



Cosmetovigilância em alisantes capilares: Determinação do teor de formaldeído por espectrofotometria e avaliação do rótulo

Valdiléia Massilon de Abreu¹; Maria da Glória Batista de Azevedo¹; Juliana de Souza Alencar Falcão^{1*}

¹Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Curso de Farmácia, Unidade Acadêmica de Saúde, Campina Grande, PB, Brasil.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi identificar e quantificar o formaldeído presente em formulações comerciais de alisamento capilar, sendo abordada a aplicação da cosmetovigilância a partir de ensaios organolépticos/físico-químicos e análise dos rótulos. Oito formulações comerciais de marcas distintas foram submetidas à análise por espectrofotometria, baseado na reação entre formaldeído e ácido cromotrópico na presença de sulfato de magnésio, produzindo um complexo que permite identificar e quantificar a presença da substância ativa. As amostras A1, A3, A5 e A8 apresentaram uma concentração de formaldeído variando de 1,5 a 3,83% (p/v), o que corresponde a concentrações 7,5; 16,45; 7,9 e 19,15 vezes acima do permitido pela ANVISA, apresentando odor forte característico dessa substância ativa. Destas amostras, A3 e A5 não indicaram a presença de formaldeído no rótulo, além de ignorarem as informações de advertência e restrições de uso. Foi verificado ainda, a ausência do número de registro concedido pela ANVISA para a amostra A5, o que pode ser indício de produto clandestino. Quanto às características organolépticas e físico-químicas somente a amostra A2 apresentou resultados de viscosidade e centrifugação diferentes das demais. Diante desses resultados, conclui-se que 50% dos produtos analisados foram reprovados devido à presença de formaldeído fora da concentração permitida, ficando evidente a importância da implantação do sistema de cosmetovigilância para garantir a qualidade final dos produtos cosméticos, tendo em vista principalmente, a segurança e eficácia desses produtos.

Palavras-chaves: Alisamento capilar. Formaldeído. Rotulagem obrigatória.

INTRODUÇÃO

O mercado de beleza, incluindo os produtos de higiene pessoal, perfumes e cosméticos é um dos que mais cresce dentre todos os segmentos do mercado. Segundo dados levantados pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumes e Cosméticos, o Brasil encontra-se como terceiro maior mercado de venda com um faturamento de aproximadamente R\$ 29,4 bilhões no ano de 2011 e o líder mundial em alisantes capilares e condicionadores, com 37,3% e 18,8% do mercado, respectivamente (ABIHPEC, 2011). Os cabelos são exibidos, cada vez mais, como forma de expressão e de afirmação da personalidade e por isso, o mercado de cosméticos apresenta uma gama de produtos com recursos para tratá-los e embelezá-los (Franquilino, 2009). A escova progressiva é um procedimento de alisamento capilar, introduzido nos salões de beleza brasileiros nos últimos anos, o qual contém formaldeído em sua composição e promete um alisamento duradouro, em torno de 1 a 4 meses, tornando-se febre nos salões de beleza (Ionta & Silva, 2012).

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é proibido a incorporação de formaldeído em alisante capilar, pois pode causar sérios danos ao usuário do produto e ao profissional que o aplica, tais como: irritação, dor e queimadura na pele, ferimentos nas vias respiratórias e danos irreversíveis aos olhos e aos cabelos (Köhler, 2011). A legislação sanitária permite o uso de formaldeído em produtos cosméticos capilares apenas na função de conservante em uma concentração máxima de 0,2% e como agente endurecedor de unhas a uma concentração de até 5%, conforme a Resolução 15 de 2013 (Brasil, 2013).

Com a finalidade de garantir a segurança e eficácia dos produtos cosméticos, foi criado e implantado o sistema de cosmetovigilância no Brasil, através da Resolução RDC N° 332, de 1° de dezembro de 2005 (Brasil, 2005b). Essa resolução foi elaborada a partir da resolução do Mercosul MERCOSUR/GMC/RES N° 19/2005, a qual determina

Autor correspondente: Juliana de Souza Alencar Falcão, Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Saúde-UAS. Olho D'Água da Bica s/n CEP: 58175-000 - Cuité, PB – Brasil. E-mail: alencarfalcaojuliana@gmail.com

aos países integrantes a implantação deste sistema, sendo esta função delegada aos organismos nacionais competentes de cada país associado (MERCOSUL, 2005). A cosmetovigilância tem a função de acompanhar a resposta que o produto provocará no mercado, analisar os eventos adversos provocados por cosméticos, identificar o risco envolvido no uso desses produtos e tomar condutas pertinentes de acordo com a relação de causa estabelecida (Brasil, 2012; Magalhães, 2012).

Apesar dos riscos e proibições há uma variedade de produtos vendidos para salões de beleza que contém formaldeído em sua composição. Estes produtos são utilizados para o processo de alisamento capilar e parece haver um desconhecimento da legislação pelos cabeleireiros, proporcionando o uso indiscriminado dessa substância para esse fim (Lorenzini, 2012). Por isso, o trabalho propôs identificar e dosear o formaldeído em formulações comerciais de alisantes capilares permanentes e progressivos, além de avaliar as características organolépticas e físico-químicas e correlacionar os resultados com as informações fornecidas pelos fabricantes na rotulagem dos produtos, de acordo com o exigido nos anexos IV e V da RDC 211/2005.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes

Para a realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes reagentes: formaldeído PA 37% (Impex), ácido cromotrópico 99% (sal dissódico hidratado, *Sigma-Aldrich*), sulfato de magnésio 98% (*Sigma-Aldrich*) todos de grau analítico. Foi utilizada água destilada para o preparo de todas as soluções.

