

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE - CES
UNIDADE ACADÊMICA DE SAÚDE - UAS
CAMPUS CUITÉ

ERIANA MARCELA TAVARES DA COSTA

**ÁCIDO GLIOXÍLICO À FORMALDEÍDO: DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO
GLIOXÍLICO EM ESCOVAS PROGRESSIVAS POR ESPECTROFOTOMETRIA
E ANÁLISE TÉRMICA**

CUITÉ – PB
2014

ERIANA MARCELA TAVARES DA COSTA

**ÁCIDO GLIOXÍLICO À FORMALDEÍDO: DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO
GLIOXÍLICO EM ESCOVAS PROGRESSIVAS POR ESPECTROFOTOMETRIA
E ANÁLISE TÉRMICA**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Farmácia da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de Bacharel.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana de Souza Alencar Falcão

Co-orientadora: Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

CUITÉ - PB

2014

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

C837a Costa, Eriana Marcela Tavares da.

Ácido glioilico à formaldeído: degradação do ácido glioilico em escovas progressivas por espectrofotometria e análise térmica. / Eriana Marcela Tavares da Costa. – Cuité: CES, 2014.

46 fl.

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

Orientadora: Juliana de Souza Alencar Falcão.
Co-orientadora: Dra. Marta Maria da Conceição.

1. Espectrofotometria. 2. Alisamento capilar. 3. Ácido glioilico. I. Título.

CDU 543

ERIANA MARCELA TAVARES DA COSTA

**ÁCIDO GLIOXÍLICO À FORMALDEÍDO: DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO
GLIOXÍLICO EM ESCOVAS PROGRESSIVAS POR ESPECTROFOTOMETRIA
E ANÁLISE TÉRMICA**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Farmácia da UFCG para
obtenção do grau de Bacharel em Farmácia.

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra Juliana de Souza Alencar Falcão (Orientadora)

Prof. Dr. Márcio Ferrari

Profa. Dra Joana Maria de Farias Barros

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado saúde e sabedoria para ter chegado até aqui.

Agradeço aos meus pais Maurício José e Edneuda Tavares pelos incentivos e esforços, pelo apoio dado, o que me permitiu hoje concluir mais uma etapa dos meus estudos.

A minha orientadora, Profa Dra Juliana de Souza Alencar Falcão, pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta monografia.

A minha co-orientadora, Profa Dra Marta Maria, por ter aceitado participar deste trabalho.

As minhas irmãs Ericka da Costa Martins de Lima e Emanuela Márcia Tavares da costa, e meus sobrinhos Marianna, Maurício e Maria Clara por todos os dias que me apoiaram e que de alguma forma contribuíram para conclusão desta etapa da minha vida.

Aos meus familiares (avós, primos, primas, tios, tias) que sempre torceram por mim.

Aos meus amigos e colegas que sempre estiveram ao meu lado e aos que tive o prazer de conhecer durante a vida acadêmica.

Agradeço à Rafaella Moreno, minha companheira desde o início, a qual dividi não só a moradia, mas as alegrias e tristezas, perdas e ganhos, durante a vida acadêmica. Onde compartilhamos momentos ímpares, os quais lembrarei para sempre, amizade além da faculdade.

As minhas amigas de faculdade Júlia, Vanessa e Ysabel Arianne, companheiras de trabalhos e irmãs na amizade que fizeram parte da minha formação, com os quais pude desfrutar momentos de descontração, aprendizado, motivação e cumplicidade. Amizade que levarei para sempre.

À Farmacêutica Maria da Glória pela importante colaboração neste trabalho.

O cabeleireiro que me forneceu as amostras analisadas em estudo.

Epígrafe

‘Somos assim. Sonhamos o vôo, mas tememos as alturas. Para voar é preciso ter coragem para enfrentar o terror do vazio. Porque é só no vazio que o vôo acontece. O vazio é o espaço da liberdade, a ausência de certezas. Mas é isso que tememos: o não ter certezas. Por isso trocamos o vôo por gaiolas. Às gaiolas são o lugar onde as certezas moram.’
(Rubem Alves)

RESUMO

O cabelo exerce um papel importante na auto-percepção dos seres humanos. Em vista disso, a indústria de cosméticos vem revolucionando o mercado brasileiro lançando diversos produtos para embelezar e tratar os cabelos. Há disponível no mercado vários métodos utilizando esses produtos, e um deles é a escova progressiva. Alguns produtos utilizados neste procedimento possuem substâncias que causam riscos à saúde, como é o caso do formaldeído. Desde que a ANVISA limitou a utilização desta substância a apenas 0,2%, muitas empresas estão substituindo o formaldeído pelo ácido glioxílico. No entanto, o ácido glioxílico quando aplicado nos cabelos e submetido ao tratamento térmico libera o formaldeído, acarretando riscos à saúde. Este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do ácido glioxílico em escovas progressivas. Foram analisadas três formulações comerciais de marcas distintas (A1 e A2 contendo ácido glioxílico e A3 contendo formaldeído), as quais foram analisadas por espectrofotometria visível, baseado na reação entre formaldeído e ácido cromotrópico na presença de sulfato de magnésio e por análise térmica através das técnicas de TG/DTG e DTA. Os resultados obtidos mostraram que os métodos utilizados foram capazes de identificar e quantificar a presença de formaldeído em produtos de alisamento capilar, a partir da degradação do ácido glioxílico. As amostras A1, A2 e A3 apresentaram concentrações de formaldeído de 0,05% (m/m), 0,03% (m/m) e 0,32% (m/m) respectivamente, na análise espectrofotométrica. As curvas termogravimétricas obtidas na análise térmica identificaram 9% de formaldeído a partir do ácido glioxílico puro e 6,51% na escova progressiva A1. Como as metodologias seguem padrões distintos, isso pode justificar as diferenças de percentuais de formaldeído encontradas nas amostras analisadas. De acordo com os testes realizados está confirmada a degradação do ácido glioxílico em formaldeído, reforçando os riscos de utilizar esse tipo de cosmético para alisamento capilar, pois se torna tão perigoso quanto o uso de escovas com formaldeído, cuja toxicidade já é intensamente conhecida.

Palavras – chave: Alisamento capilar. Ácido glioxílico. Formaldeído. Espectrofotometria. Análise térmica.

ABSTRACT

The hair plays an important role in the self-perception of human beings. In view of this, the cosmetics industry has revolutionized the Brazilian market by launching various products to beautify and treat the hair. There are several methods available in the market using these products, and one of them is the progressive brush. Some products have used this procedure substances that cause health risks, such as formaldehyde. Since ANVISA limited the use of this substance just 0.2%, many companies are replacing formaldehyde by glyoxylic acid. However, glyoxylic acid when applied to the hair and subjected to heat treatment releases formaldehyde, being dangerous and causing health risks. This work aimed to evaluate the degradation of glyoxylic acid in progressive brushes. Three different brands of commercial formulations (A1 and A2 containing glyoxylic acid the A3 containing and formaldehyde), which were analyzed by visible spectrophotometry, based on the reaction between formaldehyde and chromotropic acid in the presence of magnesium sulfate and was analyzed by thermal analysis techniques TG / DTG and DTA. The results showed that methods were able to identify and quantify the presence of formaldehyde in hair straightening products from the degradation of glyoxylic acid. The samples A1, A2 and A3 showed formaldehyde concentrations 0.05% (m/m), 0.03% (m/m) and 0.32% (m/m) respectively, in the spectrophotometric analysis. The thermogravimetric curves in thermal analysis identified 9% formaldehyde from pure glyoxylic acid and 6.51% in the progressive brush A1. Since procedures follow distinct patterns, it may explain the differences in percentages of formaldehyde found in the samples. According to the tests is confirmed degradation of glyoxylic acid in formaldehyde, enhancing the risks of using this type of cosmetic for hair straightening, it becomes as dangerous as using brushes with formaldehyde, whose toxicity is already thoroughly known.

Key - words: Hair straightening. Glyoxylic acid. Formaldehyde. Spectrophotometry. Thermal Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da fibra capilar.....	15
Figura 2 – Fórmula Estrutural do formol.....	18
Figura 3 – Fórmula estrutural do ácido glioxílico.....	19
Figura 4 - Curva analítica para formaldeído utilizando AC e MgSO ₄ em 535 nm.....	30
Figura 5 - Curva de linearidade Concentração de ácido glioxílico X Concentração de formaldeído após aquecimento à 180°C.....	31
Figura 6 – Amostras submetidas ao banho-maria à 180 °C. A1 e A2: ácido glioxílico; A3: formaldeído.....	32
Figura 7 – Amostras submetidas ao banho de vapor à 100 °C. A1 e A2: ácido glioxílico; A3: formaldeído.....	33
Figura 8 - Curva TG do ácido glioxílico.....	34
Figura 9 – Curva DTG do ácido glioxílico.....	34
Figura 10 – Curva TG do produto escova progressiva A1.....	35
Figura 11 – Curva DTG do produto escova progressiva A1.....	36
Figura 12 – Curva DTA do ácido glioxílico.....	37
Figura 13 – Curva DTA do produto escova progressiva A1.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACGIH – American Conference of Governmental Industrial Hygienists

