



Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos

Uma Abordagem sobre os Ensaio s Físicos e Químicos



Copyright © 2008. Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
É permitida a reprodução total ou parcial desta obra, desde que citada a fonte.
2ª edição. 2000 exemplares.

Diretor-Presidente
Dirceu Raposo de Mello

Diretores
Agnelo Santos Queiroz Filho
José Agenor Álvares da Silva
Maria Cecília Martins Brito

Gerente Geral de Cosméticos
Josineire Melo Costa Sallum

Assessora-Chefe de Divulgação e Comunicação Institucional
Martha Corrêa

Coordenação
Pablo Barcellos

Revisão
Dulce Bergmann

Projeto Gráfico
Márcio Medeiros

Editora Anvisa
Endereço: SEPN 515 Bloco B Ed. Ômega
70.770-502 Brasília-DF
E-mail: editora@anvisa.gov.br
Telefone: (61) 3448 3111

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2ª edição, revista – Brasília : Anvisa, 2008.

120 p.

ISBN 978-85-88233-34-8

1. Vigilância Sanitária. 2. Saúde Pública. I. Título.

Catálogo na fonte – Anvisa

Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos

Uma Abordagem sobre os
Ensaio s Físicos e Químicos

Editora
Anvisa

Brasília, 2008

Sumário

PARTE 1

Controle de Qualidade: Abordagem Geral

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO	17
3. QUALIDADE	18
4. CONTROLE DE QUALIDADE	18
5. CALIBRAÇÃO E AFERIÇÃO 19	
6. MÉTODOS DE ENSAIO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS	20
7. ESPECIFICAÇÕES DE CONTROLE DE QUALIDADE	20
8. AMOSTRAGEM	21
8.1. Amostragem de Produto em Processo e a Granel	22
8.1.1. Procedimento	22
8.2. Amostragem de Produto Acabado.....	22
8.2.1. Procedimento	22
8.3. Cálculo de Amostragem	23
9. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE	23
9.1. Amostra em Estado Líquido	24
9.2. Amostra em Estado Semi-Sólido.....	24
9.3. Amostra em Estado Sólido.....	24
10. REAGENTES	25
10.1. Identificação	25
10.2. Armazenagem	26
10.3. Registros 26	
11. ENSAIOS ANALÍTICOS	26
11.1. Ensaios Organolépticos	26
11.1.1. Aspecto 27	
11.1.1.1. Método de Ensaio	27
11.1.2. Cor	27
11.1.2.1. Método de Ensaio	27
11.1.3. Odor	28
11.1.3.1. Método de Ensaio	28
11.1.4. Sabor	28
11.1.4.1. Método de Ensaio.....	28
11.1.5. Critério de Avaliação	28
11.2. Ensaios Físico-Químicos	29
11.2.1. Determinação do pH.....	29
11.2.1.1. Definição.....	29
11.2.1.2. Princípio.....	29
11.2.1.3. Descrição do Método	29

11.2.2. Determinação da Viscosidade	30
11.2.2.1. Definição.....	30
11.2.2.2. Princípio	30
11.2.2.3. Descrição do Método	31
11.2.3. Determinação da Densidade.....	33
11.2.3.1. Definição.....	33
11.2.3.2. Princípio	34
11.2.3.3. Descrição do Método	34
11.2.4. Determinação de Materiais Voláteis e Resíduo Seco	35
11.2.5. Determinação do Teor de Água/Umididade	36
11.2.6. Granulometria	36
11.2.7. Teste de Centrífuga.....	37
11.3. Ensaios Químicos	37
11.3.1. Determinação Química – Análise Qualitativa e Quantitativa	37
11.4. Avaliação dos Resultados.....	38
12. REGISTROS/RASTREABILIDADE	38
13. DESCARTE DE MATERIAIS	38
14. LIBERAÇÃO DE PRODUTOS PARA O MERCADO	39
15. AMOSTRAS DE RETENÇÃO.....	39
16. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
17. LITERATURA RECOMENDADA	42
17.1. Geral	42
17.2. Referências para análise sensorial.....	43
17.3. Referências para validação de métodos de ensaio.....	44
18. WEBSITES DE INTERESSE	47
19. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA VIGENTE E/OU ATUALIZAÇÕES.....	48
20. REFERÊNCIAS NORMATIVAS	49
Anexo A - Ensaios para Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos	52
A.1. Ensaios Sugeridos	52
A.2. Exemplos de Ativos para Controle	53
Anexo B - Exemplo de Documento de Especificação	54
Anexo C - Definições e Terminologia	55

PARTE 2

Métodos de Ensaios Analíticos: Identificação e Doseamento

1. INTRODUÇÃO	59
2. ENSAIOS ANALÍTICOS - IDENTIFICAÇÃO E DOSEAMENTO	59
2.1. Determinação do Teor de Acetato de Chumbo (Lead Acetate)	59
2.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação	59
2.1.2. Princípio	59

2.1.3. Descrição do Método	60
2.1.3.1. Procedimento	60
2.1.3.2. Cálculo	60
2.2. Determinação do Teor de Ácido Bórico (Boric Acid)	60
2.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação	61
2.2.2. Princípio	61
2.2.3. Descrição do Método	61
2.2.3.1. Preparo da Coluna de Troca Iônica	61
2.2.3.2. Procedimento	61
2.2.3.3. Cálculo	62
2.3. Determinação do Teor de Ácido Glicólico (Glycolic Acid)	63
2.3.1. Objetivo e Campo de Aplicação	63
2.3.2. Princípio	63
2.3.3. Descrição do Método	63
2.3.3.1. Procedimento	63
2.3.3.2. Cálculo	63
2.4. Determinação do Teor de Ácido Tioglicólico (Thioglycolic Acid) e seus Sais	64
2.4.1. Objetivo e Campo de Aplicação	64
2.4.2. Princípio	64
2.4.3. Descrição do Método	64
2.4.3.1. Procedimento	64
2.4.3.2. Cálculo	64
2.5. Identificação do Zircônio e Doseamento de Zircônio, Alumínio e Cloro	67
2.5.1. Identificação do Zircônio	67
2.5.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação	67
2.5.1.2. Princípio	67
2.5.1.3. Descrição do Método	67
2.5.1.3.1. Procedimento	67
2.5.2. Doseamento do Zircônio	67
2.5.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação	68
2.5.2.2. Princípio	68
2.5.2.3. Descrição do Método	68
2.5.2.3.1. Condições para a Espectrofotometria de Absorção Atômica	68
2.5.2.3.2. Preparo da Amostra	68
2.5.2.3.3. Curva de Calibração	69
2.5.2.3.4. Procedimento	69
2.5.2.3.5. Cálculo	70
2.5.3. Doseamento do Alumínio	70
2.5.3.1. Objetivo e Campo de Aplicação	70
2.5.3.2. Princípio	70