Equipamentos utilizados no experimento

Espectrofotômetro Spectrum SP 1102; Banho termostático Nova, modelo NI 1254; pHmetro HANNA, modelo pH 21; Viscosímetro Rotativo Analógico MDJ¹; Centrífuga Centribio, modelo 80-2B; Balança analítica Eductec, modelo FA-2104N.

Métodos

Coleta das amostras

Para o desenvolvimento da pesquisa foram coletadas em salões de beleza do município de Cuité-PB, oito amostras de alisantes capilares permanentes e progressivos na forma cosmética creme de diferentes fabricantes. As amostras foram denominadas A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 e A8 e suas composições qualitativas estão descritas na tabela 1a, 1b.

Doseamento de formaldeído

A metodologia utilizada para identificar e quantificar o teor de formaldeído nos produtos para escova progressiva foi aplicada de acordo com o método padrão recomendado

Tabela 1a - Composições qualitativas descritas nos rótulos dos alisantes capilares (A1-A4).

AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO QUALITATIVA
A1	Fenoxielanol; Laurileter; Ácido Cítrico; Hidroxiestearil; Cetil Ber; Alcool Cetílico; Frangrancia e Agua Deionizada; Theobrama Cacao; Collagen; EDTA; BHT; Cloreto de Cetitrimetilamônio; Lanolina; Acetato de Tocoferila; Acetato de Magnésio; Formaldehyde; Fenoxietanol e Isobutil Parabeno.
A2	Aqua, Parfum (amyl cinnamal, anise alcohol, benzyl alcohol, benzyl benzoate, butylphenyl methoxypropional, citral, citronellol, coumarin, eugenol, geraniol, hexyl cinnamal, limonene, linalool); Cetearyl alcohol; cyclomethicone; Sodium PCA; Cera Alba; Isononyl Isononanoate; Behentrimonium methosulfate; Isosorbide Decaprylate; Aspartic Acid; Arginine; Proline; Tryptophan; Glutamic Acid; Cysteic Acid; Glycine; Leucine; Serine; Butylene Glycol; Cetrimonium Chloride; Argania Spinosa Kernel Oil; Cocos Nucifera Oil; Gardenia Tahitensis Flower; Tocopherol; Euterpe Oleracea Fruit Extract; Bixa Orellana Seed Extract; Paulinia Cupana Fruit Extract; Shea Butter Cetyl Esters; PEG 90M; Glyoxylic Acid; Carbocysteine; Oxalic Acid; Acetamide MEA; (Methylisothiazolinone, Phenethyl Alcohol; PPG-12 Methyl Ether); Cinnamomum Zeylanicum Bark Extract; Corus Calamus Root Extract; Commophora Myrrha Resin Extract; Olea Europaea (olive) Fruit Oil; Citric Acid; Malic Acid; Tartaric Acid; Erythorbic Acid; Gallic Acid; Boric Acid; Sorbic Acid; Oxoacetamide Carbocysteine and Oxoacetamide Amino Acids, Acetic Acid; Benzoic Acid.
A3	Aqua; Cetearyl Alcohol; Cetil Alcohol; Cetareth-20, Glyceryl Stearate; Behentrimonium Methosulfate/Cetearyl Alcohol, Cetrimonium Chloride; Quaternium-70; Cyclomethicone; Propylene Glycol; Poliquaternium-55; Creatine; Hydrolyzed Keratin; Methyparaben; Propylparaben; Disodium EDTA; Citric Acid; Parfum.
A4	Polyquaternium-67; Aqua (Water); Peg-14m; Butyrospermum Parkii (Shea Butter); Behentrimonium Methosulfate; Cetearyl Alcohol; Behentrimonium Chloride; Isopropyl Mirystate; Glyoxyloyl Carbocysteine and Glyoxyloyl Keratin Amino Acids; Aminopropyl Phenyl trimethicone; Methylchlorisothiazolinone; Methylisothiazolinone; Parfum (Fragrance).

Tabela 1b – Composições qualitativas descritas nos rótulos dos alisantes capilares (A5-A8).