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CA – Ácido Cromotrópico

CMC – Complexo da membrana celular

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

INCA – Instituto Nacional do Câncer

MgSO₄ – Sulfato de Magnésio

NIOSH – Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional

nm – Nanômetro

OMS – Organização Mundial da Saúde

OSHA – Oregon Occupational Safety and Health Administration

ppm – Partes por milhão

pH – Potencial Hidrogeniônico

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

TG – Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Estrutura do cabelo	15
2.2 Tipos de alisamento.....	17
2.2.1 Alisamento com hidróxidos.....	17
2.3 Escovas progressivas.....	18
2.3.1 Formaldeído.....	18
2.3.2 Ácido Glioxílico	19
2.4 Técnicas Físico-Químicas de caracterização	20
2.4.1 Espectroscopia no Ultravioleta/Visível.....	20
2.4.2 Análise Térmica.....	22
2.4.2.1 Termogravimetria (TG).....	22
2.4.2.2 Análise térmica diferencial (DTA)	23
3 OBJETIVOS	25
3.1 Objetivo geral.....	25
3.2 Objetivos específicos	25
4 METODOLOGIA.....	26
4.1 Reagentes	26
4.2 Vidrarias e materiais	26
4.3 Equipamentos	26
4.4 Métodos	26
4.4.1 Coleta das amostras.....	26
4.4.2 Doseamento de formaldeído por espectrofotometria.....	27
4.4.3 Preparo das soluções	28
4.4.3.1 Solução de formaldeído.....	28
4.4.3.3 Solução de ácido cromotrópico	28

4.4.3.4 Solução de sulfato de magnésio.....	28
4.4.4 Curva analítica de identificação e doseamento do formaldeído.....	28
4.4.5 Doseamento do formaldeído a partir da degradação do Ácido Glioxílico .	28
4.4.6 Determinação do formaldeído nas amostras de escovas progressivas.....	29
4.4.7 Análise térmica do Ácido glioxílico e da Escova Progressiva	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Curva Analítica do formaldeído.....	30
5.2 Doseamento do fomaldeído a partir da degradação do ácido glioxílico.	30
5.3 Identificação do formaldeído nas amostras de Escovas Progressivas	31
5.4 Análise térmica do Ácido glioxílico e da Escova Progressiva	33
5.4.1 Análise termogravimétrica	33
5.4.2 Análise Térmica Diferencial.....	36
6 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS	41
APÊNDICES.....	44

1 INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa a terceira posição no mercado mundial dos cosméticos. A indústria brasileira de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos apresentou crescimento médio deflacionado composto de 10% nos últimos 17 anos. Somos o segundo mercado em produtos masculinos, infantis, produtos para banho, depilatórios, proteção solar e produtos para cabelos (FRANQUILINO, 2014). Segundo a ABIHPEC (2013), o Brasil encontra-se como terceiro maior mercado de venda com um faturamento de aproximadamente R\$ 34 bilhões no ano de 2012 e o líder mundial em alisantes capilares. A busca por um cabelo perfeito é cada vez mais frequente nos salões de beleza, o aspecto dos cabelos renova não só o visual, como também faz uma pessoa sentir-se melhor. Pensando nisso, o mercado cosmético lança anualmente mais novidades nessa área (CARDOSO, et. al., 2011).

Os produtos para alisamento e relaxamento de cabelos, estão em evidência no mercado brasileiro, são lançados com as mais diversas denominações: escova japonesa, inteligente, definitiva, progressiva, com chocolate, com formol, dentre outros, com propostas de transformações permanentes na estrutura dos cabelos (VARELA, 2007). Os produtos alisantes utilizados nestes métodos devem ser registrados na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), e quando os mesmos não forem registrados, sua composição não foi avaliada e pode conter substâncias proibidas ou de uso restrito, em condições e concentrações inadequadas ou não permitidas, acarretando riscos à saúde da população (SOUZA, et. al., 2008). Nos últimos anos, no Brasil, os salões de beleza tem utilizado extensivamente o formol como alisante capilar nas escovas progressivas (INCA, 2007). O uso do formol só é permitido nas formulações de produtos cosméticos e de higiene com a função de conservante e no limite máximo de 0,2% (ANVISA, 2007). A utilização do formol em cremes cosméticos capilares resulta em graves riscos à saúde, tais como irritação, queimaduras na pele, ferimentos nas vias respiratórias e danos irreversíveis aos olhos e cabelos provocados pela inalação e contato com o produto (MORO, et.al., 2013). Isto leva a crer, que deve ser dada maior atenção à qualidade dos alisantes que estão sendo desenvolvidos e lançados no mercado, pois é necessário garantir que o produto final que chega ao consumidor seja seguro (SOUZA, et. al., 2012).

Devido a toxicidade do formaldeído algumas empresas estão o substituindo pelo ácido glioxílico nos produtos utilizados para escovas progressivas, porém, esta substância também vem causando discussões. Segundo alguns pesquisadores, o ácido glioxílico quando aplicado no cabelo, durante o processamento térmico com prancha, libera o formaldeído. Assim, devido à importância de analisar a segurança de cosméticos capilares que contém esta

substância, este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do ácido glioxílico em escovas progressivas, quando o produto é submetido a um processamento térmico.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Estrutura do cabelo

O cabelo humano pertence a um grupo de proteínas denominadas α -queratinas. As queratinas são formadas por cadeias polipeptídicas e se distinguem de outras proteínas por seu alto teor de pontes de dissulfeto (S-S) provenientes do aminoácido cistina. Estas pontes formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando ao cabelo uma alta resistência ao ataque químico. A redução destas ligações causa mudanças nas propriedades mecânicas do fio (NOGUEIRA, 2003).

O fio do cabelo possui três componentes principais (Figura 1): a cutícula (cerca de 10% da fibra), o córtex (cerca de 88% da fibra) e o complexo da membrana celular (cerca de 2% da fibra) que une as células corticais e cuticulares adjacentes. Um quarto componente, a medula, ainda sem função definida, também está presente no fio (NOGUEIRA, 2003).

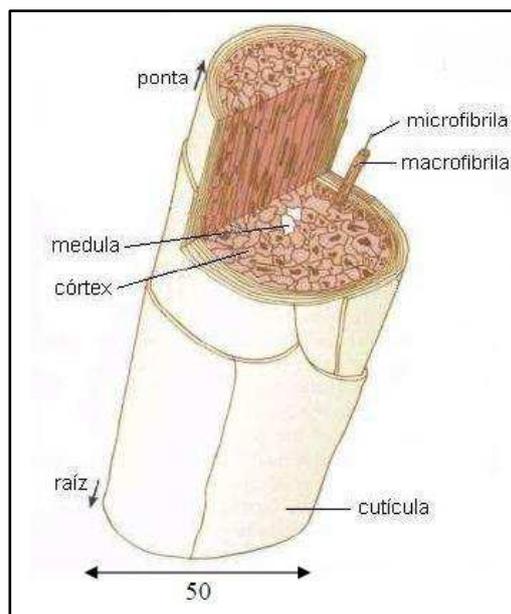


FIGURA 1: Estrutura da fibra capilar
FONTE: <http://biq.iqm.unicamp.br>

A cutícula é constituída por material proteico e amorfo; é a parte mais externa do fio, sendo responsável pela proteção das células corticais. Morfologicamente, a cutícula é constituída de 6 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra. As células cuticulares possuem uma fina membrana externa, a epicutícula, e duas camadas internas, a endocutícula e a exocutícula. A endocutícula é composta por proteínas denominadas não-queratinosas (teor de cistina 3%). Logo abaixo da epicutícula está uma

camada com alto teor de cistina, quimicamente resistente e hidrofóbica denominada camada A. Devido à constituição química, a epicutícula, a camada A e a exocutícula funcionam como uma barreira à difusão de moléculas de alta massa molecular. A cutícula também regula o ingresso e o egresso de água da fibra, o que permite manter as propriedades físicas da fibra (LISBOA, 2007).

O córtex é a região que constitui a maior parte da massa do fio do cabelo. Pode-se identificar também, grânulos de melanina cujo tipo, tamanho e quantidade são responsáveis pela cor dos cabelos e pela sua fotoproteção. O córtex é formado por fibrilas alinhadas na direção do fio (macro e microfibrilas) na qual são contidas as α -hélices de queratina comumente conhecidas como α -queratina. A justaposição desses filamentos confere ao fio de cabelo as propriedades elásticas e de resistência mecânica. No córtex é onde os processos químicos envolvendo descoloração, alisamentos/permanentes e algumas tinturas possuem ação (NAKANO, 2006).

O complexo da membrana celular (CMC) é uma substância cimentante a qual possui propriedades adesivas. Esse complexo consiste de duas camadas lipídicas: as camadas β , as quais envolvem uma camada protéica, e a camada δ , que é formada durante o processo de queratinização. O CMC contém somente 2% de cistina, sendo composto em sua maior parte (camada δ) por proteína rica em aminoácidos polares e lisina, conferindo-lhe também um caráter hidrofílico (WAGNER, 2006).

A medula é o componente do cabelo menos estudado, principalmente por acreditar-se que sua influência nas propriedades do cabelo é negligenciável. Está localizada no centro da fibra e, de acordo com a literatura, pode estar ausente ou ser fragmentada ou contínua quando presente. A frequência e as dimensões da medula podem variar no mesmo indivíduo. Quimicamente, tem alto conteúdo de lipídeos se comparada ao restante da fibra sendo pobre em cistina, porém é rica em citrulina, de modo que as pontes de enxofre são substituídas por ligações peptídicas que mantêm a estrutura da medula coesa. Por causa dessa reticulação, a medula é insolúvel em solventes para proteínas, mesmo em condições vigorosas como as utilizadas para solubilizar as queratinas (WAGNER, 2006).

Quimicamente, cerca de 90%, em massa seca, do cabelo consiste em proteína. Os outros 10% são lipídeos (4%), açúcares (1%), cinza (0,5%), zinco (200 ppm) e melanina (4%). Estes valores podem variar de acordo com a idade, sexo, hábitos de fumo e cor. A alteração no cabelo mais perceptível com a idade é a despigmentação do fio, resultando no aparecimento dos fios brancos. Isto ocorre devido à perda de atividade do melanócito na fase anágena de produção do fio no bulbo capilar. Outras consequências do envelhecimento do

organismo, observadas no cabelo, são a diminuição do diâmetro do fio e ressecamento do couro cabeludo (NOGUEIRA, 2008).

