físicos e Químicos. 2ª edição, revista – Brasília: ANVISA, 2008.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos**. 1. ed. - Brasília: ANVISA, 2004, 52 p.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RDC nº 15**, de 26 de Março de 2013. Aprova o regulamento técnico e lista as substâncias de uso cosmético: acetato de chumbo, pirogalol, formaldeído e paraformaldeído e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 27 mar 2013.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução RE nº 899**, de 29 de maio de 2003. Dispõe o guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da União, Brasília, 02 jun 2003.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticida: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003.

BVS (Brasil). Biblioteca Virtual de Saúde. Disponível em: < <http://bvsalud.org/>>. Acesso em 27 de Setembro de 2013.

CÉSAR, J.; DE PAOLI, M. A., ANDRADE, J. C. A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos. **Chemkeys - Liberdade para aprender**. 2004. Disponível em: < <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/11544/open/file/article1.pdf?sequence=3>>. Acesso em 20 de novembro 2013.

CHANDRA, R.; KUMAR, S.; AGGARWAL, A. Evaluation of Nail Lacquer. **Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences**, 2(4): 379-382, 2012.

CHORILLI, M.; ZAGUE, V.; SCARPA, M.V.; LEONARDI, G.R. Influência da viscosidade do veículo na liberação in vitro da cafeína. **Revista Eletrônica de Farmácia** - ISSN 1808-0804 Vol. IV (1), 52-60, 2007.

CILENTO, A. Esmalte de unhas: Estudo, características e uso. **Cosmetics & Toiletries**. Vol. 16. Set-out 2004.

CONTENTE, C. Impala Cosméticos. Disponível em: <https://br.groups.yahoo.com/neo/groups/producaodecosmeticos/conversations/topics/5483>. Acesso em 10 de fevereiro 2014.

CORRÊA, N.M.; CAMARGO JUNIOR, F.B.; IGNÁCIO, R.F.; LEONARDI, G.R. Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. **Rev. Bras. Cienc. Farmac.** São Paulo, v. 41, n. 1, 2005.

CRQ (Brasil). Conselho Regional de Química. Disponível em: < <http://www.crq19.org.br/>>. Acesso em: 27 de Setembro de 2013.
Disponível em: < http://www.pibid.ufsj.edu.br/quimica/enviados/historia_e_composicao_de_esmalte.pdf> Acesso em: 26 de Setembro de 2013.

FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4.ed. São Paulo: Atheneu; 2010. pt.2. p.146.

FDA - Food and Drug Administration United States, Center for Drug Evaluation and Research, Center for Veterinary Medicine, Department of Health and Human Services; **Guidance for Industry, Bioanalytical Method Validation**, May, 2001.

FRANQUILINO, E. Admirável esmalte novo. **Cosmetics & Toiletries**. Vol. 23 nov.dez 2011.

GASPARINI F.; WEINERT, P.L.; LIMA, L.S.; PEZZA, L.; PEZZA, H.R. A Simple and Green Analytical Method for the Determination of Formaldehyde. **J Braz Chem Soc**. 2008; 19(8): 1531-1537.

GREEN, M.J. A practical guide to analytical method validation. **Anal. Chem. News and Features**, p. 305-309, 1996.

HELMENSTINE, A. M. **Nail Polish Chemistry, Chemical Composition of Nail Polish**. Disponível em: <[http://chemistry.about.com/od/chemical composition/a/ Nail-Polish-Chemistry.htm](http://chemistry.about.com/od/chemical%20composition/a/Nail-Polish-Chemistry.htm)>. Acesso em 20 de dezembro de 2013.

HEZE J-UNITED CHEMICAL CO. LTDA. **Toluenesulfonamide Formaldehyde Resin (MH/MS)**. Disponível em: <http://www.j-united.com/pages/PE90940_en.htm>. Acesso em 10 de janeiro de 2014.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

ISAAC, V.L.B.; CEFALI, L.C.; CHIARI, B.G.; OLIVEIRA, C.C.L.G.; SALGADO, H.R.N.; CORRÊA, M.A. Protocolo para ensaios físico-químicos de estabilidade de fitocosméticos. **Rev Ciênc Farm Básica Apl**. 2008; 29(1): 81-96.