A5	Água Hidrolized Keratin PG-40; Hydrogenated Castor oil; Cetrimonim Chloride; Pantenol; Laureth-23; Glycerin; Propilene Glicol; Hidrolized Wheatprotein; Poliquaternim-10; Hidroxiethylcellulose PG-40; Espermactei de Baleia com essência (princípio ativo).
A6	Aqua/Water; Propylene Glycol; Cetearyl Alcohol; Cetareth-20; Etidronic Acid and Phosphoric Acid; Ethanolamine; Thioglycolic Acid; Honey Extract and Propolis Extract and Pollen Extract and Royal Jelly Extract; Sodium Laureth Sulfate; Parfum/Fragrance.
A7	Aqua, Paraffinum Liquidum, Ammonium Hydroxide, Thioglycolic Acid, Cetearyl Alcohol, Avena Sativa, Petrolatum, Propylene Glycol, Polyquaternium-7, Lanolin, Cetareth-20, Parfum, Etidronic Acid, Amodimethicone (and) Tallowtrimonium Cholride (and) Nonoyol-10.
A8	Aqua; Cetearyl Alcohol; Cetil Alcohol; Petrolatum; Paraffinum Liquidum (Mineral Oil); Butyrospermum Parkii Butter; BHT; Cetyl Lactate; Chenopodium Quinoa Extract; Polyquaternium-10; Cetrimonium Chloride; Citric acid; Hidrolized Keratin; EDTA; Dimethicone; Laureth-4; Laureth-23; Formaldehyde; Methylchlorisothiazolinone; Methylisothiazolinone; Parfum; Hexyl Cinnamal; Alphaisomethyl Ionone; Linalol; Coumarin.

pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (NIOSH, 1994), seguido com as modificações descritas por Gasparini (Gasparini *et al.*, 2008).

Preparo das soluções

A solução estoque de formaldeído com concentração de 1000 mg.L⁻¹ foi preparada utilizando 2,7 mL da solução

de formaldeído a 37% (v/v) diluído com água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL.

Foi preparada uma solução aquosa de ácido cromotrópico (CA) a 5% (p/v), dissolvendo 1,25 g de soluto com água destilada em um balão volumétrico de 25 mL.

Preparou-se uma solução aquosa de sulfato de magnésio (MgSO₄.H₂O) a 60% (p/v), dissolvendo 60 g do soluto com água destilada em um balão volumétrico de 100 mL.

Curva analítica de identificação e doseamento do formaldeído

A identificação do formaldeído nas soluções foi realizada através da reação que ocorre entre o ácido cromotrópico e o formaldeído na presença de sulfato de magnésio após aquecimento, produzindo assim, um composto colorido, indicando a presença de formaldeído em uma solução.

Para a determinação da curva analítica do formaldeído, foi realizado o seguinte ensaio: 90; 120; 150; 180; 210; 220 e 230 µL da solução estoque contendo formaldeído foram transferidas para tubos de ensaio. Em seguida, foram adicionados aos tubos 290 µL de solução de ácido cromotrópico a 5% (p/v) e 3,0 mL de solução de sulfato de magnésio a 60% (p/v), com agitação. Os tubos foram aquecidos durante 60 minutos em banho de vapor (100 °C), seguido de arrefecimento até 25 oC. As soluções foram transferidas para balões de 25 mL e o volume completado com água destilada, obtendo as seguintes concentrações de formaldeído (ppm): 3,6; 4,8; 6,0; 7,2; 8,4; 8,8 e 9,2, respectivamente. As medições da absorbância foram registradas a 535 nm. Todas as análises foram realizadas em triplicata, com a finalidade de garantir a exatidão dos resultados obtidos.

Determinação do formaldeído na amostra

Foram pesados 3,0 g de cada amostra comercial, em seguida dissolvida em cerca de 20 mL de água destilada e o volume final completado para 100 mL, obtendo-se uma solução com concentração (C1) de 30.000 µg.mL⁻¹. Depois 5,0 mL dessa solução (C1) foram diluídas em 25 mL de água destilada (C2 = 6.000 µg.mL⁻¹). Aliquotas de 1,0 mL das soluções (C2) foram transferidas para tubos de ensaios juntamente com 290 µL de ácido cromotrópico 5% (p/v) e 3,00 mL de sulfato de magnésio a 60% (p/v). Os tubos foram aquecidos durante 60 minutos em banho de vapor (100°C), seguido de arrefecimento até 25 oC. As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL, sendo o volume completado com água destilada resultando em uma concentração (C3) de 240 µg.mL⁻¹. As medições da absorbância foram realizadas a 535 nm.

Características organolépticas e físico-químicas

Foram realizados ensaios organolépticos e físico-químicos para apreciar as características dos produtos em estudo. As características organolépticas e físico-químicas avaliadas foram: odor, cor, aspecto, pH, viscosidade,

densidade e centrifugação (Brasil, 2008), as quais foram correlacionadas entre as amostras.

Determinação do pH

Para a determinação do pH foi utilizado o método potenciométrico. As amostras foram diluídas a 10% (p/v) em água destilada, temperatura ambiente, em triplicata (Brasil, 2008; Isaac *et al.*, 2008; Farmacopeia Brasileira, 2010).

Determinação da viscosidade

A viscosidade foi aferida em triplicata em um viscosímetro rotativo analógico. Foi utilizado 40 g de cada formulação, spindle no 4 e velocidade de 6 rpm. A seguir, o rotor foi inserido verticalmente na amostra isenta de bolhas até a marca (sulco) da haste do rotor e o aparelho foi nivelado, procedendo à leitura da viscosidade, de acordo com o procedimento operacional do aparelho (Brasil, 2008).

Determinação da densidade

A densidade foi determinada por picnometria. Inicialmente pesou-se o picnômetro vazio (M0), a seguir, com água destilada (M1) e por fim, o picnômetro (limpo e seco) com a amostra (M2). As massas foram anotadas para efetuar o cálculo usando a fórmula a seguir (Brasil, 2008):

$$d = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0}$$

Onde: d = densidade da amostra em g/cm³

M0 = massa do picnômetro vazio, em gramas.