2.2 Tipos de alisamento

Alisantes capilares são produtos cosméticos que alisam, relaxam, amaciam ou reduzem o volume dos cabelos de maneira mais ou menos duradoura (BRASIL, 2007). Existem os alisamentos temporários, que utilizam técnicas físico-químicas, como o secador e a chapinha. São ditos temporários, pois só duram até a próxima lavagem. Já os alisamentos capilares permanentes visam romper as pontes dissulfeto da queratina. Os produtos utilizados nos procedimentos de alisamentos definitivos podem ser à base de hidróxido de sódio, lítio e potássio, hidróxido de guanidina (hidróxido de cálcio mais carbonato de guanidina), bissulfitos e tioglicolato de amônia ou etanolamina, que utilizam reação química de redução (ABRAHAM et al., 2009).

2.2.1 Alisamento com hidróxidos

O hidróxido de sódio ou lítio e o hidróxido de guanidina (compõe-se de carbonato de guanidina e hidróxido de cálcio) são os mais potentes e destinam-se, em geral, aos cabelos afroétrnicos. O primeiro é utilizado em concentrações que variam de 5 a 10%, com pH de 10 a 14%, promovendo os resultados mais dramáticos - e isso é o que mais danifica o cabelo. Já o hidróxido de guanidina é menos potente que o hidróxido de sódio, porém, ainda apresenta alto potencial de danos à fibra. Ele age promovendo a quebra das pontes dissulfeto da queratina, em um processo denominado “lantionização”, que é a substituição de um terço dos aminoácidos de cistina por lantionina. O cabelo é composto por aproximadamente 15% de cistina. Utiliza pH alcalino (entre 9 e 14), que causa intumescimento da fibra e permite a abertura da camada exterior, a cutícula, para que o alisante nela penetre e também na camada seguinte, o córtex. Após, aplica-se uma substância que acidifica o pH, interrompendo o processo e voltando a fechar as pontes dissulfeto no novo formato desejado do fio. Em geral, usam-se xampus ácidos com esse fim, com pH entre 4,5 e 6,0 (ABRAHAM et al., 2009).

2.3 Escovas progressivas

A escova progressiva é uma técnica de alisamento ou suavização de cachos e ondas que tem por objetivo quebrar temporariamente a estrutura dos cabelos e reconstruí-la na forma desejada. Como o próprio nome diz, é progressiva, isto é, quanto mais vezes for feita, mais lisos ficarão os cabelos. Em alguns casos, as concentrações também serão progressivas, aumentando a cada escova (BEDIN, 2008). As escovas progressivas são cada vez mais utilizadas por profissionais em centros de beleza do mundo inteiro, o que causa preocupação no que se refere à composição desses produtos (CARDOSO, et. al., 2011).

2.3.1 Formaldeído

Com o intuito de obter efeito cada vez mais vibrante, alguns cabeleireiros passaram a usar métodos não convencionais comprometendo a própria saúde em prol de benefícios financeiros. Assim surgiu a “escova de formol”, na qual uma substância química irritante é usada de forma indiscriminada e em doses cada vez mais fortes, sendo incorporada a queratinas e cremes, e aplicada sobre os cabelos durante a escova, seguida de prancha (CARDOSO et. al., 2011).

O formol ou aldeído fórmico (Figura 2), conhecido como formaldeído, formalina, metanal ou aldeído metílico, é um composto líquido claro com várias aplicações, sendo usado normalmente como preservante, desinfetante e antisséptico (CARDOSO et. al., 2011).

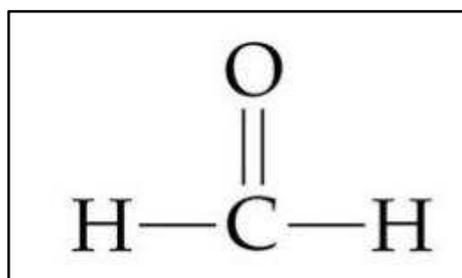


FIGURA 2: Fórmula Estrutural do formol

FONTE: <http://www.brasilecola.com/>

Quando aplicado no cabelo, o formaldeído se liga às proteínas da cutícula e aos aminoácidos hidrolizados da solução de queratina, formando um filme endurecedor ao longo do fio, impermeabilizando-o e mantendo-o rígido e liso. O fio torna-se suscetível à fratura, em consequência dos traumas normais do dia a dia, como pentear e prender os cabelos. O

problema maior é que o formol é volátil e, depois de aquecido, uma maior quantidade é inalada tanto por quem aplica como por quem se submete ao tratamento. Para atingir o efeito alisante o formaldeído deverá ser empregado em concentrações de 20 a 30%, que é totalmente vetado (MELO, 2010). Segundo a RDC 15/2013 só é permitido o uso do formaldeído em cosméticos com funções de conservante (limite máximo de uso permitido 0,2%) e como agente endurecedor de unhas (limite máximo de uso permitido 5%). O uso do formol com função diferente das citadas e em limites acima dos permitidos pode causar danos à saúde, não podendo ser usado em produtos cosméticos (BRASIL, 2013).

É estabelecido pela *American Conference of Industrial Hygienists* (ACGIH) o valor de 0,3 ppm, enquanto a *Oregon Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) referencia 0,75 ppm como valor limite (média ponderada) para uma exposição de 8 horas diárias em 5 dias por semana (TLV-TWA). A Portaria 3.214/78, por meio da NR-15, estabelece no país, que o limite de tolerância de exposição ao formaldeído deve ser de 1,6 ppm para uma jornada de até 48 horas semanais, sendo considerado um agente químico cujos limites de tolerância não podem ser ultrapassados em momento algum do período de trabalho (MORO, 2013).

2.3.2 Ácido Glioxílico

O ácido glioxílico ($C_2H_2O_3$) é o mais simples α -oxoácido possuindo dois grupamentos químicos funcionais muito reativos: aldeído e ácido carboxílico (Figura 3). Ele desempenha um papel importante na biologia e aparece no metabolismo das células vivas. O oxoácido e seus derivados também descobriram aplicabilidade em sínteses estereocontroladas de vários compostos orgânicos. O ácido glioxílico também tem sido um composto modelo quando se considera ligação de hidrogênio intramolecular e isomerismo rotacional (LUNDELL, et. al., 2013).

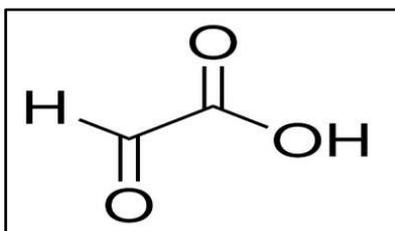


FIGURA 3: Fórmula Estrutural do ácido glioxílico
FONTE: <http://www.sigmaaldrich.com>

O ácido glioxílico ou ácido formilfórmico é um ácido orgânico e há alguns anos, vem sendo usado em substituição ao formaldeído em produtos cosméticos direcionados a

cabeleireiros. A funcionalidade dos produtos “defrizantes” com ácido glicóxico está diretamente relacionada à concentração do ácido e à faixa de pH final do produto. Contudo, sua utilização/aplicação para obter efeito alisante requer o uso obrigatório da prancha térmica que, geralmente, trabalha acima dos 180 °C chegando até 230 °C. A presença dos dois grupamentos químicos muito reativos contribui diretamente para o excelente desempenho do ácido glicóxico no alisamento dos cabelos. (PINHEIRO, 2014).

Segundo dados da literatura, o ácido glicóxico submetido a altas temperaturas libera formol e isso implica risco à saúde do consumidor e do profissional do salão de beleza. Portanto, não existem dados de segurança suficientes que assegurem a utilização do ácido glicóxico em produtos com ação alisante e/ou submetidos a tratamento térmico (ANVISA, 2014).

2.4 Técnicas Físico-Químicas de caracterização

2.4.1 Espectroscopia no Ultravioleta/Visível

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos. A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para a identificação dos grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção visível/ ultravioleta para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes (NETO, 2012). Quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver luz de um certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção. Além disso, quanto maior for a eficiência que uma molécula tem de absorver luz de um certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção. Com bases nessas ideias, pode-se formular a expressão empírica, chamada de *Lei de Beer- Lambert* (Equação 1) (PAVIA, et. al., 2010).

$$A = \log (I_0 / I) = \epsilon c l \quad (01)$$

A= absorbância

ϵ = absortividade molar

c= concentração molar do soluto

I_0 =intensidade de luz incidindo na cela de amostra

I =intensidade de saindo da cela de amostra

l =comprimento da cela de amostra (cm).

A região ultravioleta do espectro é considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol⁻¹ para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas. A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada (NETO, 2012).

Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado registrado for de absorbância ou transmitância, respectivamente. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu “espectro de absorção”. A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer. Quando a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessários componentes óticos de quartzo e detectores altamente sensíveis capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que atua o instrumento (NETO, 2012). O espectrofotômetro ultravioleta visível típico é composto de uma fonte de luz, um monocromador e um detector. A fonte de luz é, em geral, uma lâmpada de deutério que emite radiação eletromagnética na região ultravioleta do espectro (PAVIA, et. al., 2010).