2.5.3.3. Descrição do Método.....	70
2.5.3.3.1. Condições para a Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	71
2.5.3.3.2. Preparo da Amostra	71
2.5.3.3.3. Preparo da Solução Ácida de Cloreto de Potássio	71
2.5.3.3.4. Curva de Calibração.....	71
2.5.3.3.5. Procedimento	72
2.5.3.3.6. Cálculo	72
2.5.4. Doseamento do Cloro	73
2.5.4.1. Objetivo e Campo de Aplicação	73
2.5.4.2. Princípio	73
2.5.4.3. Descrição do Método	73
2.5.4.3.1. Condições Potenciométricas	73
2.5.4.3.2. Preparo da Amostra	73
2.5.4.3.3. Cálculos.....	74
2.6. Determinação do Teor de Filtros Ultravioleta	74
2.6.1. Determinação do Teor de Filtros Ultravioleta por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	75
2.6.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação	75
2.6.1.2. Princípio	75
2.6.1.3. Descrição do Método	75
2.6.1.3.1. Condições Cromatográficas	76
2.6.1.3.2. Preparo da Solução Padrão	77
2.6.1.3.3. Curva de Calibração.....	77
2.6.1.3.4. Procedimento	78
2.6.1.3.5. Cálculo	78
2.7. Identificação de Filtros Ultravioleta	78
2.7.1. Identificação de Filtros Ultravioleta por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	78
2.7.1.1. Identificação de Octocrylene, Camphor Benzalkonium Methosulphate, Benzophenone-3, Terephthalydiene Dicamphor Sulfonic Acid, Benzylidene Camphor Sulfonic Acid, Isoamyl p-Methoxycinnamate, Octyl Metoxycinnamte, PEG-25 PABA, Octyl Dimethyl PABA, Octyl Salicylate, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid e Octyl Triazone	78
2.7.1.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação	79
2.7.1.1.2. Princípio.....	79
2.7.1.1.3. Descrição do Método	79
2.7.2. Identificação de Filtros Ultravioleta por Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	82

2.7.2.1. Identificação de Benzophenone–3, Benzophenone–4, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Camphor Benzalkonium Methosulfate, 4–Methyl Benzylidene Camphor, Octyldimethyl PABA e Octylmethoxycinnamate.	82
2.7.2.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação	82
2.7.2.1.2. Princípio.....	83
2.7.2.1.3. Descrição do Método	83
2.7.2.2. Identificação de Octyl Triazone por Cromatografia em Camada Delgada (CCD)	84
2.7.2.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação	84
2.7.2.2.2. Princípio.....	84
2.7.2.2.3. Descrição do Método	85
2.8. Determinação do Teor de Flúor	85
2.8.1. Objetivo e Campo de Aplicação	86
2.8.2. Princípio	86
2.8.3. Descrição do Método	86
2.8.3.1. Condições Cromatográficas.....	86
2.8.3.2. Preparo de Soluções.....	87
2.8.3.2.1. Solução Padrão de Fluoreto (0,250 mg/m).....	87
2.8.3.2.2. Solução Padrão de Fluoreto Diluída (0,050 mg/ml).....	87
2.8.3.2.3. Solução Padrão Interno de Trietilclorosilano (TECS)	87
2.8.3.3. Curva de Calibração	87
2.8.3.4. Procedimento	88
2.8.3.5. Cálculo	88
2.9. Identificação e Doseamento de Formaldeído Livre (Formaldehyde)	89
2.9.1. Objetivo e Campo de Aplicação	89
2.9.2. Identificação.....	89
2.9.2.1. Princípio	89
2.9.2.2. Descrição do Método.....	89
2.9.2.2.1. Preparo do Reagente de Schiff.....	89
2.9.2.2.2. Procedimento	89
2.9.3. Doseamento Global do Formaldeído por Colorimetria com Acetilacetona	90
2.9.3.1. Princípio	90
2.9.3.2. Descrição do Método.....	90
2.9.3.2.1. Preparo de Soluções	90
2.9.3.2.2. Procedimento	91
2.9.3.2.3. Curva de Calibração	92
2.9.3.2.4. Cálculo.....	92
2.10. Determinação do Teor de Hidróxido de Amônio (NH ₄ OH) ou Amônia (NH ₃)	93
2.10.1. Método A93	
2.10.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação.....	93

2.10.1.2. Princípio	93
2.10.1.3. Descrição do Método	93
2.10.1.3.1. Procedimento	93
2.10.1.3.2. Cálculos	94
2.10.2. Método B95	
2.10.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação	95
2.10.2.2. Princípio	95
2.10.2.3. Descrição do Método	95
2.10.2.3.1. Procedimento	96
2.10.2.3.2. Cálculos	96
2.10.2.3.2.1. Cálculo Expresso em Amônia (NH ₃)	96
2.10.2.3.2.2. Cálculo Expresso em Hidróxido de Amônio (NH ₄ OH)	96
2.11. Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio (Calcium Hydroxide)	97
2.11.1. Objetivo e Campo de Aplicação	97
2.11.2. Princípio	97
2.11.3. Descrição do Método	97
2.11.3.1. Procedimento	97
2.11.3.2. Cálculo	98
2.12. Determinação do Teor de Hidróxido de Lítio (Lithium Hydroxide)	98
2.12.1. Objetivo e Campo de Aplicação	98
2.12.2. Princípio	98
2.12.3. Descrição do Método	98
2.12.3.1. Procedimento	98
2.12.3.2. Cálculo	99
2.13. Identificação e Determinação do Teor de Hidróxido de Potássio e Hidróxido de Sódio (Potassium Hydroxide e Sodium Hydroxide)	99
2.13.1. Objetivo e Campo de Aplicação	99
2.13.2. Princípio	99
2.13.3. Descrição do Método - Identificação	100
2.13.3.1. Preparo de Soluções	100
2.13.3.2. Procedimento	100
2.13.4. Descrição do Método – Doseamento	100
2.13.4.1. Procedimento	101
2.13.4.1.1. Titulação em Meio Aquoso	101
2.13.4.1.2. Titulação em Isopropanol	102
2.14. Determinação do Teor de Hidróxido de Sódio (Sodium Hydroxide)	102
2.14.1. Objetivo e Campo de Aplicação	102
2.14.2. Princípio	102
2.14.3. Descrição do Método	102
2.14.3.1. Preparo da Amostra	103
2.14.3.2. Procedimento	103

2.14.3.3. Cálculo.....	103
2.15. Determinação do Teor de Peróxido de Hidrogênio (Hydrogen Peroxide).....	104
2.15.1. Método por Doseamento com Tiosulfato de Sódio	104
2.15.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação.....	104
2.15.1.2. Princípio	104
2.15.1.3. Descrição do Método	104
2.15.1.3.1. Procedimento.....	104
2.15.1.3.2. Cálculo	105
2.15.2. Método por Doseamento com Permanganato de Potássio	105
2.15.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação.....	105
2.15.2.2. Princípio.....	105
2.15.2.3. Descrição do Método	105
2.15.2.3.1. Procedimento.....	105
2.15.2.3.2. Cálculo	106
2.16. Determinação do Teor de Tensoativos Aniônicos e Catiônicos	106
2.16.1. Objetivo e Campo de Aplicação	106
2.16.2. Princípio	106
2.16.3. Descrição do Método.....	107
2.16.3.1. Preparo de Soluções	107
2.16.3.1.1. Solução Estoque do Indicador Misto	107
2.16.3.1.2. Solução Indicadora Mista	107
2.16.3.1.3. Solução Padrão de Cloreto de Benzetônio 0,004M	107
2.16.3.1.4. Solução Padrão de Lauril Sulfato de Sódio 0,004M.....	107
2.16.3.1.5. Padronização do Lauril Sulfato de Sódio.....	108
2.16.3.1.6. Cálculo	108
2.16.3.2. Preparo de Amostras	108
2.16.3.2.1. Amostra de Produtos em Pó.....	108
2.16.3.2.2. Amostra de Produtos Líquidos	109
2.16.3.2.3. Amostra de Sabonetes Sólidos	109
2.16.3.3. Doseamento	109
2.16.3.4. Cálculo.....	110
2.17. Determinação do Teor de Uréia (Urea)	110
2.17.1. Objetivo e Campo de Aplicação	110
2.17.2. Princípio	110
2.17.3. Descrição do Método.....	111
2.17.3.1. Preparo de Soluções	111
2.17.3.1.1. Amostra de Produtos Líquidos	111
2.17.3.1.2. Amostra de Produtos Cremosos (Emulsionados).....	111
2.17.3.1.3. Amostra de Produtos Sólidos	111
2.17.3.2. Procedimento	111
2.17.3.3. Cálculo.....	112