M1 = massa do picnômetro com água destilada, em gramas.

M2 = massa do picnômetro com a amostra, em gramas.

Teste de centrifugação

5 g de cada amostra foram colocadas em tubos cônicos para centrífuga e submetidas a ciclos de 1000 e 2500 rpm durante 15 minutos cada. A homogeneidade das formulações em estudo foi avaliada através da observação macroscópica de separação de fases após a realização do procedimento descrito (Brasil, 2008; Casteli *et al.*, 2008; Isaac *et al.*, 2008).

Análise do rótulo

Foi realizada uma análise qualitativa dos rótulos das embalagens primárias e secundárias dos produtos testados por meio de uma investigação visual crítica, seguindo os critérios estabelecidos pelas legislações nacionais - RDC 211/2005 que define as normas de rotulagem obrigatórias para produtos cosméticos (Brasil, 2005a) e RDC 332/2005 que trata da regulamentação e implantação da cosmetovigilância nas indústrias de cosméticos (Brasil, 2005b). Os itens analisados foram especificados de acordo com a figura 1.

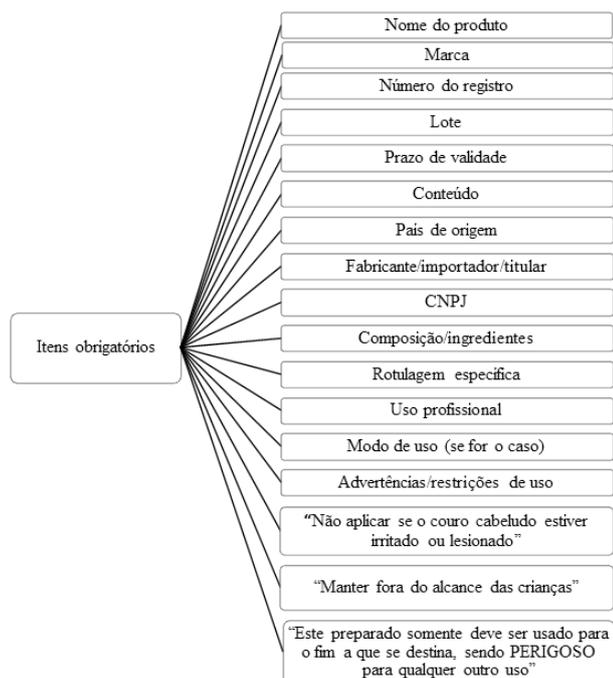


Figura 1 – Itens obrigatórios na rotulagem de alisantes capilares de acordo com os Anexos IV e V da RDC 211/2005.

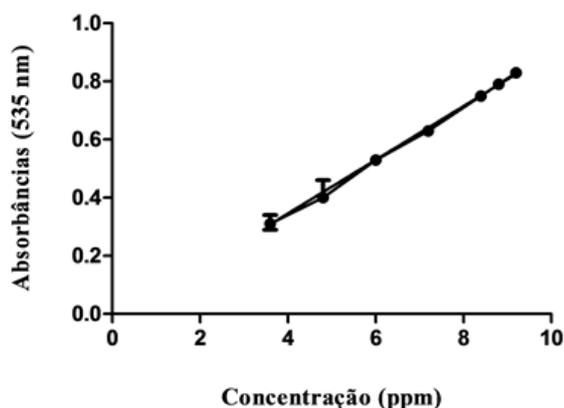


Figura 2 – Representação gráfica da curva analítica do formaldeído utilizando Ácido Cromotrópico (AC) e Sulfato de Magnésio ($MgSO_4$), em 535 nm, onde se obteve $Y = 0,0922x - 0,0234$, $R = 0,996$.

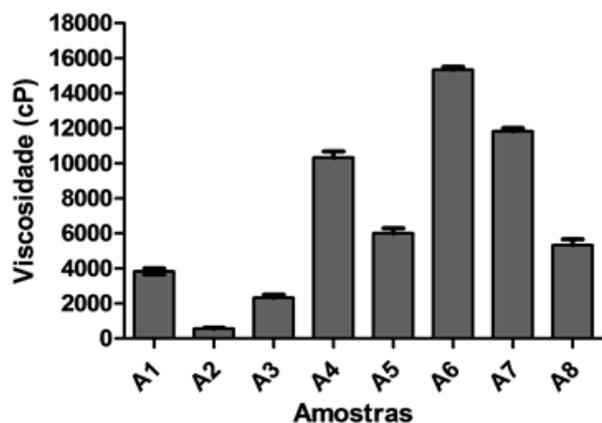


Figura 3 – Valores médios da viscosidade (cP) das amostras A1-A8 a temperatura de 25 °C.

RESULTADOS

Curva analítica de identificação e doseamento do formaldeído

A identificação do formaldeído foi evidenciada por meio da produção de um composto rosa resultante da reação entre o ácido cromotrópico e o formaldeído na presença de sulfato de magnésio.

Os dados da curva analítica, resultante da média de três curvas de calibração, foram ajustados por análise de regressão linear (figura 2), cuja equação da reta é dada por: $Absorbância = 0,0922 \times [solução \text{ formaldeído, ácido cromotrópico e sulfato de magnésio}] (ppm) - 0,0234$. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,996, indicando uma regressão linear significativa.