A espectrofotometria é o método mais utilizado para a determinação de formaldeído, por ser relativamente de baixo custo, simples aplicação e elevada sensibilidade. 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, por ser um agente cromogênico para o formaldeído. Neste método utilizando ácido cromotrópico (CA) as medições espectrofotométricas são altamente seletivas, ou seja, específicas e outros aldeídos não interferem (NIOSH, 1994). No entanto, a utilização do ácido sulfúrico concentrado torna-se inconveniente pela toxicidade e corrosividade que o mesmo apresenta. Alguns autores propuseram modificações nessa metodologia. Gasparini et al. (2008) identificou formaldeído

em desinfetantes e defrizantes capilares utilizando ácido cromotrópico na presença de sulfato de magnésio, reação capaz de produzir um complexo colorido com máximo de absorção a 535 nm, resolvendo o problema da toxicidade do método NIOSH.

2.4.2 Análise Térmica

Análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis, de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica, cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, de fusão, tempo de armazenamento; dentre outros (MOTHÉ et al, 2002).

As técnicas de análise térmica mais utilizadas são: Termogravimetria (TG-*Thermogravimetry*), que mede a perda ou o ganho de massa de uma substância em função da temperatura ou tempo; Calorimetria exploratória diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*), que mede a quantidade de energia liberada ou absorvida nos processos físicos ou químicos de uma amostra que é submetida a um programa de temperatura controlada e Análise térmica diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*), que mede a variação de temperatura de uma amostra em relação a uma referência termicamente inerte quando esta é submetida a uma programação de aquecimento ou resfriamento controlado (SALIM, 2005).

A análise térmica pode ser empregada para diferentes aplicações. Perioli et al. (2006) utilizaram a TG e DSC para caracterizar a inclusão do filtro solar, ácido sulfônico fenibenzilimidazol, em argila aniônica e concluíram que as hidrotalcitas foram boas matrizes para a incorporação do filtro solar. Mothé et al. (2006) realizaram estudo termogravimétrico (TG/DTG) de um creme anticelulite à base de *Gingko biloba*, *Centella asiática* e *Fucus vesiculosus*. A técnica mostrou-se como ferramenta importante no estudo da estabilidade térmica e da composição do produto.

2.4.2.1 Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da

temperatura. Em outras palavras, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função de temperatura e/ou tempo. Esta é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais (MOTHÉ et. al., 2002).

Como em qualquer técnica experimental, existem na Termogravimetria alguns fatores que afetam a natureza, precisão e acurácia nos resultados experimentais. Os fatores que podem influenciar a curva de variação de massa de amostra são classificados em duas categorias: os fatores relacionados ao equipamento e às características da amostra. Os fatores instrumentais são: atmosfera do forno (depende do tipo de reação e subprodutos que se formam, utilizando-se uma atmosfera inerte ou não); composição do conteúdo da amostra; geometria do forno e do porta amostra; razão de aquecimento; sensibilidade do mecanismo de registro. Já os fatores relacionados às características das amostras são: calor de reação; condutividade térmica; empacotamento da amostra; natureza a amostra; quantidade de amostra; solubilidade de gás desprendido na amostra; tamanho da partícula (MOTHÉ et. al., 2002).

Para uma melhor avaliação e visualização das curvas TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrarem, automaticamente, a derivada das curvas TG, curvas essas que auxiliam a visualizar e esclarecer os passos das curvas TG. Pesquisadores fizeram um resumo de algumas informações sobre essa curva, sendo elas: As informações da curva de Termogravimetria Derivada (DTG) são visualmente mais acessíveis, porém isso não quer dizer que contenha mais informações do que a curva de TG; A curva de DTG permite a determinação rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo e isto promove uma informação adicional para a extrapolação da temperatura inicial e da temperatura final; A área da curva DTG é diretamente proporcional à perda de massa; A altura do pico a uma dada temperatura fornece a taxa de perda de massa nesta temperatura (MOTHÉ et. al., 2002).

2.4.2.2 Análise térmica diferencial (DTA)

Análise térmica diferencial é uma técnica térmica em que se mede diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte, quando ambas são submetidas ao

aquecimento ou resfriamento. Mudanças de temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido a mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações químicas. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações produzem efeitos exotérmicos (MOTHÉ et. al., 2002).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação do ácido glioxílico em escovas progressivas.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a degradação do ácido glioxílico por Espectrofotometria, Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA);
- Identificar e quantificar o formaldeído a partir da degradação térmica do ácido glioxílico presente nas escovas progressivas por Espectrofotometria, Termogravimetria (TG) e Análise térmica diferencial (DTA).

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: Ácido Glioxílico monohidratado 98% (Sigma-Aldrich), formaldeído 37% p/v (Impex), ácido cromotrópico 98,5% p/v (sal dissódico dihidratado, Sigma-Aldrich), sulfato de magnésio 98% p/v (Sigma-Aldrich) todos de grau analítico. Foi utilizada água destilada para o preparo de todas as soluções.

4.2 Vidrarias e materiais

Foram utilizadas vidrarias de uso comum em laboratório. Béqueres de 100 mL, pipetas graduadas de 1 mL e 5 mL, balões volumétricos de 25 mL e 100 mL, bastões de vidro, cálices, espátulas de metal, vidros de relógio, estantes, ponteiros 200 - 1000 μ l, tubos de ensaios.

4.3 Equipamentos

- Espectrofotômetro UV/VIS, marca Biospectro, modelo SP-220;
- Cubeta de vidro, caminho ótico 10 mm;
- Banho termostatizado Nova, modelo NI 1254;
- Micropipeta regulável de 100 a 1000 μ l marca Digipet;
- Destilador de água marca Nalgon;
- Balança analítica marca Bioprecisa, modelo FA-2104N;
- Analisador Térmico simultâneo SHIMADZU;
- Chapa aquecedora GP científica.

4.4 Métodos

4.4.1 Coleta das amostras

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas três amostras semissólidas em forma de creme de diferentes fabricantes utilizados em escovas progressivas, duas amostras contendo ácido glioxílico em sua composição denominadas de A1 e A2, e uma amostra contendo formaldeído denominada de A3. As amostras foram coletadas em salões de beleza

de Remígio - PB a partir de sua embalagem primária. Todas as análises foram realizadas em triplicata, com a finalidade de garantir a exatidão dos resultados.

A1 – (Composição: Aqua, Glyoxylic Acid, Bis – Cetearyl Amodimethicone, PEG – 40/PPG – 8 Methylaminopropyl/ Hydropropyl Dimethicone Copolymer, Propylene Glycol, Dicytyldimonium Chloride, Hydrolyzed Quinoa, Hydrolyzed Keratin, Stearamildopropyl Dimethylamine, Cetearyl Alcohol and Polysorbarte 60, Hypnea Musciformis Extract (and) Gellidela Acerosa Extract, Parfum, Hydroxyethylcellulose, Creatine, Behentrimonium Methosulfate (and) Cetearyl Alcohol, Butyrospermum Parki Butter, Polyquaternium-5, Disodium EDTA, Panthenol, Pentaerythrityl Tetra-Di-T-Butyl Hydroxyhydrocinnamate, Methylchloroisothiazolinone, Methylisothiazolinone, Hexyl cinnamal, Butylphenyl Methylpropional).

A2 - (Composição: Aqua, Glyoxylic Acid, Cetrimonium Chloride, Paraffinum Liquidum, Behentrimonium Methosulfate, Cetearyl Alcohol, Parfum, Hexyl Ginnamal, Butylphenyl, Methylpropional, Coumarin, Linalool, Laurdimonium, Hydroxypropyl, Hidrolyzed Keratin, Cetearth – 20).

A3 - (Composição: Formaldeído, Água Hidrolized Keratin PG-40; Hidrogenated Castor oil; Cetrimonim Chloride; Pantenol; Laureth-23; Glicerin; Propilene Glicol; Hidrolized Wheatprotein; Poliquaternim-10; Hidroxiethylcellulose PG-40; Espermaceti de Baleia com essência).

4.4.2 Doseamento de formaldeído por espectrofotometria

A metodologia utilizada para identificar e quantificar o teor de formaldeído nos produtos para escova progressiva foi realizada através da reação que ocorre entre o ácido cromotrópico e o formaldeído na presença de sulfato de magnésio após aquecimento em banho de vapor a 100 °C produzindo, assim, um composto colorido, o qual indica a presença de formaldeído em uma determinada solução (GASPARINI, 2008). No entanto, a forma de aquecimento utilizada na metodologia original foi substituída por um banho-maria a 180 °C para possibilitar a degradação do ácido glioxílico em formaldeído.

4.4.3 Preparo das soluções

4.4.3.1 Solução de formaldeído

A solução estoque de formaldeído com concentração de 1000 mg.mL^{-1} foi preparada por diluição de 2,70 mL da solução de formaldeído a 37% em um balão de 1000 mL com água destilada.

4.4.3.2 Solução de ácido glioxílico

A solução estoque de ácido glioxílico com concentração de 100 mg.mL^{-1} dessa substância foi preparada por diluição de 2,5 g de ácido glioxílico a 98% em um balão de 25 mL completado com água destilada.

4.4.3.3 Solução de ácido cromotrópico

Uma solução aquosa de ácido cromotrópico (CA) a 5% foi preparada uma dissolvendo 1,25 g de soluto em água destilada para 25 mL.

4.4.3.4 Solução de sulfato de magnésio

Uma solução aquosa de $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 60% foi preparada dissolvendo 60 g do soluto em água destilada para 100 mL.

4.4.4 Curva analítica de identificação e doseamento do formaldeído

Para a determinação da curva analítica do formaldeído foi preparado o seguinte ensaio: 20; 30; 40; 50; 60 e 70 μL de formaldeído da solução estoque foram transferidas para tubos de ensaio, em seguida foram adicionados aos tubos 290 μL de solução a 5% de ácido cromotrópico e 3,00 mL de sulfato de magnésio a 60%, com agitação. Os tubos foram aquecidos durante 10 minutos em banho-maria utilizando óleo de soja (180°C), seguido de arrefecimento a 25°C . As soluções foram transferidas para balões de 25 mL e o volume completado com água destilada. As medições da absorbância foram registradas a 535 nm.