3. ENSAIOS GERAIS	113
3.1. Determinação da Alcalinidade Livre e da Acidez Livre	113
3.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação	113
3.1.2. Princípio	113
3.1.3. Descrição do Método	113
3.1.3.1. Determinação do pH.....	113
3.1.3.2. Alcalinidade Livre.....	113
3.1.3.3. Cálculos	114
3.2. Determinação do Teor de Ácidos Graxos	115
3.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação	115
3.2.2. Princípio	115
3.2.3. Descrição do Método	115
3.2.3.1. Procedimento	115
3.2.3.2. Cálculo	116
3.3. Determinação do Índice de Peróxidos	116
3.3.1. Objetivo e Campo de Aplicação	116
3.3.2. Princípio	116
3.3.3. Descrição do Método	116
3.3.3.1. Procedimento	116
3.3.3.2. Cálculo	117
4. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS	117
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

Apresentação

Tendo por base a missão institucional da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), apresentamos a segunda edição, revista, do Guia de Controle de Qualidade de Cosméticos, elaborado por profissionais da Gerência Geral de Cosméticos (GGCOS) da instituição, dos laboratórios oficiais, do setor regulado e das universidades, sob a coordenação da GGCOS.

Sem a pretensão de esgotar o tema, este trabalho servirá como instrumento de referência a todos os profissionais envolvidos na área de Controle de Qualidade de Cosméticos, proporcionando à população produtos com qualidade e segurança.

A Anvisa agradece a todos que participaram, direta ou indiretamente, da consolidação deste Guia, pelo empenho e pela dedicação profissional que marcaram todas as suas etapas.

Josineire Melo Costa Sallum
Gerente Geral de Cosméticos



GRUPO TÉCNICO COORDENADO PELA GERÊNCIA GERAL DE COSMÉTICOS

- Maria Honório de Lima - Gerência Geral de Cosméticos/Anvisa (GGCOS)
- Marcelo Sidi Garcia - Gerência Geral de Cosméticos/Anvisa (GGCOS)
- Mayra Miyuki Murakami - Gerência Geral de Cosméticos/Anvisa (GGCOS)
- Sérgio Luiz da Silva - Gerência Geral de Laboratórios de Saúde Pública/Anvisa (GGLAS)
- Elisabete Pereira dos Santos - Câmara Técnica de Cosméticos (Catec/Anvisa /UFRJ)
- Adriana Sant'Ana da Silva - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS)
- Amália Soares Santana - Fundação Ezequiel Dias (Funed)
- Daniella Guimarães da Silva - Fundação Ezequiel Dias (Funed)
- Lígia Luriko Miyamaru - Instituto Adolfo Lutz (IAL)
- Vera Lúcia Maia Mendonça - Universidade Federal do Ceará (UFC)
- Cecília Maria de Souza - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (Abihpec)
- Suely Bordalo - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (Abihpec)
- Marcelo de Souza Pinto - Associação Brasileira de Cosmetologia (ABC)

AGRADECIMENTO ESPECIAL AO GRUPO DE TRABALHO E AOS COLABORADORES

- Anil Kumar Singh - Universidade de São Paulo (USP)
- Antônio Brito - Associação Brasileira de Cosmetologia (ABC)
- Elaine Carneiro Xavier Miranda - Associação Brasileira de Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (Abihpec)
- Leonardo Lopes - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS)
- Said Gonçalves da Cruz Fonseca - Universidade Federal do Ceará (UFC)

A photograph of laboratory glassware on a reflective surface. From left to right: a beaker with yellow liquid, a large Erlenmeyer flask with blue liquid, a small beaker with light blue liquid, and a graduated cylinder with green liquid. The text 'PARTE 1' is overlaid in the center-right.

PARTE 1

1. INTRODUÇÃO

Com a finalidade de proporcionar um instrumento de orientação aos profissionais da área de Controle de Qualidade de Cosméticos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária coordenou um grupo de trabalho constituído por técnicos de sua Gerência Geral de Cosméticos e por representantes da Câmara Técnica de Cosméticos, da comunidade acadêmica, dos laboratórios oficiais, dos profissionais da área e do setor produtivo para a elaboração deste Guia. Dividido em duas partes (Controle de Qualidade: Abordagem Geral e Métodos de Ensaio Analíticos: Identificação e Doseamento), o Guia contempla diretrizes, informações e métodos de ensaios para o Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos.

Os ensaios de Controle de Qualidade têm por objetivo avaliar as características físicas, químicas e microbiológicas das matérias-primas, embalagens, produtos em processo e produtos acabados. Assim, a verificação da conformidade das especificações deve ser vista como um requisito necessário para a garantia da qualidade, segurança e eficácia do produto e não somente como uma exigência regulatória. Este Guia aborda o controle físico-químico de produtos acabados.

Conforme a legislação brasileira vigente e harmonizada no Mercosul, é exigida a apresentação dos dados de Controle de Qualidade (especificações) no ato da regularização do produto. Nas inspeções, é exigida a apresentação das especificações, dos métodos de ensaio e dos registros das análises. A empresa deve cumprir o estabelecido no Termo de Responsabilidade, constante do dossiê de registro/notificação, por meio do qual declara que os produtos atendem aos regulamentos e outros dispositivos legais referentes ao controle de processo e de produto acabado, e aos demais parâmetros técnicos relativos às Boas Práticas de Fabricação.

Notas:

- 1) As diretrizes, definições, especificações analíticas e instruções propostas neste Guia, que visem a avaliação da qualidade dos cosméticos, devem considerar sua adequação às características particulares de cada produto.
- 2) O controle de qualidade de matérias-primas e de materiais de embalagem, assim como o controle microbiológico de produtos cosméticos, não são objetos deste trabalho.
- 3) Com o objetivo de facilitar a leitura do Guia, a expressão “produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes” será substituída pela expressão “produtos cosméticos”.

2. OBJETIVO

Este Guia tem por objetivo apresentar aos profissionais e ao segmento da área de Controle de Qualidade de Cosméticos uma abordagem sobre os ensaios organolépticos, físico-químicos

e químicos nas distintas formas cosméticas, além de orientar a realização de ensaios qualitativos, a fim de proporcionar produtos mais seguros, eficazes e que atendam às expectativas do usuário, colaborando assim com a proteção à saúde.