MORAIS, J. **O valor do pH**. UE– Departamento de Química e Instituto de Ciências Agrárias Mediterrânicas Departamento. Disponível em: <http://www.videos.uevora.pt/quimica_para_todos/valor_ph.pdf> Acesso em 27 de outubro de 2013.

MUGNAINI, S.C. Contribuição do estudo da secagem com micro-ondas de dióxido de alumínio. 2013. 95f. Dissertação (Mestrado em engenharia de processos químicos e bioquímicos). Centro Universitário do Instituto Mauá de tecnologia. Escola de Engenharia de Mauá. São Caetano do Sul - SP, 2013.

NIOSH – National Institute for Occupational Safety and Health. **Manual of Analytical Methods (NMAN): method 3500 (2)-formaldehyde**, 4th ed. US Department Health, Education and Welfare, 1994.

NITRO QUÍMICA. **Manual técnico de nitrocellulose**. Disponível em: <
[http://www.kadion.com/pdf/Resinas/Manual%20Tecnico_Nitrocelulosa%20\(Parte1\).pdf](http://www.kadion.com/pdf/Resinas/Manual%20Tecnico_Nitrocelulosa%20(Parte1).pdf)>. Acesso em 17 de janeiro de 2014.

OLIVON, B. **O promissor mercado de esmaltes**. Disponível em: <
<http://exame.abril.com.br/negocios/noticias/promissor-mercado-esmaltes-594177>>. Acesso em 27 de janeiro de 2014.

PAN-AMERICANA S/A - INDÚSTRIAS QUÍMICAS. **Resimpol 100 (Aryl sulfonamide formaldehyde resin)**. Revisão: outubro/2005. Disponível em: <
<http://www.panamericana.com.br/panamericana/uploads/fispqs/SC/FISPQ%20-%20R%20100.pdf>>. Acesso em 27 de janeiro de 2014.

PASCHOAL, J.A.R.; RATH, S.; AIROLDI, F.P.S.; REYES, F.G.R. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 5, 1190-1198, 2008.

RIBEIRO, A. M.; KHURY, E.; GOTTARDI, D. Validação de testes de estabilidade para produtos cosméticos. In: CONGRESSO NACIONAL DE COSMETOLOGIA, 10, São Paulo, 1996. **Anais**. São Paulo, Associação Brasileira de Cosmetologia, 1996. p. 349 – 375.

RIEGER, M. M. Teste de estabilidade para microemulsões. **Cosmetics & Toiletries**, v. 8, n. 5, ed. Port., p.47- 63, 1996.

ROCHA, L.A. **Microbiota das mãos de enfermeiras, estudantes universitários e técnicos de laboratório associada à lavagem higiênica**. 2007. 64f. Dissertação (Mestrado em imunologia e parasitologia aplicados). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia/MG, 2007.

SCHOON, D. **Exposing the formaldehyde myth**. Tech-nology. Disponível em: <
<http://www.schoonscientific.com/downloads/tech-articles/article-Exposing-The-Formaldehyde-Myth.pdf>> Acesso em 17 janeiro 2014.

SIGMA-ALDRICH. **Formaldehyde solution**. Disponível em:<
http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/252549pis.pdf> Acesso em 17 janeiro 2014.

SILVA, C. C. Produtos para cuidado com as unhas. **Cosmetics & Toiletries**. Vol. 19. jul-ago 2007.

THOMPSON, J. E. **A prática farmacêutica na manipulação de medicamentos.** Porto Alegre: Artmed Editora, p. 345-367, 2006.

THOMPSON, M.; STEPHEN, L.R.; WOOD, R.; Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.** 74 (5):835-855, 2002.