4.4.5 Doseamento do formaldeído a partir da degradação do Ácido Glioxílico

Para o doseamento do formaldeído a partir da degradação do ácido glioxílico foi realizado o ensaio descrito no tópico 4.4.4, utilizando: 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 μL da solução estoque de ácido glioxílico.

4.4.6 Determinação do formaldeído nas amostras de escovas progressivas

Foram pesados 3,0 g da amostra comercial de produto usado em escova progressiva, em seguida dissolvida em cerca de 20 mL de água destilada e o volume final completado para 25 mL. Alíquotas de 1,0 mL das soluções foram transferidas para tubos de ensaios juntamente com 290 μL de ácido cromotrópico 5% e 3,00 mL de sulfato de magnésio a 60%. Os tubos foram aquecidos durante dez minutos em banho-maria utilizando óleo de soja com temperatura superior a 180°C, seguido de arrefecimento a 25°C. Em seguida, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL, sendo o volume completado com água destilada. As medições das absorvâncias foram realizadas em 535 nm.

O ensaio foi repetido nas mesmas condições descritas acima substituindo o banho de óleo por um banho de vapor a 100 °C durante 30 minutos.

4.4.7 Análise térmica do Ácido glioxílico e da Escova Progressiva

As curvas termogravimétricas (TG) e Análise térmica Diferencial (DTA) foram obtidas em Analisador Térmico Simultâneo, marca SHIMADZU, de ar sintético com fluxo de 50 mL.min⁻¹ na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, intervalo de temperatura de 25-700 °C e massa de 10 mg do ácido glioxílico e da escova progressiva (Amostra A1), utilizando o software TASYs para o tratamento de dados. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Curva Analítica do formaldeído

A curva analítica foi obtida por regressão linear para demonstrar que a metodologia modificada apresentou linearidade satisfatória. Segundo a RE nº 899, de 29 de maio de 2003 a linearidade é considerada como sendo a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado, sendo o critério mínimo aceitável do coeficiente de correlação (r) = 0,99 (ANVISA, 2003). A equação da reta apresentou-se como $y = 0,2300 x - 0,053$ e o coeficiente de correlação alcançado foi 0,9943.

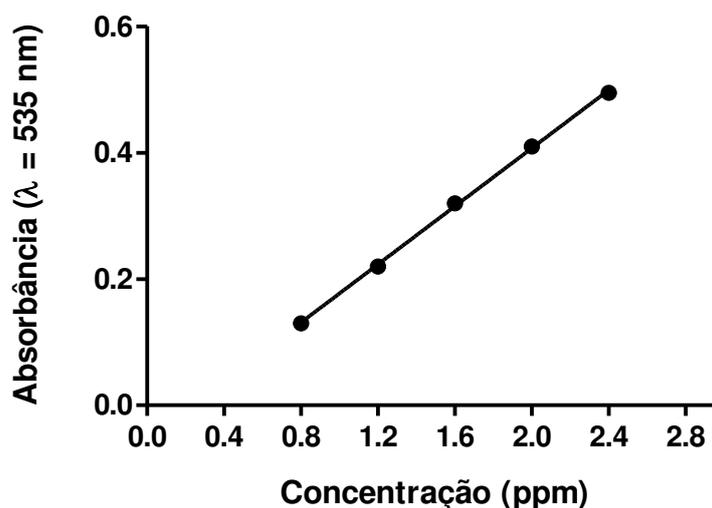


FIGURA 4: Curva analítica para formaldeído utilizando AC e $MgSO_4$ em 535 nm
Fonte: Dados da pesquisa

5.2 Doseamento do fomaldeído a partir da degradação do ácido glioxílico

Uma curva de linearidade foi construída para demonstrar a quantidade de ácido glioxílico que foi convertido em formaldeído depois de submetido à temperaturas de $180^\circ C$ (figura 5).

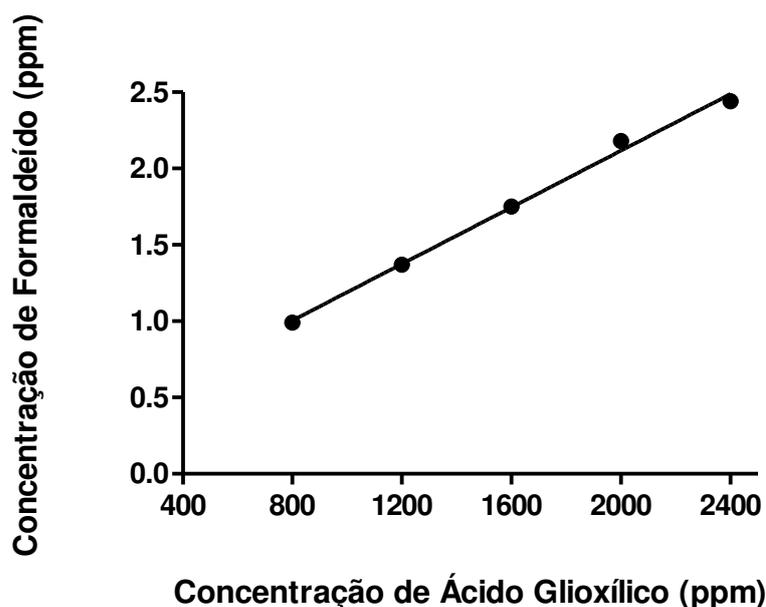


FIGURA 5: Curva de linearidade Concentração de ácido glioxílico X Concentração de formaldeído após aquecimento de 180°C.

Fonte: Dados da pesquisa

A curva acima apresentou um r^2 de 0,9945, demonstrando uma correlação linear entre as concentrações de ácido glioxílico e de formaldeído resultante. A partir da relação estabelecida é possível verificar que em média 0,1% de ácido glioxílico é convertido em formaldeído, ou seja, cada 1000 mg.mL⁻¹ de ácido glioxílico deriva em 1 mg.mL⁻¹ de formaldeído pela metodologia empregada.

5.3 Identificação e quantificação do formaldeído nas amostras de Escovas Progressivas

A identificação do formaldeído nas amostras de escovas progressivas quando submetidas a 180 °C utilizando o banho-maria, foi evidenciada por uma coloração rosa, em decorrência da reação entre o ácido cromotrópico e o formaldeído na presença de sulfato de magnésio (Figura 6).

De acordo com a figura 6 as amostras A1 e A2 apresentaram uma coloração rosa mais clara, o que sugere a presença de formaldeído, proveniente da degradação do ácido glioxílico. A amostra A3, por sua vez, apresentou uma coloração roxa devido a uma maior concentração de formaldeído presente.

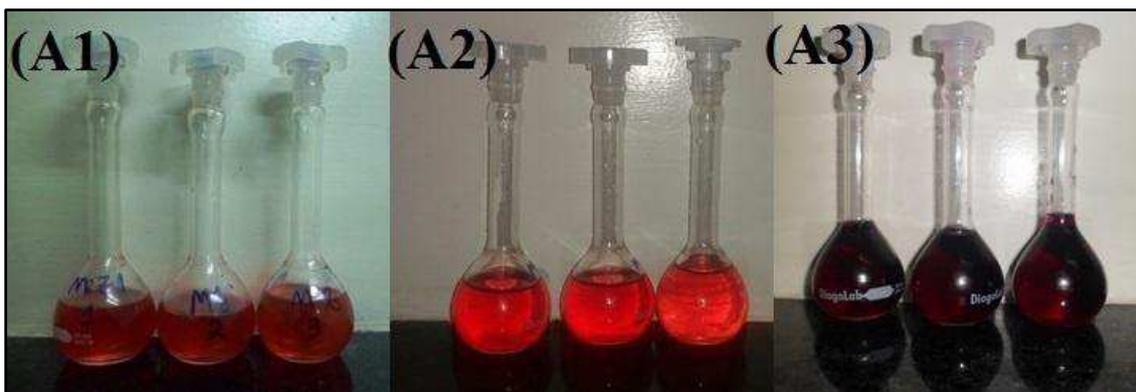


FIGURA 6: Amostras submetidas ao banho-maria à 180 °C. A1 e A2: ácido glioxílico; A3: formaldeído
FONTE: Dados da pesquisa

A partir das leituras das absorvâncias das amostras citadas obtiveram-se as seguintes concentrações e percentuais de formaldeído listados na Tabela 1.

A metodologia utilizada apresentou um ponto crítico que merece destaque. Como as amostras foram submetidas a um banho-maria de 180 °C pode ter ocorrido evaporação, pressupondo perdas nas concentrações de formaldeído resultantes.

TABELA 1: Concentração de formaldeído presente nas amostras

Amostras	Concentração (ppm) de formaldeído	Percentagem de formaldeído
A1	2,49 ppm	0,05%
A2	1,61 ppm	0,03%
A3	15,78 ppm	0,32%

Os resultados obtidos indicaram a presença de traços de formaldeído nas amostras A1 e A2, gerados a partir da decomposição térmica do ácido glioxílico, mesmo com a limitação da metodologia, as concentrações ficaram acima dos limites de tolerância estabelecidos pelo ACGIH (0,3 ppm- valor máximo admissível), OSHA (0,75 ppm - para uma exposição de 8 horas diárias em 5 dias por semana), OMS/Europa (0,081 ppm – 30 minutos) e Portaria 3214/78 do Ministério do Trabalho NR-15 (1,6 ppm - para uma jornada de até 48 horas semanais). No entanto, a ANVISA através RDC 15/2013, determina que a concentração máxima de formaldeído em formulações cosméticas deve ser de 0,2% com função de conservante. De acordo com esta RDC as amostras A1 e A2 resultaram concentrações abaixo do valor permitido pela ANVISA.