As amostras A1, A3, A5 e A8 desenvolveram uma coloração rosa após aquecimento, indicando a presença de formaldeído nessas formulações, a qual tende a ficar mais escura quanto maior for a concentração da referida substância. As amostras A3 e A8, por sua vez, apresentaram uma coloração mais intensa em relação às demais, o que justifica uma concentração de formaldeído maior. Os percentuais de formaldeído calculados pela equação da reta oriunda da curva analítica confirmam tais resultados e estão descritos na tabela 2.

Características organolépticas e físico-químicas

Os resultados obtidos nos ensaios organolépticos e físico-químicos das amostras em estudo estão relacionados na tabela 3.

Quanto ao aspecto e cor, observados macroscopicamente, as amostras apresentaram-se como cremes homogêneos, coloridos ou não, mas sem separação de fases, precipitação ou exsudação. O odor foi conferido diretamente através do olfato, sendo possível sentir o cheiro característico do formaldeído nas amostras A1, A3, A5 e A8, capaz de provocar um pouco de irritação nas mucosas e ardência nos olhos durante a observação, confirmando os sintomas provocados pela exposição ao formaldeído. A amostra A5, embora com um odor forte de chocolate, não conseguiu mascarar a presença do formaldeído no produto. As amostras A6 e A7 apresentaram um odor intenso de enxofre, característico do ácido tioglicólico. As amostras A2 e A4 não apresentaram nenhum cheiro forte ou desagradável, apenas o odor da essência usada nesses produtos.

As amostras A2 e A4 apresentaram pH muito ácido (1,0 e 1,3, respectivamente), podendo danificar os fios capilares (Halal, 2012). Já a amostra A8 tem um pH dentro da faixa que tende a auxiliar na manutenção dos fios. As amostras A1, A3 e A5 também apresentam um pH levemente ácido, sendo capaz de fechar a cutícula capilar e ajudar na preservação da cor depositada nos cabelos. As amostras A6 e A7 apresentaram pH extremamente elevado, característica de produtos para alisamento permanente.

As amostras analisadas não apresentaram variação significativa em relação à determinação da densidade, não

Tabela 2 – Absorbâncias, concentrações de formaldeído nas amostras diluídas (ppm) e porcentagens de formaldeído nas formulações A1-A8.

Amostra	Absorbância Média	Concentração (ppm) de formaldeído na amostra diluída	Porcentagem do formaldeído na formulação (% p/v)
A1	0,31	3,6	1,50
A2	0,00	0,00	0,00
A3	0,71	7,9	3,29
A4	0,00	0,00	0,00
A5	0,33	3,8	1,58
A6	0,00	0,00	0,00
A7	0,00	0,00	0,00
A8	0,83	9,2	3,83

Tabela 3 – Características organolépticas e físico-químicas das formulações em estudo.

ENSAIOS	AMOSTRAS							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Aspecto	CH	CH	CH	CH	CH	CH	CH	CH
Cor	Salmão	Lilás	Branca	Branca	Marrom	Branca	Branca	Branca
Odor	F	S	F	S	F	E	E	F
pH	3,8 ± 0,04	1,0 ± 0,01	3,6 ± 0,03	1,3 ± 0,01	3,8 ± 0,04	9,2 ± 0,09	9,4 ± 0,09	4,9 ± 0,05
Densidade g/cm ²	1,0 ± 0,01	0,9 ± 0,009	1,0 ± 0,01	1,0 ± 0,01	0,9 ± 0,009	1,0 ± 0,01	1,0 ± 0,01	1,0 ± 0,01
Centrifugação	N	M	N	N	N	N	N	N

Legenda: CH – Creme Homogêneo; F – Forte (formaldeído); E – Enxofre (ácido tioglicólico); S – Sem odor característico (formaldeído e enxofre); M – Modificada (separação de fases); N – Normal (sem separação de fases).

necessitando corrigir a pesagem para realizar o doseamento do formaldeído.

Quanto à centrifugação, as formulações mostraram-se sem separação de fases, precipitação, formação de caking e coalescência, exceto a amostra A2 que apresentou separação de fases após ser submetida aos ciclos de centrifugação.

Os resultados da viscosidade podem ser visualizados na figura 3. Tais resultados apontam valores discrepantes entre as formulações, variando de extremamente baixo (A2) a extremamente elevados (A6 e A7).

Análise do rótulo

Os resultados da análise dos rótulos dos produtos em estudo estão apresentados na tabela 4. As amostras A1, A3, A5 e A8 apresentaram teor de formaldeído no procedimento de doseamento por espectrofotometria; no entanto, somente as amostras A1 e A8 indicavam formaldeído em sua composição. As amostras A3 e A5 além de não indicarem a presença da substância, apresentaram outras irregularidades no rótulo, ambas ignorando as informações de advertência e restrições de uso. A amostra A5 não apresentou ainda, o número do registro concedido pela ANVISA, evidenciando uma provável origem clandestina desse produto.

Tabela 4 – Análise dos rótulos dos produtos em estudo de acordo com os Anexos IV e V da RDC 211/2005.