ZANIN, S.M.; MIGUEL, M.D.; DALMAZ, A.C. Parâmetros físicos no estudo da estabilidade das emulsões. **Revista Visão Acadêmica.** 2(2):47-58, 2001.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Composição qualitativa dos esmaltes

Composição / Esmalte	P1	A1	A2	A3	P2	A4	A5	A6
Acetato de butila	X	X	X	X	x	X	X	X
Nitrocelulose	X	X	X	X	x	X	X	X
Formaldeído (resina)			X	X			X	X
Acetato de etila	X	X		X	x	X		X
Acetil tributil citrato	X	X		X	x	X		X
Tolueno			X	X			X	X
Álcool dacetona				X				X
Álcool isopropílico	X	X	X	X	x	X	X	X
Stearalkonium hectorite		X	X	X		X	X	X
Sílica dimetil silitato		X		X		X		X
Dimeticona	X			X	x			X
Acido málico	X		X	X	x		X	X
Pantotenato de cálcio				X				X
Resina epóxi álcool		X				X		
Mica		X				X		
Polietileno tereftalato		X				X		
Dibutil ftalato			X				X	
Benzofenona			X				X	
Sílica hidratada			X				X	
Tribenzoína	X				x			
Propil acetato	X				x			
Stearalkonium bentonita	X				x			
Alumínio borosilicato de cálcio	X				x			
Triacetina	X				x			
Tetrabutyl fenil Hidroxibenzoato	X				x			
Sílica	X				x			
PPG-2 dimeticona	X				x			

Ácido cítrico	X				X			
Acetona	X				X			
CI77891	X	X	X	X	X	X	X	X
CI77510	X	X		X	X	X		X
CI15850	X	X	X	X	X	X	X	X
CI77019	X	X			X	X		
CI77266				X				X
CI77491	X	X	X	X	X	X	X	X
CI77000	X	X			X	X		
CI15880	X	X		X	X	X		X
CI26100		X		X		X		X
CI15985		X	X	X		X	X	X
CI19140	X	X	X	X	X	X	X	X
CI15865				X				X
CI47000				X				X
CI74160			X	X			X	X
CI61565				X				X
CI60725				X				X
CI45380		X				X		
CI60730			X				X	
CI solvente vermelho 124			X				X	
CI45370		X				X		
CI45410		X				X		
CI47005		X				X		
CI75470		X				X		
CI77163		X				X		
CI77499	X	X	X		X	X	X	
CI77520			X				X	

APÊNDICE B – Solução de estoque

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Dados:

$$C_1 = \text{Solução de formaldeído a 37\% (m/v)} = 0,37 \text{ g/mL} = 370 \text{ mg/mL}$$

$$C_2 = ?$$

$$V_1 = 2,7 \text{ mL}$$

$$V_2 = 1000 \text{ mL (balão volumétrico)}$$

$$370 \text{ mg/mL} \times 2,7 \text{ mL} = C_2 \times 1000 \text{ mL}$$

$$C_2 = 0,999 \text{ mg/mL}$$

$$C_2 \approx 1000 \text{ mg.L}^{-1}$$

APÊNDICE C – Concentração de formaldeído utilizada na varredura

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Dados:

C_1 = Concentração inicial de formaldeído na solução estoque ($\approx 1000 \text{ mg.L}^{-1}$)

$C_2 = ?$

$V_1 = 4,0 \text{ mL}$

$V_2 = 100 \text{ mL}$ (balão volumétrico)

$$1 \text{ mg/mL} \times 4,0 \text{ mL} = C_2 \times 100 \text{ mL}$$

$$C_2 = 0,04 \text{ mg/mL}$$

$$C_2 = 40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$$

APÊNDICE D – Concentrações de formaldeído utilizada para linearidade e intervalo

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

Dados:

C_1 = Concentração inicial de formaldeído na solução estoque ($\approx 1000 \text{ mg.L}^{-1}$)

$C_2 = ?$

$V_1 = 1,0 \text{ mL}$

$V_2 = 100 \text{ mL}$ (balão volumétrico)