Pinheiro (2014), afirma que a quantidade de formaldeído gerado a partir do ácido glioxílico durante a aplicação do processo térmico, está abaixo do limite estabelecido pelas

instituições ACGIH, OSHA e Portaria 3214/78 do Ministério do Trabalho NR-15. Entretanto, a metodologia utilizada para chegar a esta conclusão não foi explicitada pelo pesquisador.

Foi realizado o mesmo ensaio utilizando o banho de vapor a 100 °C, com o intuito de comprovar que a liberação do formaldeído a partir do ácido glicóxico só ocorre em temperaturas superiores a 100 °C. Observou-se que as amostras A1 e A2 não apresentaram a coloração rosa característica do ativo. A amostra A3 funcionou como um controle positivo, mostrando que nesta temperatura o formaldeído pode ser identificado através da coloração formada, desde que esteja presente (Figura 7).

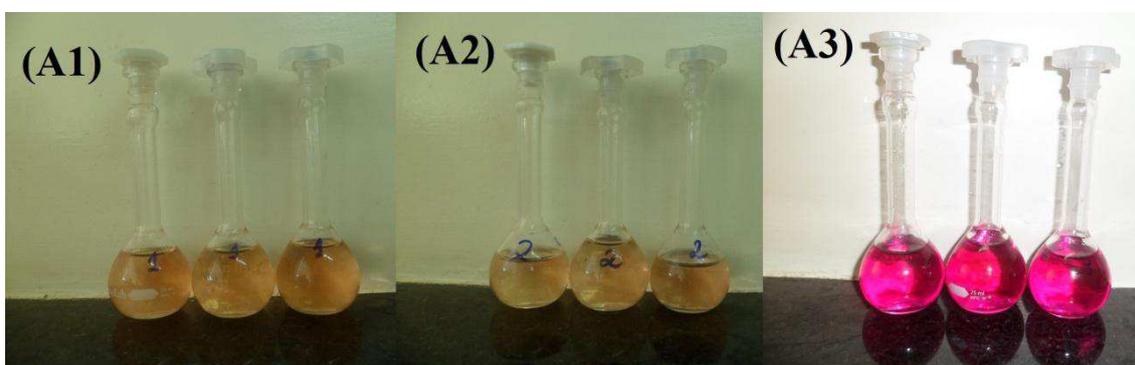


FIGURA 7: Amostras submetidas ao banho de vapor à 100 °C. A1 e A2: ácido glicóxico; A3: formaldeído.

FONTE: Arquivo Próprio

5.4 Análise térmica do Ácido glicóxico e da Escova Progressiva

5.4.1 Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica (TG) do ácido glicóxico apresentou duas etapas de perda de massa (Figura 8). Com base na curva TG e conhecendo as etapas de decomposição, pode-se calcular a porcentagem de dióxido de carbono (CO_2) liberada na primeira etapa e a porcentagem de formaldeído (CH_2O) na segunda etapa.

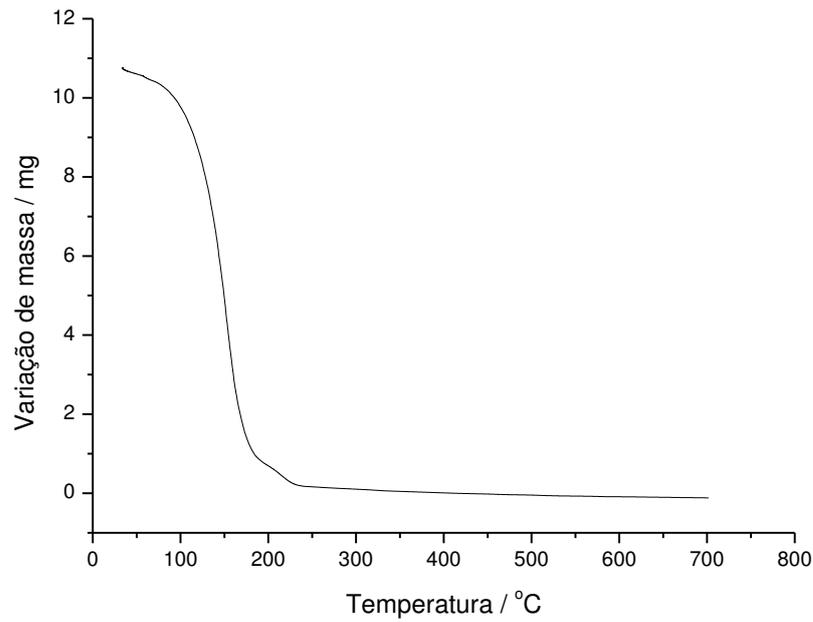


FIGURA 8: Curva TG do ácido glicólico
FONTE: Arquivo Próprio

Conforme pode ser evidenciado na curva DTG, a primeira etapa ocorreu no intervalo de temperatura de 34 a 198 °C com 91% de perda de massa atribuída a CO_2 e a segunda etapa ocorreu no intervalo de temperatura de 198 a 246 °C com 9% de perda de massa atribuída a CH_2O (Figura 9).

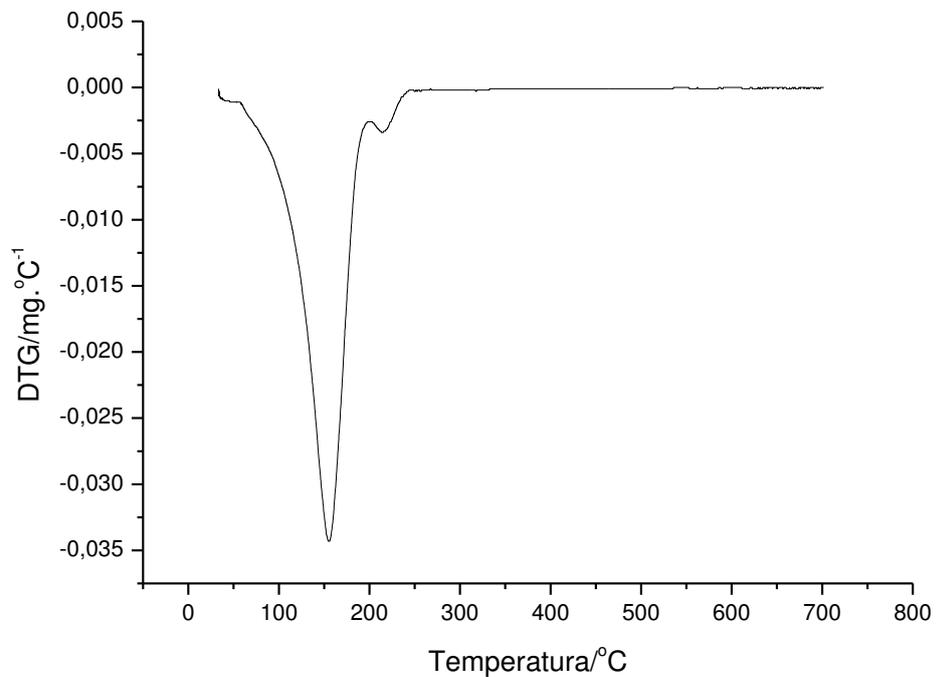


FIGURA 9: Curva DTG do ácido glicólico.
FONTE: Arquivo Próprio

A curva termogravimétrica (TG) do produto escova progressiva A1 apresentou quatro etapas de perda de massa (Figura 10).

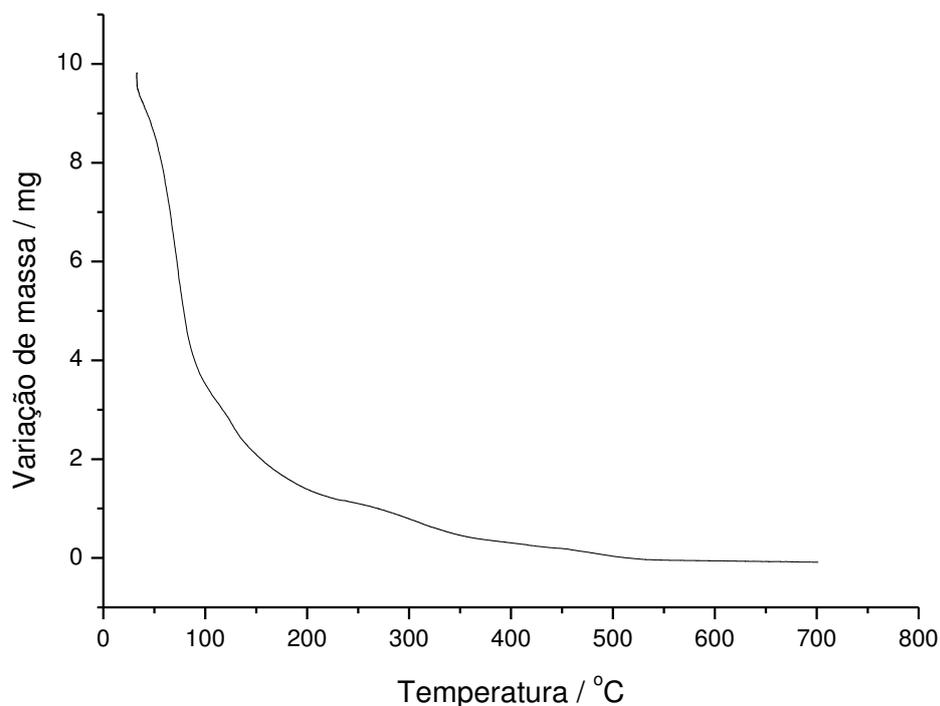


FIGURA 10 – Curva TG do produto escova progressiva A1
FONTE:Arquivo Próprio

Conforme pode ser evidenciado na curva DTG (Figura 11), a primeira etapa ocorreu no intervalo de temperatura de 32 a 115 °C com 68,74% de perda de massa atribuída a dióxido de carbono, a segunda etapa ocorreu no intervalo de temperatura de 115 a 134 °C com 6,51% de perda de massa atribuída a formaldeído, a terceira e quarta etapas ocorreram nos intervalos de temperatura de 134 a 383 °C com 21,28% de perda de massa e 383 a 530 °C com 3,47% de perda de massa atribuídas a decomposição de outros componentes do produto.