AMOSTRAS/ AVALIAÇÃO DO RÓTULO	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Nome do produto	S	S	S	S	S	S	S	S
Marca	S	S	S	S	S	S	S	S
Nº do registro	S	S	S	S	N	S	S	S
Lote	S	S	S	S	S	S	S	S
Prazo de Validade	S	S	S	S	S	S	S	S
Fabricante/Importador/ Titular	S	S	S	S	S	S	S	S
Pais de Origem	S	S	S	S	S	S	S	S
CNPJ	S	S	S	S	S	S	S	S
Ingredientes	Fp	Fa	Fa	Fa	Fa	Fa	Fa	Fp
Uso profissional	S	S	S	S	S	S	S	S
Modo de Uso (se for o caso)	S	S	S	S	S	S	N	N
Advertências/Restrições de uso	A	B	B	B	B	B	B	A
Não aplicar se o couro cabeludo estiver irritado ou lesionado	S	N	N	N	N	S	S	S
Manter fora do alcance das crianças	S	S	N	S	S	S	S	S
Este preparado somente deve ser usado para o fim a que se destina, sendo PERIGOSO para qualquer outro uso	N	N	N	N	N	N	N	S

Legenda: A – Concentração de formaldeído indicada; B - Concentração de formaldeído formol não indicada; N – Não indicado no rótulo; S – Indicado no rótulo; Fp – formaldeído presente; Fa – formaldeído ausente.

As amostras A2, A4, A6 e A7, cujos rótulos diziam isentas de formaldeído, realmente não apresentaram nenhum teor da substância, estando em conformidade e cumprindo as exigências técnicas preconizadas pelas legislações.

DISCUSSÃO

Segundo o método de referência NIOSH 3500 (1994), o formaldeído é determinado por espectrofotometria através da reação com o ácido cromotrópico na presença de ácido sulfúrico concentrado, após aquecimento, para obtenção de um polímero solúvel violeta-vermelho que pode ser detectado no comprimento de onda de 580 nm. No entanto, embora o método seja seletivo, não sofrendo interferência de outros aldeídos, apresenta alguns inconvenientes. O principal deles é a utilização do ácido sulfúrico concentrado, pelo grau de toxicidade e corrosividade que o mesmo apresenta. Diante disso, alguns autores propuseram modificações nessa metodologia que pudessem minimizar esses inconvenientes (Georghiou & Ho, 1989; Fagnani *et al.*, 2002; Gigante *et al.*, 2004; Toutianoush *et al.*, 2005; Gasparini *et al.*, 2008; Yasri *et al.*, 2011).

De acordo com Toutianoush *et al.* (2005) é possível dosear o formaldeído por espectrofotometria na presença de uma solução de sulfato de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) em substituição ao ácido sulfúrico. Um produto vermelho/rosa é produzido após o aquecimento do formaldeído com um excesso de ácido cromotrópico, em banho de vapor. Na ausência de sulfato de magnésio esta reação não ocorre. É provável que, os átomos de oxigênio dos grupos ciclo-tetrachromotropyrene-hidroxilo sejam pré-organizados para a complexação com o magnésio. Gasparini *et al.*, 2008, utilizou esse método para dosear o formaldeído em desinfetantes e defrizantes capilares, considerando o método adequado, de baixo custo operacional, simples e seletivo, atendendo os requisitos da química analítica verde.

Assim, a aplicabilidade do método proposto para a determinação de formaldeído nos produtos para alisamento capilar de marcas distintas mostrou-se apropriado, possibilitando identificar a presença de formaldeído nas amostras A1, A3, A5 e A8 em concentrações que variam entre 1,5% a 3,83% (p/v), ou seja, concentrações 7,5; 16,45; 7,9 e 19,15 vezes acima do permitido pela ANVISA (Brasil, 2013).

Alguns autores também dosearam o formaldeído em formulações comerciais de alisantes capilares utilizando métodos como HPLC, cromatografia gasosa e espectrometria de massa, encontrando concentrações de 1,6 a 11,5%, resultados semelhantes ao dessa pesquisa, com concentrações acima do aceitado, evidenciando o uso indevido do formaldeído como alisante capilar e não apenas como conservante na concentração máxima de 0,2%, conforme preconizado pelas legislações sanitárias. Isso mostra a ausência de fiscalização pelos órgãos regulatórios e o profundo desconhecimento ou falta de preocupação por parte dos consumidores e profissionais cabeleireiros diante dos riscos que esses produtos trazem a saúde (Mazzei *et al.*, 2010; Pierce *et al.*, 2011).

Além do doseamento, também é importante analisar as características organolépticas e físico-químicas de uma formulação cosmética, pois geralmente, a textura, odor, cor e aspecto do produto são examinados antes da sua compra, sendo parâmetros importantes do ponto de vista comercial, uma vez que, o consumidor pode ou não ser atraído por essas características. A amostra A5 apresenta um tom marrom escuro e essência de chocolate, características que tendem a seduzir o consumidor. A cor de um produto, no entanto, não tem ligação com a presença ou não de formaldeído, diferentemente do odor intenso, que pode ser indicativo, uma vez que, mesmo usando essências extremamente perfumadas ainda é possível senti-lo.