3. QUALIDADE

A questão moderna da qualidade de bens e serviços está vinculada à satisfação e à proteção do consumidor. No Brasil, a Anvisa tem o papel institucional de promover e proteger a saúde da população, por intermédio do controle sanitário da produção e da comercialização de produtos e serviços submetidos à vigilância sanitária, incluindo os cosméticos. Assim, a legislação brasileira estabelece padrões de qualidade para produtos cosméticos e institui, entre outras normas, as Boas Práticas de Fabricação.

As normas mais utilizadas para a implementação do Sistema de Gestão da Qualidade nos laboratórios de ensaios analíticos são:

- ABNT NBR ISO/IEC 17025: “Requisitos gerais para competência de laboratório de ensaio e calibração” – especifica os requisitos gerais para a competência em realizar ensaios, incluindo amostragem. É aplicável a ensaios utilizando métodos normalizados, métodos não normalizados e métodos desenvolvidos pelo laboratório.
- Boas Práticas de Laboratório: The Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Principles of Good Laboratory Practice - Good Laboratory Practice (GLP) Handbook, sistema da qualidade relativo à organização e às condições sob as quais os estudos em laboratório e de campo são planejados, realizados, monitorados, registrados, relatados e arquivados.

4. CONTROLE DE QUALIDADE

O Controle de Qualidade é o conjunto de atividades destinadas a verificar e assegurar que os ensaios necessários e relevantes sejam executados e que o produto não seja disponibilizado para uso e venda até que cumpra com a qualidade preestabelecida. O Controle de Qualidade não deve se limitar às operações laboratoriais, mas abranger todas as decisões relacionadas à qualidade do produto.

É de responsabilidade das empresas fabricantes e importadoras submeter os produtos cosméticos ao Controle de Qualidade. Para isso, devem disponibilizar recursos para garantir que todas as atividades a ele relacionadas sejam realizadas adequadamente e por pessoas devidamente treinadas. O pessoal que realiza as tarefas específicas deve ser qualificado com base na sua formação, experiência profissional, habilidades pessoais e treinamento.

É fundamental que esse processo seja permanentemente auditado, de maneira a corrigir possíveis distorções e garantir a sua melhoria contínua.

São responsabilidades do Controle de Qualidade:

- a) Participar da elaboração, atualização e revisão de especificações e métodos analíticos para matérias-primas, materiais de embalagem, produtos em processo e produtos acabados, bem como dos procedimentos relacionados à área produtiva que garantam a qualidade dos produtos.
- b) Aprovar ou reprovar matéria-prima, material de embalagem, semi-elaborado, a granel e produto acabado.
- c) Manter registros completos dos ensaios e resultados de cada lote de material analisado, de forma a emitir um laudo analítico sempre que necessário.
- d) Executar todos os ensaios necessários.
- e) Participar da investigação das reclamações e devoluções dos produtos acabados.
- f) Assegurar a correta identificação dos reagentes e materiais.
- g) Investigar os resultados fora de especificação, de acordo com os procedimentos internos definidos pela instituição e em conformidade com as normas de Boas Práticas de Fabricação.
- h) Verificar a manutenção das instalações e dos equipamentos.
- i) Certificar-se da execução da qualificação dos equipamentos do laboratório, quando necessária.
- j) Garantir a rastreabilidade de todos os processos realizados.
- k) Promover treinamentos iniciais e contínuos do pessoal da área de Controle da Qualidade.

5. CALIBRAÇÃO E AFERIÇÃO

Os equipamentos de pesos e medidas utilizados no Controle de Qualidade devem ser submetidos à manutenção e à calibração a intervalos preestabelecidos, e os registros de tais operações devem ser mantidos. A calibração tem como objetivo principal verificar a operacionalidade do equipamento nas principais variáveis que possam afetar o resultado analítico final.

A contratação de serviços externos de calibração deve garantir a utilização de padrões rastreáveis.

Os certificados de calibração do laboratório fornecedor devem conter os resultados da medição, incluindo a incerteza e uma declaração de conformidade a uma especificação metrológica.



Para a realização da calibração dos equipamentos, sugere-se consultar o “Guia para Qualidade em Química Analítica: uma assistência à acreditação”, publicação da Gerência Geral de Laboratórios de Saúde Pública (GGLAS) da Anvisa.

6. MÉTODOS DE ENSAIO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS

O laboratório de Controle de Qualidade deve utilizar métodos e procedimentos apropriados para os ensaios que realiza. Todas as etapas destinadas a garantir a qualidade e integridade dos produtos, tais como amostragem, manuseio, transporte, armazenamento e preparação dos itens para ensaio, devem estar incluídas nesse processo.

Validação, segundo a NBR ISO/IEC 17025, é a confirmação, por exame e fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos específicos para determinado uso pretendido estão sendo atendidos.

A qualidade dos produtos pode ser controlada por meio de métodos de ensaios de referência (compêndios oficiais ou os descritos neste Guia) ou métodos desenvolvidos pela empresa. A confiabilidade dos resultados deve ser comprovada e demonstrar que o procedimento conduz efetivamente ao objetivo desejado.

A validação deve ser suficientemente abrangente para atender às necessidades de uma determinada aplicação ou área de aplicação. O laboratório deve registrar os resultados obtidos, o procedimento utilizado para a validação e uma declaração de que o método é ou não adequado para o uso pretendido (NBR ISO/IEC 17025).

Para informações complementares, deve ser consultada a literatura recomendada no item 17.3.

7. ESPECIFICAÇÕES DE CONTROLE DE QUALIDADE

Especificações são documentos que descrevem atributos de matérias-primas, materiais de embalagem, produtos a granel, semi-acabados e acabados.

As especificações de Controle de Qualidade são estabelecidas pela empresa atendendo à regulamentação e às normas vigentes, tais como as Listas Restritiva, de Corantes, de Conservantes e de Filtros Solares e os pareceres da Catec, entre outros, de modo a assegurar a qualidade, a segurança e a eficácia do produto. Os compêndios, as farmacopéias, os fornecedores de matérias-primas, as pesquisas e as tendências mercadológicas podem ser considerados como referências.

As especificações devem estar devidamente autorizadas e datadas, e devem ser revisadas periodicamente, por profissional competente, em relação aos ensaios preestabelecidos para cada produto.

De modo geral, um documento de especificação pode conter:

- a) Identificação do material ou produto.
- b) Fórmula ou referência à mesma.
- c) Forma cosmética e detalhes da embalagem.
- d) Referências utilizadas na amostragem e nos ensaios de controle.
- e) Requisitos qualitativos e quantitativos, com os respectivos limites de aceitação.
- f) Referências do método de ensaio utilizado.
- g) Condições e precauções a serem tomadas no armazenamento, quando for o caso.
- h) Prazo de validade.
- i) Data de possíveis reavaliações de controle.
- j) Outras informações relevantes para a empresa.

O Anexo B contém um exemplo de documento de especificação físico-química de produto.

8. AMOSTRAGEM

Amostragem é o processo definido de coleta que seja representativa de um todo, de acordo com um plano definido pelo tipo e pela quantidade de um determinado material ou produto. A rigor, é uma metodologia estatística sistemática para obter informações sobre alguma característica de uma população, através do estudo de uma fração representativa (isto é, amostra) dessa população. Existem várias técnicas de amostragem que podem ser empregadas (tais como amostragem aleatória simples, amostragem estratificada, amostragem sistemática, amostragem seqüencial, amostragem por lotes), sendo a escolha da técnica determinada pelo propósito da amostragem e pelas condições sob as quais ela deve ser conduzida.