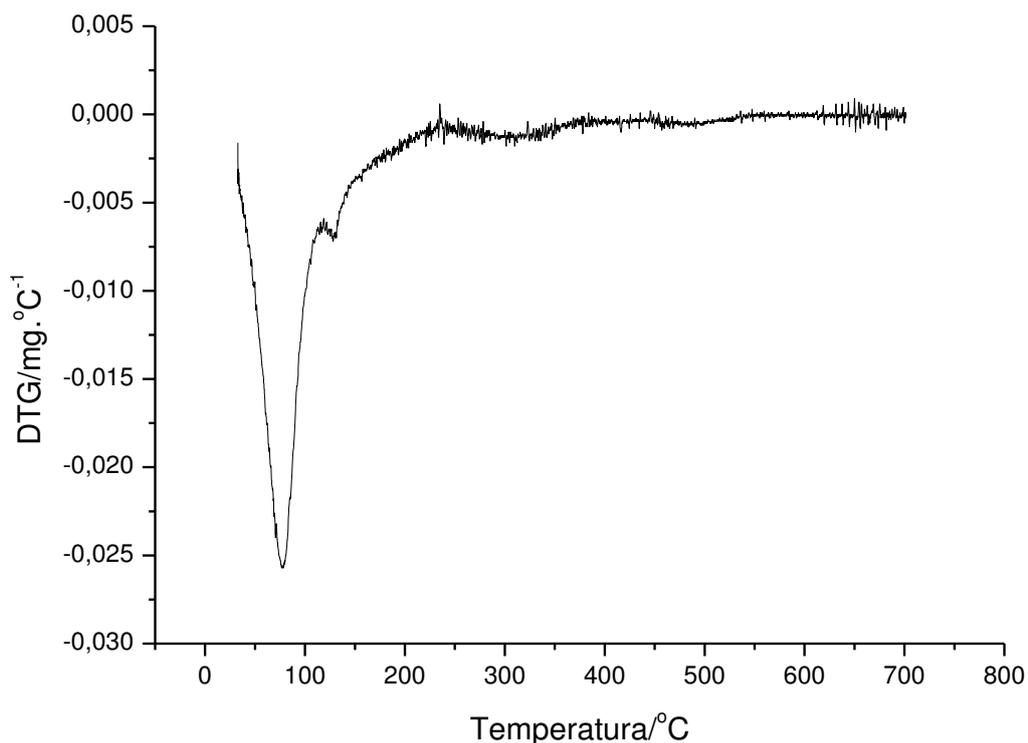


FIGURA 11 – Curva DTG do produto escova progressiva A1
FONTE:Arquivo Próprio

5.4.2 Análise Térmica Diferencial

Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações produzem efeitos exotérmicos (MOTHÉ et. al. 2002). Um processo exotérmico é representado por um pico para cima, enquanto um processo endotérmico é representado por um pico para baixo (BERNAL, et. al., 2002).

A curva de análise térmica diferencial (DTA) do ácido glioxílico apresentou duas transições endotérmicas nas temperaturas de pico de 65 e 155 °C, atribuídas a volatilização do dióxido de carbono e formaldeído (Figura 12).

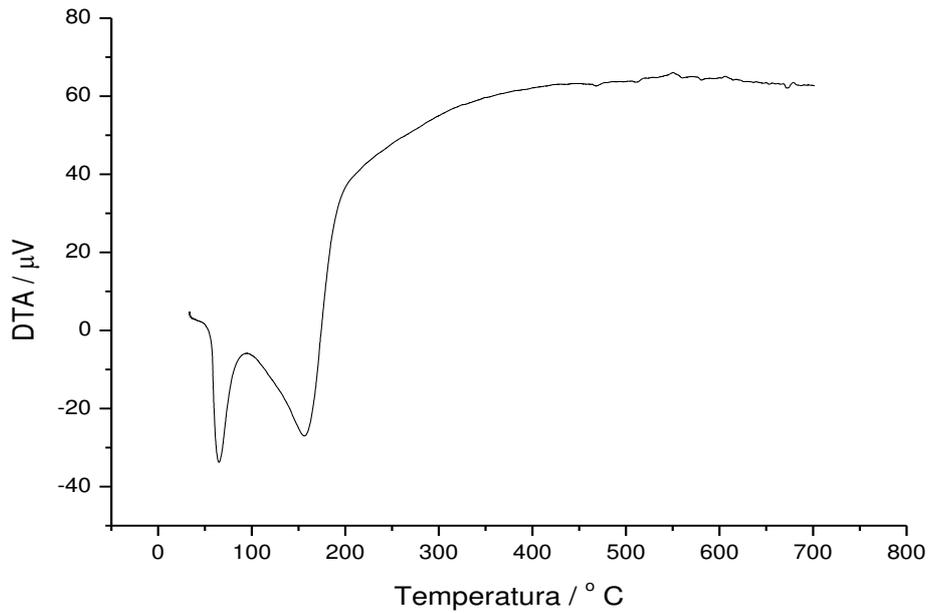


FIGURA 12: Curva DTA do ácido glicólico
FONTE: Arquivo próprio

A curva de análise térmica diferencial (DTA) da escova progressiva A1 também apresentou duas transições, sendo uma endotérmica na temperatura de pico de 80 $^{\circ}\text{C}$ atribuída a volatilização e/ou decomposição do dióxido de carbono e formaldeído e a segunda exotérmica na temperatura de pico de 491 $^{\circ}\text{C}$ atribuída a combustão de outros componentes do produto (Figura 13).

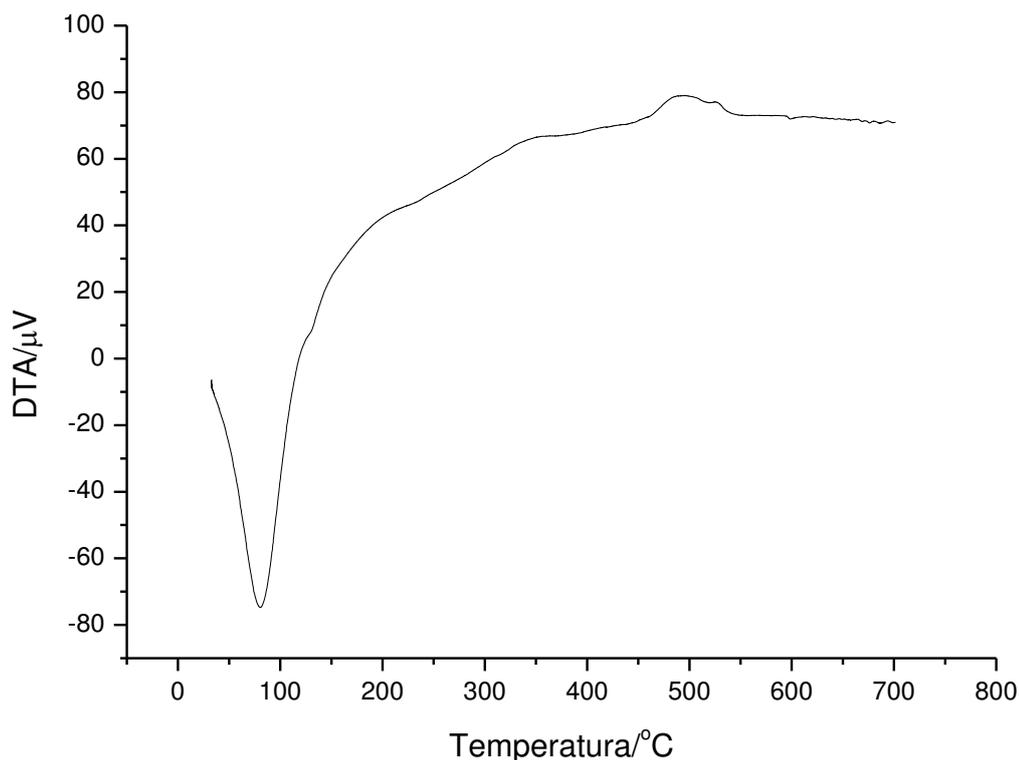


FIGURA 13 – Curva DTA do produto escova progressiva

FONTE:Arquivo Próprio

Atualmente, surgiram alguns questionamentos e afirmações em torno do tema, mas, não há nenhuma fundamentação científica que legitime tais questões. Diante do impasse, como não existem dados de segurança suficientes que assegurem a utilização do ácido glicólico em produtos para alisamento capilar tais como “realinhamento capilar, defrisante, botox capilar, reestruturação capilar, blindagem capilar, escova progressiva” e outros cujo modo de uso esteja associado à utilização de chapinha, a ANVISA (2014) determinou que todos esses produtos estão irregulares no mercado.