O pH dos fios de cabelo varia de 4,5 a 5,5. Formulações capilares com variações extremas de pH podem danificar o fio capilar, isso porque, o cabelo encolhe e enrijece ou até mesmo dissolve por completo em pH muito ácido ou aumenta a porosidade a medida que as camadas de cutícula se dilatam, obtendo uma aparência ressecada e opaca, chegando até dissolução completa do cabelo em pH fortemente alcalino. Os valores de pH das amostras

A1, A3, A5 e A8 foram compatíveis com as características fisiológicas do cabelo, enquanto as amostras A2, A4, A6 e A7 estavam com o pH fora da faixa tolerada, em relação a integridade do fio capilar (Halal, 2012). Dessa forma, os produtos de uso profissional devem ser utilizados com cautela e aplicados por profissionais capacitados.

A viscosidade é uma medida da resistência de um sistema ao fluxo quando submetido a um estresse mecânico. Sendo assim, quanto maior a viscosidade, maior será a resistência e a força a ser aplicada para produzir o fluxo com uma determinada velocidade (Almeida & Bahia, 2003). No caso dos produtos testados, houve uma variação considerável desse parâmetro, de amostras com viscosidades menores que 4000 cP até amostras com viscosidades acima de 12000 cP, apresentando, com isso, perfis de escoamento e aplicabilidade completamente distintos. Os resultados da viscosidade também podem informar a influência da velocidade de sedimentação das gotículas presentes na forma cosmética creme, complementando o resultado da centrifugação.

O teste de centrifugação fornece informações rápidas sobre separação de fases, podendo dessa forma, prever se o produto irá separar em função do tempo (Brasil, 2008), o que pode acarretar diferenças expressivas no teor dos ativos. No presente estudo, apenas a amostra A2 apresentou separação de fases pós-centrifugação, o que pode ser influenciado pela baixa viscosidade da amostra ($566 \pm 57,7$ cP). Segundo a lei de Stokes a velocidade de sedimentação é inversamente proporcional a viscosidade e diretamente proporcional ao tamanho das gotículas, a gravidade e a diferença da densidade entre o meio disperso e dispersante (Allen Jr. *et al.*, 2007).

A avaliação dos parâmetros de qualidade de produtos para escova progressiva torna-se imprescindível, uma vez que, os salões de beleza são visitados com frequência por promotores de venda que oferecem produtos capazes de proporcionar um “verdadeiro milagre” no alisamento dos cabelos sem formaldeído em sua composição. No entanto, podem apresentar uma concentração elevada, mascarada por uma fórmula extremamente perfumada e sem identificação de sua presença no rótulo (Cardoso, 2011), o que pôde ser comprovado no presente estudo, onde 50% dos produtos para alisamento capilar analisados foram reprovados devido à presença de formaldeído fora da concentração permitida, além de irregularidades nos rótulos.

De acordo com os dados, existe a necessidade de uma maior vigilância acerca dos produtos cosméticos principalmente os alisantes capilares a base de formaldeído (substância capaz de provocar sinais e sintomas prejudiciais ao organismo humano). Por isso, a importância da implantação do sistema de cosmetovigilância, para garantir a qualidade final dos produtos cosméticos, tendo em vista, principalmente a segurança, eficácia, e informação à ANVISA, ao fabricante e ao consumidor. Dessa forma, esse sistema poderá proporcionar inúmeros benefícios ao setor de cosméticos como um todo. Como medidas de ações, seria importante à distribuição de cartilhas e

panfletos de orientação, possibilitando a vigilância efetiva dos produtos cosméticos, pois a vigilância não é somente de responsabilidade das empresas, mas também dos consumidores e órgãos competentes.

ABSTRACT

Cosmetovigilance in hair straighteners: Determination of formaldehyde content by spectrophotometry and label evaluation

This study aimed to identify and quantify the formaldehyde present in commercial formulations of hair straightening, being addressed the application of cosmetovigilance from organoleptic/physical-chemical tests and analysis of labels. Eight commercial formulations of different brands were analyzed by spectrophotometry, based on the reaction between formaldehyde and chromotropic acid in the presence of magnesium sulfate, producing a complex that allows to identify and quantify the presence of the active substance. The samples A1, A3, A5 and A8 presented a formaldehyde concentration ranging from 1.5 to 3.83% (w / v), which corresponds to concentrations 7.5, 16.45, 7.9 and 19.15 times higher than allowed by ANVISA, presenting strong odor characteristic of this active substance. These samples, A3 and A5 did not indicate the presence of formaldehyde on the label, in addition to ignoring the warning information and restrictions. Was further verified, the absence of registration number issued by ANVISA for sample A5, which may indicate clandestine product. Concerning the organoleptic and physico-chemical characteristics only sample A2 presented results of different viscosity and centrifugation of the others. Given these results, it is concluded that 50% of the analyzed products were failed, due to the presence of formaldehyde outside the permitted concentration, evidencing the importance of implementation the system cosmetovigilance to ensure the final quality of cosmetic products, in view of primarily, the safety and efficacy of these products.

Keywords: Hair straightening. Formaldehyde. Mandatory labeling.