Amostra é a fração representativa de um todo, selecionada de tal modo que possua as características essenciais do conjunto que ela representa.

As normas ABNT ISO/TR 10017:2005 e ABNT/NBR ISO/IEC 17025 apresentam detalhamento sobre amostragem.



8.1. Amostragem de Produto em Processo e a Granel

8.1.1. Procedimento

- a) O processo deverá ser realizado por pessoal devidamente treinado nos aspectos operacionais e de segurança.
- b) A amostragem deverá ser executada em etapa(s) definida(s) do processo.
- c) Devem ser utilizados acessórios e recipientes previamente definidos e devidamente limpos para a coleta das amostras, com produto em quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios necessários.
- d) A amostra do produto deverá ser devidamente rotulada para garantir a identificação e a rastreabilidade do mesmo (exemplo: Nome do Produto/Lote/Número da Ordem de Fabricação/Número do Tanque de Armazenamento/Data de Fabricação).
- e) As amostras deverão ser devidamente disponibilizadas para análise e retenção, conforme procedimento interno da empresa.

8.2. Amostragem de Produto Acabado

8.2.1. Procedimento

- a) O processo deverá ser realizado por pessoal devidamente treinado nos aspectos operacionais e de segurança.
- b) A coleta do produto acabado deverá ser realizada após o envase, em quantidade e periodicidade suficientes para atender às necessidades de controle.

- c) O produto amostrado deverá ser devidamente identificado, com informações suficientes para sua rastreabilidade (exemplo: Nome do Produto/Lote/Número da Ordem de Fabricação/Número do Tanque de Armazenamento/Data de Fabricação).
- d) As amostras deverão ser devidamente disponibilizadas para análise e retenção, conforme procedimento interno da empresa.

8.3. Cálculo de Amostragem

O número de amostras a serem tomadas pode ser equacionado pelas ferramentas da estatística, de modo a representar um valor amostral do total do produto. Seu cálculo pode ser feito de várias formas, sendo a equação a seguir a mais utilizada:

$$\text{NÚMERO DE AMOSTRAS} = \sqrt{n+x}$$

Onde: n = total de produtos

x = normalmente aplica-se valor igual a 1

Outra alternativa para determinar o número de amostras é a amostragem extraída e adaptada no controle de inspeção segundo as normas Militar Standard (MIL STD 105E), ISO 3951 (BS 6002:1989) e ABNT NBR 5426, 5428 e 5429, que tratam o tamanho do lote em níveis de criticidade.

9. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

Os produtos cosméticos podem apresentar-se nos estados líquido, semi-sólido e sólido.

Após selecionar a forma de amostragem, a amostra deve ser tomada e tratada da seguinte forma, conforme o estado do produto:

9.1. Amostra em Estado Líquido

Neste estado encontram-se produtos tais como perfumes, loções, soluções, óleos, leites, aerossóis, entre outros.

- Tomada de amostra para ensaio: depois de homogeneizada, a amostra deve ser tratada de acordo com as condições especificadas. Alguns mililitros do líquido devem ser transferidos para um recipiente adequado, a fim de realizar os ensaios pertinentes.

9.2. Amostra em Estado Semi-Sólido

Neste estado encontram-se produtos tais como cremes, emulsões e géis.

- Tomada de amostra para ensaio. Há dois casos possíveis:
 - a) Produtos acondicionados em embalagens com abertura estreita (exemplos: bisnagas, frascos flexíveis): descarta-se a primeira alíquota do produto e retira-se a amostra para ensaio.
 - b) Produtos acondicionados em embalagens com abertura larga (exemplo: potes): a camada superficial deve ser eliminada, homogeneizando-se o restante, para então ser efetuada a tomada de amostra para ensaio.

9.3. Amostra em Estado Sólido

Neste estado encontram-se produtos tais como pós, pós compactados (sombras, pós compactos, blush), sabonetes em barra e batons na forma de bastão.

- Tomada de amostra para ensaio. Há dois casos possíveis:
 - a) Pós: a embalagem deve ser agitada antes de ser aberta, a fim de garantir a homogeneização da amostra. A seguir, deve ser efetuada a tomada de amostra para ensaio.
 - b) Pós compactados, sabonetes em barra e batons na forma de bastão: a camada superficial do sólido deve ser eliminada por meio de uma leve raspagem, para então ser efetuada a tomada de amostra para ensaio.

Obs.: Cada uma das amostras pode ser tratada individualmente ou em conjunto, na forma de pool, desde que originadas de um mesmo lote.



10. REAGENTES

10.1. Identificação

A qualidade dos reagentes e/ou soluções deve ser comprovada por ocasião do seu recebimento, no preparo das soluções e durante a utilização subsequente, assegurando-se que sejam acompanhados pelo Certificado/Laudo de Análise.

O grau de pureza dos reagentes, inclusive a água, deve estar de acordo com os critérios do método de análise. Por exemplo, para análise em Cromatografia Líquida, devem ser utilizados reagentes grau HPLC/CLAE (High Performance Liquid Chromatography/ Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - grau cromatográfico) e água ultrapura; para outros ensaios, os reagentes devem ser grau P. A. (para análise) e água purificada.

Todos os reagentes devem encontrar-se apropriadamente rotulados e conter as seguintes informações:

- Nome do reagente.
- Data de recebimento.
- Data de validade.
- Lote.
- Data de abertura da embalagem individual.
- Condições de armazenagem.
- Indicação dos riscos (tóxico, corrosivo, inflamável, entre outros).

Todas as soluções preparadas em laboratório também devem ser apropriadamente rotuladas, contendo as seguintes informações:

- Identificação.
- Lote.
- Concentração e fator de correção (quando aplicável).
- Condições de armazenagem.
- Data de preparação.
- Data de validade (que não deve ultrapassar a data de validade dos reagentes).
- Rubrica da pessoa que preparou a solução.
- Indicação dos riscos (tóxico, corrosivo, inflamável, entre outros).

Os reagentes não conformes devem ser claramente rotulados, segregados e descartados adequadamente.



10.2. Armazenagem

Os reagentes devem ser armazenados de maneira a evitar riscos decorrentes de possíveis incompatibilidades tais como ácidos/bases, oxidantes/redutores, comburentes/inflamáveis, entre outras.

10.3. Registros

O preparo das soluções deve ser registrado para assegurar a rastreabilidade dos dados analíticos.

11. ENSAIOS ANALÍTICOS

Os ensaios analíticos fazem parte do Controle de Qualidade e têm como objetivo verificar a conformidade dos materiais ou produtos frente às especificações estabelecidas. A execução desses ensaios deve ser realizada por profissionais qualificados.

A seguir serão descritos alguns ensaios organolépticos e físico-químicos, cujas condições de análise podem ser adequadas pelo fabricante, considerando a tomada da amostra, o estado físico, a concentração final, o solvente utilizado e as características específicas de cada método e equipamento.

A tabela do Anexo A.1 apresenta alguns testes sugeridos para o controle de qualidade de produtos cosméticos.