As duas metodologias utilizadas no trabalho permitiram comprovar que o ácido glicólico quando submetido a temperaturas elevadas tem o formaldeído como um subproduto resultante de sua decomposição. A análise espectrofotométrica da escova progressiva A1 resultou em uma concentração de formaldeído de 0,05% enquanto na análise térmica essa concentração foi de 6,51% de perda de massa atribuída ao formaldeído. As metodologias seguem padrões distintos: a análise espectrofotométrica utilizando ácido cromotrópico e sulfato de magnésio depois de submetidos a temperatura de 180 °C pode ocasionar perdas por evaporação, o que não ocorre com a análise térmica. Essas circunstâncias podem justificar as diferenças de percentuais de formaldeído encontradas e suscitam novos trabalhos para

elucidar o percentual exato de formaldeído nas escovas progressivas de ácido glicólico e fomentar a elaboração de uma regulamentação específica por parte da ANVISA.

6 CONCLUSÃO

As escovas progressivas contendo ácido glioxílico vem sendo usadas pelos profissionais cabeleireiros em substituição as que contem formaldeído. Porém, após o aquecimento utilizando a chapinha, o ácido glioxílico libera formaldeído.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- Foi possível identificar o formaldeído em produtos de alisamento capilar proveniente da degradação do ácido glioxílico por espectrofotometria através do método do ácido cromotrópico e sulfato de magnésio no comprimento de onda de 535 nm;
- As amostras A1 e A2 apresentaram uma concentração de formaldeído de 2,49 ppm e 1,61 ppm respectivamente, após a decomposição do ácido glioxílico;
- As concentrações das amostras A1 e A2 estavam acima do permitido por Instituições Regulamentadoras e abaixo da preconizada pela ANVISA;
- A Análise Térmica através da técnica de Termogravimetria aplicada ao ácido glioxílico 98% apresentou duas etapas de perdas de massa, atribuídas a decomposição em CO₂ (91%) e em formaldeído (9%); Na escova progressiva A1 a perda de massa atribuída ao CO₂ foi de 68,74%, formaldeído 6,51% e 24,75% atribuída aos outros constituintes da formulação.

Os testes realizados indicaram a presença do formaldeído em produtos para escovas progressivas através da degradação do ácido glioxílico, reforçando os riscos de utilizar esse tipo de cosmético para alisamento capilar, pois se torna tão perigoso quanto o uso de escovas com formaldeído, cuja toxicidade já é intensamente conhecida. É importante aprimorar o debate e aprofundar as pesquisas, com suporte científico, para que os cosméticos lançados no mercado sejam efetivos e seguros para o consumidor.

REFERÊNCIAS

- ABIHPEC (Brasil). **Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos**. 2013. Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/>>. Acesso em 09 de maio de 2014.
- ABRAHAM, L.S.et al.Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica(parte 2).**Surgical e CosmeticDermatology**. v.1, n4. Rio de Janeiro. p.178-185. 2009.
- BEDIN, Valcinir. Escova progressiva e alisamentos. **Cosmetics e Toiletries**, São Paulo, v. 20, p.44, mar/abr. 2008..
- BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. RDC nº. 15/2013. Aprova o Regulamento Técnico “Lista de Substancias de uso cosmético: acetato de chumbo, pirogalol, formaldeído e paraformaldeído”, 2013.
- BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003.
- BRASIL.Ministério da Saúde. ANVISA.. Cosméticos - Material de Divulgação – **Cartilha Alisantes**; 2007. Disponível em: URL: <http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/alisantes/folder_alisantes/alisantes3.htm>. Acesso em: 07 de março de 2014.
- BRASIL. Ministério do Trabalho. Portaria 3214/78. Norma regulamentadora nº 15. Dispõe sobre as atividades e operações insalubres. Diário Oficial da União, Brasília, 6 jul. 1978. Disponível em http://www.mte.gov.br/legislacao/normas_regulamentadoras/nr_15.pdf. Acesso em 10 de junho de 2014.
- BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Uso de ácido glicólico em produtos cosméticos; 2014. Disponível em: URL: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/anvisa+portal/anvisa/inicio/cosmeticos/assuntos+de+interesse/uso+de+acido+glicolico+em+produtos+cosmeticos>>. Acesso em: 20 de junho de 2014.
- CARDOSO, Juliana; PIRES, Marilen.Formol em Produtos para Alisamento de Cabelos. **Cosmetics&Toiletries**. v. 23. p.52-58 jul-ago 2011.
- BERNAL, Cláudia. et. al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**. São Carlos, SP, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- FRANQUILINO, Erica. Indústria cosmética no Brasil: panorama e perspectivas para 2014. **Cosmetics&Toiletries**. v. 26. p.12-19 jan-fev 2014.
- INCA, Instituto Nacional do Câncer. Formol ou formaldeído. Disponível em: URL: <http://www.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=795>. Acesso em: 29/04/2014.

LISBÔA, Chrislane Pires. **Estudo comparativo da sorção de lipídios em cabelos caucasiano e negróide**. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas, SP, 2007.

LUNDELL, Jan.; OLBERT-MAJKUT, Adriana. Isolated glyoxylic acid–water 1:1 complexes in low temperature argon matrices. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. p. 1-9, 2013.

MELLO, Mariana dos Santos. **A evolução dos tratamentos capilares para ondulações e alisamentos permanentes**. 2010. 38 f. Trabalho de conclusão de curso da disciplina de Estágio Curricular (Graduação em Farmácia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.

MORO, Juliano. et. al. Avaliação qualitativa e quantitativa de formaldeído em produtos cosméticos para alisamento capilar. In: Seminário Interinstitucional de Ensino, Pesquisa e Extensão, 18., 2013, Cruz Alta. **Anais...** Cruz Alta: UNICRUZ, 2013. 1-5 p.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves.; AZEVEDO, Aline Damico de Azevedo. **Análise térmica de Materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

MOTHÉ, C.G.; CARESTIATO, T.; BUSNARDO, N.G.; GARRIDO, J. Estudo termoanalítico do creme anticelulite à base de Gingko biloba, centella asiática e fucus vesiculosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.351.

NAKANO, Adelino Kaoru. **Comparação de danos induzidos em cabelos de três etnias por diferentes tratamentos**. 2006. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas, SP, 2006.

NETO, Francisco Ferreira. **Determinação do teor de diclofenaco sódico em comprimidos por espectroscopia no infravermelho próximo - NIR com calibração multivariada – PLS**. 2012. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Instituto de Química. Natal, RN, 2012.

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

NOGUEIRA, Ana Carolina Santos. **Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo**. 2003. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas, SP, 2003.

NOGUEIRA, Ana Carolina Santos. **Foto-degradação do cabelo: influenciada pigmentação da fibra**. 2008. Tese. (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas, SP, 2008.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERIOLI, L.; AMBROGI, V.; ROSSI, C.; LATTERINI, L.; NOCCHETTI, M.; COSTANTINO, U. Use of anionic clays for photoprotection and sunscreen photostability: hydrocalcites and phenylbenzimidazole sulfonic acid. *J. Phys. Chem. Solids*, Amsterdam, v.20, p.5/6, p.1079-1083, 2006.

PINHEIRO, Adriano. Ácido Glioxílico em produtos para alisamento de cabelos. **Cosmetics e Toiletries**. São Paulo, v. 26, p.30, jan/fev. 2014.

SALIM, Verônica Abrahão. **Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO₂ em substrato sólido**. 2005. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Fluminense. Niterói, RJ, 2005.

SOUZA, Edna Maria; SIMÕES, Andréa Maria Brandão Mendes. A Utilização de Formol em Alisantes Capilares. In: Congresso Norte-Nordeste de Química, 2., 2008. João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: CEFET, 2013. p. 1-5.

SOUZA, Aline Mirelly Ferreira de. et. al. Avaliação da qualidade de alisantes capilares: determinação da segurança quanto à análise de ingredientes ativos e contaminantes microbiológicos. **Revista Brasileira de Farmácia**. Campina Grande, v. 93, n. 3, p. 331-336, abr. 2012.

WAGNER, Rita de Cássia Comis. **A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor de cabelo**. 2006. Tese. (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Departamento de Físico-Química. 2006.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Solução de estoque

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

Dados:

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

$$C_2 = ?$$

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

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

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

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

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

APÊNDICE B – Concentrações de formaldeído

Volume das alíquotas	Resultado dos cálculos
μL	$\mu\text{g.mL}^{-1}$
20	0,8
30	1,2
40	1,6
50	2
60	2,4
70	2,8

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

Dados:

$$C_1 = 1 \text{ mg.L}^{-1} \text{ (solução de estoque)}$$

V_1 = volume da alíquota

$$C_2 = ?$$

$$V_2 = 25 \text{ mL (balão volumétrico)}$$

Por exemplo:

$$1 \text{ mg.L}^{-1} \times 0,02 \text{ mL} = C_2 \times 25 \text{ mL}$$

$$C_2 = 0,08 \mu\text{g.mL}^{-1}$$

APÊNDICE C – Quantidade e porcentagem de formaldeído em alisantes capilares

Cálculo I – Concentração da amostra diluída

Foram utilizados 3g de amostra diluído com água destilada em balão 25 mL obtendo-se uma concentração (C_1) de 0,12 g/mL, em seguida, 1 mL de C_1 foram diluídas em balão de 25 mL ($C_2 = 0,12\text{g/mL} \times 1\text{ mL}/25\text{ mL} = 0,0048\text{g/mL} = 4800\text{ }\mu\text{g/mL}$).

Cálculo II – Concentração de formaldeído nas amostras diluídas

Dados:

Equação da reta: $y = 0,2300 x - 0,053$, onde $y = \text{Abs}$ e $x = \text{formaldeído}$

Amostra	Absorbância	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) de formaldeído na amostra diluída
A1	0,52	2,49
A2	0,32	1,61
A3	0,31	15,78

Por exemplo:

$$y = 0,2300 x - 0,053$$

$$0,52 = 0,2300 x - 0,053$$

$$X = 2,49\text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$$