REFERÊNCIAS

- ABIHPEC - Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos [Internet]. 2011 [citado 2013 set 26]. Disponível em: <http://www.abihpec.org.br>.
- Allen Jr. LV, Popovich NG, Ansel HC. Formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos. 8ª. ed. Porto Alegre: Artmed; 2007.
- Almeida IF, Bahia MF. Reologia: interesse e aplicações na área cosmético-farmacêutica. *Cosmet Toiletries*. 2003;15(3):96-100.
- Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 211 de 14 de julho de 2005. Estabelece a definição e a classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, conforme Anexo I e II desta Resolução e dá outras definições. *Diário Oficial da União, Brasília*, 18 jul 2005a.
- Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 332 de 01 de Dezembro de 2005. Dispõe sobre a implementação de um Sistema de Cosmetovigilância, a partir de 31 de dezembro de 2005 em todas as empresas fabricantes e/ou importadoras de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, instaladas no território nacional. *Diário Oficial da União, Brasília*, 02 dez 2005b.
- Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos/ Uma Abordagem sobre os Ensaio Físicos e Químicos. 2ª edição, revista – Brasília: ANVISA, 2008.
- Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos. 2ª edição. Brasília: ANVISA, 2012.
- 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.
- Cardoso J, Pires M. Formol em Produtos para Alisamento de Cabelos. *CosmetToiletries*. 2011;23(4):52-8.
- Casteli VC, Mendonça CC, Campos MAL, Ferrari M, Machado SRP. Desenvolvimento e estudos de estabilidade preliminar de emulsões O/A contendo Cetoconazol 2,0%. *Acta Sci Health Sci*. 2008;30(2):121-8.
- Fagnani E, Melios CB, Pezza L, Pezza HR. Desenvolvimento de método espectrofotométrico para análise de paraformaldeído em saneantes comerciais e industriais. *Eclét Quím* [internet]. 2002 vol. 27 [citado 2013 set 26]. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702002000100018.
- Farmacopeia Brasileira. 5ª ed. Volume 1. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária; 2010.
- Franquilino E. Cabelos através dos tempos. *Revista de Negócios da Indústria da Beleza*. 2009;4(11):6-16.
- Gasparini F, Weinert PL, Lima LS, Pezza L, Pezza HR. A Simple and Green Analytical Method for the Determination of Formaldehyde. *J Braz Chem Soc*. 2008;19(8):1531-7.
- Georghiou PE, Ho CK. The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde. *Can J Chem*. 1989;67:871-6.
- Gigante AC, Gotardo MA, Tognolli JO, Pezza L, Pezza HR. Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven. *Microchem J*. 2004;77:47-51.

Halal J. Tricologia e a química cosmética capilar. EZ2translate. São Paulo: Cengage Learning; 2012.

Ionta LMP, Silva JO. Efeitos tóxicos do formaldeído em escova progressiva. In: 10ª mostra acadêmica Unimep, 10º Congresso de Pós-Graduação; Piracicaba, 2012.

Isaac VLB, Cefali LC, Chiari BG, Oliveira CCLG, Salgado HRN, Corrêa MA. Protocolo para ensaios físico-químicos de estabilidade de fitocosméticos. Rev Ciênc Farm Básica Apl. 2008;29(1):81-96.

Köhler MEF. A química da estética capilar como temática no ensino de química e na capacitação dos profissionais da beleza. [Dissertação]. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós-Graduação em Educação em Ciências: Química da Vida e Saúde; 2011. 113 p.

Lorenzini S. Efeitos adversos da exposição ao formaldeído em cabeleireiros. [Tese]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Pós-Graduação em Ciências Pneumológicas; 2012. 77 p.

Magalhães WCP. Integração do P & D à Cosmetovigilância. Cosmet Toiletries. 2012; 24(2):28-9.

Mazzei JL, Figueiredo EV, Veiga LJ, Aiub CA, Guimarães PI, Felzenszwalb I. Mutagenic risks induced by homemade hair straightening creams with high formaldehyde content. J Appl Toxicol. 2010; 30(1): 8-14.

MERCOSUL. MERCOSUR/GMC/RES N° 19/05. Programa de cosmetovigilância em elarea de productos de higiene personal, cosméticos e y perfumes. [internet]. 2005. [citado 2013 set 26]. Disponível em: <http://www.toxiclin.com.br/DOCUMENTOS/MERCOSUR-GMC-RES.htm>.

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.

Pierce JS, Abelmann A, Spicer LJ, Adams RE, Glynn ME, Neier K, Finley BL, Gaffney SH.

Characterization of formaldehyde exposure resulting from the use of four professional hair straightening products. J Occup Environ Hyg. 2011;8(11):686-99.

Toutianoush A, Schnepf J, ElHashani A, TiekeB. Selective Ion transport and Complexation in Layer-by-Layer Assemblies of p-Sulfonato-calix[n]arenes and Cationic Polyelectrolytes Adv Funct Mater. 2005;15(4):700-8.

Wichrowski L. Terapia Capilar – uma abordagem complementar. Porto Alegre: Alcance; 2007.

Yasri NG, Seddik H, Mosallb MA. Spectrophotometric determination of formaldehyde based on the telomerization reaction of tryptamine. Arab J Chem. [internet] 2011. [citado 2013 set 26]. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535211000463>.

Recebido em 27 de setembro de 2013

Aceito em 7 de janeiro de 2014