11.1. Ensaios Organolépticos

Ensaios organolépticos são procedimentos utilizados para avaliar as características de um produto, detectáveis pelos órgãos dos sentidos: aspecto, cor, odor, sabor e tato. Fornecem parâmetros que permitem avaliar, de imediato, o estado da amostra em

estudo por meio de análises comparativas, com o objetivo de verificar alterações como separação de fases, precipitação e turvação, possibilitando o reconhecimento primário do produto. Deve-se utilizar uma amostra de referência (ou padrão) mantida em condições ambientais controladas, para evitar modificações nas propriedades organolépticas.

Para a execução dos ensaios organolépticos devem ser consideradas a forma física e as características de cada produto, tais como líquidos voláteis, não voláteis, semi-sólidos e sólidos.

Para informações complementares, deve ser consultada a literatura recomendada no item 17.2.

11.1.1. Aspecto

11.1.1.1. Método de Ensaio

Observa-se visualmente se a amostra em estudo mantém as mesmas características “macroscópicas” da amostra de referência (padrão) ou se ocorreram alterações do tipo separação de fases, precipitação, turvação, etc. O padrão a ser utilizado no ensaio deve ser o estabelecido pelo fabricante.

11.1.2. Cor

11.1.2.1. Método de Ensaio

A análise da cor (colorimetria) pode ser realizada por meio visual ou instrumental. Na análise visual (colorimetria visual) compara-se visualmente a cor da amostra com a cor de um padrão armazenado em frasco da mesma especificação. Pode-se efetuar essa análise sob condições de luz “branca” natural ou artificial ou ainda em câmaras especiais, com várias fontes de luz (ou seja, vários comprimentos de onda).

A análise instrumental substitui o olho humano como detector e pode ser feita por meio da colorimetria fotoelétrica ou da colorimetria espectrofotométrica.

A colorimetria fotoelétrica é o método que utiliza uma célula fotoelétrica como detector. É usualmente empregado com luz contida em um intervalo relativamente estreito de comprimento de onda obtido pela passagem da luz branca através de filtros. Os aparelhos utilizados nesse método são conhecidos como colorímetros ou fotômetros de filtro.



A colorimetria espectrofotométrica é o método que utiliza uma fonte de radiação em vários comprimentos de onda na região espectral do visível. O aparelho utilizado nesse método é conhecido como espectrofotômetro.

11.1.3. Odor

11.1.3.1. Método de Ensaio

A amostra e o padrão de referência, acondicionados no mesmo material de embalagem, devem ter seu odor comparado diretamente através do olfato.

11.1.4. Sabor

11.1.4.1. Método de Ensaio

Compara-se o sabor da amostra com o do padrão de referência, diretamente através do paladar.

Para informações complementares, deve ser consultada a literatura recomendada no item 17.2.

11.1.5. Critério de Avaliação

Após avaliação comparativa, a amostra tem que estar em conformidade com a amostra de referência (padrão) preestabelecida.

11.2. Ensaios Físico-Químicos

Ensaios físico-químicos são operações técnicas que consistem em determinar uma ou mais características de um produto, processo ou serviço, de acordo com um procedimento especificado.

Os equipamentos devem ser submetidos à manutenção e à calibração/aferição periódicas, de acordo com um programa estabelecido pela empresa, de forma a garantir que forneçam resultados válidos. A fim de garantir a rastreabilidade dessas ações, todos os documentos e registros referentes a elas devem ser mantidos nos arquivos da empresa.

Os métodos mais usuais são apresentados a seguir.

11.2.1. Determinação do pH

11.2.1.1. Definição

É o logaritmo negativo da concentração molar de íons de hidrogênio. Representa convencionalmente a acidez ou a alcalinidade de uma solução. A escala de pH vai de 1 (ácido) a 14 (alcalino), sendo que o valor 7 é considerado pH neutro.

11.2.1.2. Princípio

O pH é determinado por potenciometria, pela determinação da diferença de potencial entre dois eletrodos – o de referência e o de medida – imersos na amostra a ser analisada, e depende da atividade dos íons de hidrogênio na solução.

11.2.1.3. Descrição do Método

Antes do uso, deve-se verificar a limpeza e determinar a sensibilidade do eletrodo, utilizando-se soluções tampão de referência e, quando aplicável, ajustando-se o equipamento.

Se o produto é um sólido ou semi-sólido, recomenda-se preparar uma solução/ dispersão/suspensão aquosa da amostra em uma concentração preestabelecida e determinar o pH da mistura com o eletrodo apropriado. Em alguns casos, a medição pode ser feita diretamente na amostra.



Se o produto é uma loção ou solução, recomenda-se determinar o pH diretamente sobre o líquido, imergindo-se o eletrodo diretamente nele.

Notas:

- 1) O modelo do equipamento e os tipos de eletrodos a serem utilizados na medição do pH devem ser estabelecidos pela empresa, levando-se em consideração as características físico-químicas do produto.
- 2) Normalmente as medidas de pH são realizadas em meio aquoso.
- 3) Não tem significado medir pH em meio não-aquoso com eletrodos convencionais. Para essa medida, devem ser utilizados eletrodos específicos.

11.2.2. Determinação da Viscosidade

11.2.2.1. Definição

Viscosidade é a resistência que o produto oferece à deformação ou ao fluxo. A viscosidade depende das características físico-químicas e das condições de temperatura do material.

A unidade fundamental da medida de viscosidade é o poise.

11.2.2.2. Princípio

Consiste em medir a resistência de um material ao fluxo por meio da fricção ou do tempo de escoamento.

Há vários métodos para se determinar a viscosidade. Os mais freqüentes utilizam viscosímetros rotativos, de orifício e capilares.

- Determinação por viscosímetro rotativo: consiste na medição do torque requerido para rodar um fuso imerso em um dado fluido.
- Determinação por viscosímetro de orifício: consiste na medição do tempo de escoamento do material comparado com a água. Utiliza-se um copo na forma de cone (copo Ford), com um orifício na parte inferior por onde escoar o fluido. A escolha do diâmetro do orifício é feita em função da faixa de viscosidade a ser determinada.
- Determinação por viscosímetro capilar (Ostwald): consiste na medição do tempo de escoamento do material comparado com a água. A força hidrostática do líquido força-o a fluir através de um tubo capilar.

11.2.2.3. Descrição do Método

Vários são os métodos utilizados para a determinação da viscosidade de um fluido. Os métodos a seguir são os mais usuais em laboratórios:

- Viscosímetro rotativo: dependendo da faixa de viscosidade da amostra, seleciona-se o fuso (spindle) adequado. A seguir, mergulha-se o fuso diagonalmente na amostra com temperatura estabilizada, conforme especificado, isenta de bolhas, até a marca (sulco) da haste do fuso, e nivela-se o aparelho. Verificada a ausência de bolhas junto ao fuso, procede-se à leitura da viscosidade, de acordo com o procedimento operacional do aparelho.
- Viscosímetro de orifício: nivela-se o aparelho em superfície plana. Depois de se obstruir o orifício localizado na parte inferior do copo com o dedo e colocar lentamente a amostra até transbordar, com temperatura estabilizada, conforme especificado, nivela-se a superfície da amostra com uma espátula. Verifica-se então a presença de bolhas, que afetam a medida. Retira-se o dedo do orifício e, ao mesmo tempo, com a outra mão, aciona-se o cronômetro. Imediatamente após o escoamento, pára-se o cronômetro e registra-se o tempo para fins de cálculo.