$1 \text{ mg/mL} \times 4,0 \text{ mL} = C_2 \times 100 \text{ mL}$

$C_2 = 0,01 \text{ mg/mL}$

$C_2 = 10 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$

O mesmo cálculo se repetiu para os demais volumes (2; 3; 4; 5; 6 e 7mL), substituindo o V_1 , obtendo as seguinte concentrações:

Para $V_1 = 2,0 \text{ mL} \rightarrow C_2 = 0,02 \text{ mg/mL}$ ou $C_2 = 20 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$;

Para $V_1 = 3,0 \text{ mL} \rightarrow C_2 = 0,03 \text{ mg/mL}$ ou $C_2 = 30 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$;

Para $V_1 = 4,0 \text{ mL} \rightarrow C_2 = 0,04 \text{ mg/mL}$ ou $C_2 = 40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$;

Para $V_1 = 5,0 \text{ mL} \rightarrow C_2 = 0,05 \text{ mg/mL}$ ou $C_2 = 50 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$;

Para $V_1 = 6,0 \text{ mL} \rightarrow C_2 = 0,06 \text{ mg/mL}$ ou $C_2 = 60 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$;

Para $V_1 = 7,0 \text{ mL} \rightarrow C_2 = 0,07 \text{ mg/mL}$ ou $C_2 = 70 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$.

APÊNDICE E – Concentrações das amostras utilizadas para o Intervalo (%)

Estabelecendo 4,0mL como volume médio (100%), com concentração, $C_2 = 0,04 \text{ mg/mL}$ ou $C_2 = 40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$, tem-se:

$$40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - 100\%$$

$$10 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - X \rightarrow X = 25\%$$

$$40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - 100\%$$

$$20 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - X \rightarrow X = 50\%$$

$$40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - 100\%$$

$$30 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - X \rightarrow X = 75\%$$

$$40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - 100\%$$

$$50 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - X \rightarrow X = 125\%$$

$$40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - 100\%$$

$$60 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - X \rightarrow X = 150\%$$

$$40 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - 100\%$$

$$70 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1} - X \rightarrow X = 175\%$$

APÊNDICE F - Quantidade e porcentagem de formaldeído nos esmaltes

Cálculo I – Concentração da amostra diluída

Foram utilizados 2g de amostra diluído com água destilada em balão 100 mL obtendo-se uma concentração (C_1) de 0,02 g/mL ou 20.000 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$.

Cálculo II – Concentração de formaldeído nas amostras diluídas

Dados:

Equação da reta: $y = 0,01399x - 0,03524$, onde $y = \text{Abs}$ e $x = \text{formaldeído } \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$

Amostra	Absorbância	Concentração ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$) de formaldeído na amostra diluída
Padrão 1 (vermelhos)	0,00	0,00
A1	0,00	0,00
A2	0,49	32,50
A3	0,50	33,22
Padrão 2 (claros)	0,00	0,00
A4	0,00	0,00
A5	0,64	43,23
A6	0,22	13,20

Por exemplo:

$$y = 0,01399x - 0,03524$$

$$0,49 = 0,01399x - 0,3524$$

$$X = 32,50 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$$

Cálculo III – Porcentagem de formaldeído nas formulações.

Dados:

Considerando que a concentração da amostra diluída = 20.000 µg/mL

Considerando que a ANVISA permite até 5% de formaldeído na formulação

Então,

Concentração	µg.mL ⁻¹	(% m/v)
Formulação	20.000	100
Formaldeído	32,50	X

X = 0,16%

Amostras	Concentração (µg.mL ⁻¹) de formaldeído na amostra diluída	Porcentagem do formaldeído na formulação (% m/v)
Padrão 1	0,00	0,00
A1	0,00	0,00
A2	32,50	0,16
A3	33,20	0,17
Padrão 2	0,00	0,00
A4	0,00	0,00
A5	43,23	0,22
A6	13,20	0,07