Cálculo:

$$\text{VISCOSIDADE} = A \times T + B$$

Onde: T = tempo expresso em segundos

A e B = constantes definidas experimentalmente pelo fabricante,
que variam para diferentes orifícios do copo

- Viscosímetro capilar: para determinar a viscosidade, deve-se transferir a amostra para o viscosímetro e estabilizar o conjunto até a temperatura especificada. A seguir, aspira-se a amostra com o auxílio de um pipetador até a marca superior do menisco no viscosímetro e cronometra-se o tempo de escoamento entre a marca do menisco superior e do inferior. Repete-se esse procedimento três vezes e calcula-se a média.



Determinação da constante K: transfere-se a amostra para o viscosímetro e estabiliza-se o conjunto até a temperatura especificada. Aspira-se a amostra com o auxílio de um pipetador até a marca superior do menisco no viscosímetro e cronometra-se o tempo de escoamento entre a marca do menisco superior e do inferior. Repete-se esse procedimento cinco vezes e calcula-se a média.

Cálculo da constante K:

$$K = \frac{1}{0,99823 \times T}$$

Onde: 1 = 1 centipoise

T = tempo de escoamento da água em segundos

Cálculo da viscosidade:

$$V = T \times K$$

Onde: V = viscosidade da amostra em centipoises (cps)

T = tempo de escoamento da amostra em segundos

K = constante K

De acordo com as características físicas do produto, podem ser utilizados diferentes tipos de viscosímetros. Seguem abaixo alguns modelos de viscosímetros e reômetros:

INSTRUMENTO	TIPO DE MATERIAL	DETERMINAÇÃO DO PERFIL REOLÓGICO
Copo Ford	Newtoniano	Não
Viscosímetro queda de bola	Líquidos transparentes de baixa viscosidade	Não
Viscosímetro capilar	Líquidos transparentes de baixa viscosidade	Não
Viscosímetro rotacional	Líquidos a semi-sólidos	Sim
Reômetro rotacional Cilíndrico coaxial	Baixa viscosidade e sistemas com partículas	Sim
Reômetro rotacional Sensores especiais	Partículas grandes, tendência à sedimentação	Sim
Reômetro rotacional Placa-cone	Alta viscosidade, pastas (sem partículas)	Sim
Reômetro rotacional Placa-placa	Alta viscosidade, pastas (com partículas)	Sim
Reômetro rotacional Placa-placa (oscilação)	Alta viscosidade, pastas (com partículas)	Sim

11.2.3. Determinação da Densidade

11.2.3.1. Definição

Densidade é a relação entre a massa e o volume. Existem várias formas de densidade:

- Densidade absoluta é uma propriedade física de cada substância, cujo valor se calcula pela relação entre certa massa da substância e o volume ocupado por essa massa ($d = m/V$), tomando por unidade geralmente o grama por centímetro cúbico (g/cm^3). No sistema internacional, a unidade é o quilograma por metro cúbico (kg/m^3).
- Densidade relativa é a relação entre a densidade absoluta de uma substância e a densidade absoluta de outra substância estabelecida como padrão.

- 
- Densidade aparente é a relação direta entre a massa de uma amostra e seu volume específico, medido em proveta graduada.
 - Densidade específica é uma densidade relativa, sendo utilizada como padrão a densidade absoluta da água, que é igual a 1.000 kg/dm³ ou g/cm³ a 4°C (temperatura em que a água é mais densa). No caso de gases, é tomada em relação ao ar ou ao hidrogênio.

11.2.3.2. Princípio

Baseia-se na razão entre a massa e o volume de uma dada amostra.

11.2.3.3. Descrição do Método

A densidade pode ser medida utilizando-se picnômetro metálico, picnômetro de vidro, densímetro e densímetro digital.

- Determinação da densidade aparente: deve-se pesar uma quantidade da amostra e introduzi-la na proveta, tampando-a em seguida. Para os produtos na forma de pó, é necessário acomodar a amostra, eliminando o ar entre as partículas por meio de leves batidas em movimentos verticais, padronizados, com altura fixa, sobre uma superfície lisa, até obter volume constante. Deve-se anotar o volume.

Cálculo:

$$d_A = \frac{m}{v}$$

Onde: d_A = densidade aparente em g/ml

m = massa da amostra em gramas

v = volume final em mililitros

- Determinação da densidade em picnômetro de vidro ou metálico: utiliza-se o de vidro para os produtos líquidos e o de metal para os produtos semi-sólidos e viscosos. Pesa-se o picnômetro vazio e anota-se o seu peso (M_0). A seguir, deve-se enchê-lo completamente com água purificada, evitando-se a introdução de bolhas. Após secá-lo cuidadosamente, é necessário pesá-lo novamente e anotar seu peso

(M_1). O próximo passo é encher completamente o picnômetro (limpo e seco) com a amostra, evitando a formação de bolhas. Depois de secá-lo cuidadosamente, ele deve ser pesado mais uma vez e ter seu peso (M_2) anotado.

Cálculo:

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

Onde: d = densidade

M_0 = massa do picnômetro vazio, em gramas

M_1 = massa do picnômetro com água purificada, em gramas

M_2 = massa do picnômetro com a amostra, em gramas

- Determinação da densidade em soluções alcoólicas: transfere-se a amostra para uma proveta adequada, ajustando-se a temperatura da amostra de acordo com a especificação do alcoômetro. A seguir, deve-se introduzir o densímetro (também chamado de Alcoômetro Gay-Lussac) na amostra e proceder à leitura na escala do densímetro.

- Determinação da densidade por densímetro digital: depois de esperar o aparelho atingir a temperatura determinada pela calibração, injeta-se a amostra com uma seringa, lentamente, tendo o cuidado de não deixar formar bolhas no tubo de vidro. O aparelho, então, realizará a leitura.

11.2.4. Determinação de Materiais Voláteis e Resíduo Seco

Determinada quantidade da amostra, pesada analiticamente, é submetida à secagem em estufa aquecida a uma temperatura preestabelecida (de acordo com as características da amostra), até atingir peso constante.

A diferença entre a massa da amostra, antes e depois da secagem, revela a massa dos componentes da formulação que volatilizam ou não naquelas condições. O material remanescente é denominado resíduo seco. Este método fornece resultados numéricos facilmente interpretados, normalmente expressos em porcentagem.



Cálculo de materiais voláteis:

$$MV = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Onde: MV = materiais voláteis em porcentagem

m_i = massa inicial da amostra em gramas

m_f = massa final da amostra em gramas

Cálculo do resíduo seco:

$$RS = \frac{m_f}{m_i} \times 100$$

Onde: RS = resíduo seco em porcentagem

m_i = massa inicial da amostra em gramas

m_f = massa final da amostra em gramas

11.2.5. Determinação do Teor de Água/Umididade

Vários são os métodos utilizados para a determinação quantitativa de água em um produto acabado. Os mais usuais são: Método Gravimétrico, Destilação em _Aparelho Dean-Stark e Método Titulométrico de Karl-Fischer. Esses métodos fornecem resultados numéricos, facilmente interpretados.

O método de ensaio dependerá da escolha do equipamento utilizado.

11.2.6. Granulometria

Os produtos em forma de pós são constituídos de partículas de diâmetros variados. A proporção de partículas fora dos limites especificados poderá influenciar na aparência, na performance e na cor do produto. Para esse tipo de ensaio, podem ser utilizados os seguintes métodos:

- Tamisação: são utilizados tamises com malhas padronizadas para especificar o tamanho das partículas.
- Análise granulométrica por difração a laser: utilizada para avaliar partículas de tamanho reduzido.

11.2.7. Teste de Centrífuga

A força da gravidade atua sobre os produtos, fazendo com que suas partículas se movam no seu interior. A centrifugação produz estresse na amostra, simulando um aumento na força de gravidade, aumentando a mobilidade das partículas e antecipando possíveis instabilidades. Estas poderão ser observadas na forma de precipitação, separação de fases, formação de sedimento compacto (caking) e coalescência, entre outras.

As amostras são centrifugadas em temperatura, tempo e velocidade padronizados. Em seguida, procede-se à avaliação visual.

Geralmente, executa-se esse teste em estudos de estabilidade, podendo ser estendido ao controle de processo.

11.3. Ensaios Químicos

11.3.1. Determinação Química – Análise Qualitativa e Quantitativa

A análise química é caracterizada como a aplicação de um processo ou de uma série de processos para qualificar e/ou quantificar uma substância ou componentes de uma mistura, ou para determinar a estrutura de compostos químicos.

Com o objetivo de facilitar a atualização e o manuseio, os métodos de ensaios são abordados na Parte 2 (Métodos de Ensaios Analíticos: Identificação e Doseamento).

11.4. Avaliação dos Resultados

Os resultados serão considerados satisfatórios quando as amostras apresentarem valor dentro da especificação estabelecida para o produto. Alguns produtos, em função do risco que podem apresentar, têm limites estabelecidos por regulamentação específica (RDC 215/05 ou atualização).

12. REGISTROS/RASTREABILIDADE

Os registros servem para documentar o sistema da qualidade da empresa, fornecem as evidências de que os requisitos estão sendo atendidos e constituem a base de controle essencial para a adequação e melhoria contínua dos processos e sistemas.

Os procedimentos de identificação, preenchimento, organização, armazenamento, acesso, recuperação e controle dos registros devem ser claramente definidos e corretamente implementados.

Os registros gerados pelo Controle de Qualidade devem permanecer arquivados e disponíveis, para garantir a rastreabilidade das informações.

13. DESCARTE DE MATERIAIS

Os resíduos químicos apresentam riscos potenciais de acidentes inerentes às suas propriedades específicas. Devem ser consideradas todas as etapas de sua armazenagem e descarte, com a finalidade de minimizar não só acidentes decorrentes dos efeitos agressivos imediatos (inflamabilidade, corrosividade e toxicidade), como os efeitos a longo prazo, tais como os de teratogênese, carcinogênese e mutagênese.

Para a realização dos procedimentos adequados de descarte é importante a observância do grau de inflamabilidade, de toxicidade e de compatibilidade entre os resíduos. Com isso, evita-se o risco de reações indesejadas e danos ao meio ambiente.

Os resíduos, após corretamente identificados, devem ser tratados e armazenados em recipientes próprios, se necessário, antes do descarte.

Deve ser estabelecido um programa de gerenciamento, tendo como meta a redução da geração de resíduos. A manutenção da segregação dos resíduos, a substituição de produtos mais perigosos por outros de menor risco, a aquisição de quantidades corretas de produtos, além da subcontratação de empresas terceirizadas para o recolhimento e a incineração dos resíduos ou reciclagem são itens importantes, que devem ser considerados neste programa.

É importante observar que o descarte de materiais deve atender os regulamentos vigentes nos âmbitos federal, estadual e municipal.

14. LIBERAÇÃO DE PRODUTOS PARA O MERCADO

Antes de ser liberado para o mercado, todo lote de produto fabricado deve ser aprovado pelo Controle de Qualidade, conforme as especificações estabelecidas e mediante processo claramente definido e documentado. Somente o Controle de Qualidade tem autoridade para liberar um produto acabado.

15. AMOSTRAS DE RETENÇÃO

Também chamadas de Amostras de Referência Futura, são as amostras do produto acabado que são retidas em material de embalagem original ou equivalente ao material de embalagem de comercialização e armazenadas nas condições especificadas, em quantidade suficiente para permitir que sejam executadas, no mínimo, duas análises completas.

As retenções devem ser de produtos acabados e, quando for o caso, de matérias-primas e produtos em processo.

16. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais sobre a competência dos laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, RJ, 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para qualidade em química analítica: uma assistência à acreditação. Brasília, DF, 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 184, de 22 de outubro de 2001. Norma para registro de produtos saneantes, domissanitários e outros de natureza e finalidades idênticas. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=20053&word=>>>. Acesso em: 29 maio 2006.

CECCHI, H. M. Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. 2. ed. Campinas, SP: Ed. Unicamp, 2003.

DE POLO, K. F. A short textbook of cosmetology. Augsburg, Germany: H. Ziolkowsky GmbH, 1998.

EUROPEAN COMMISSION. The rules governing cosmetic products in the European Union: cosmetics legislation. Cosmetic products. Methods of analysis. Luxembourg, 2000. v. 2.

EUROPEAN UNION. European Co-operation for Accreditation (EA). Accreditation for sensory testing laboratories. 2004. EA-4/09. Disponível em: <<http://www.sinal.it/docs/EA-4-09rev01.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2006.

FUNDAÇÃO EZEQUIEL DIAS. Instituto Octávio Magalhães. Unidade de Gerência da Qualidade. Manual da qualidade. Belo Horizonte, MG, 2006.

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde. Departamento de Química. Procedimento operacional padronizado nº 65.3110.014. Rio de Janeiro, RJ, 2001.

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde. Departamento de Química. Procedimento operacional padronizado nº 65.3110.018. Rio de Janeiro, RJ, 2002.

GARCIA, P. L.; SANTORO, M. I. R. M.; KEDOR-HACKMAN, E. R. M.; SINGH, A. K. Development and validation of a HPLC and a UV derivative spectrophotometric methods for determination

of hydroquinone in gel and cream preparations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 39, n. 3/4, p. 764–768, Sept. 2005.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (Inmetro). Vocabulário internacional de termos fundamentais e gerais de metrologia - VIM. Rio de Janeiro, RJ, 2003. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/vim.pdf>>. Acesso em: 28 maio 2006.

JURAN, J. M.; GRAYNA, F. M. Controle de qualidade handbook. São Paulo, SP: McGraw- Hill, 1993. v. 6.

JURAN, J. M.; GRAYNA, F. M. Controle de qualidade handbook. São Paulo, SP: McGraw-Hill, 1993. v. 7.

LABA, D. Rheological properties of cosmetics and toiletries. New York: Marcel Dekker, 1993 (Cosmetic Science and Technology Series, v. 13).

LEITE, F. Amostragem fora e dentro do laboratório. Campinas, SP : Ed. Átomo, 2005.

LONGMAN, G. F. The analysis of detergents and detergent products. New York: John Wiley & Sons, 1988.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. Sensory evaluation techniques. Boca Raton: CRC Press, 1999.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. Vogel: análise química quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC-Longman, 2002.

MILWIDSKY, B.; GABRIEL, D. Detergent analysis: a handbook for cost-effective quality control. New York: Halsted Pr, 1982.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de soluções, reagentes e solventes. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2003.

MOSKOWITZ, H. R. Consumer testing and evaluation of personal care products. New York: Marcel Dekker, 1996.

POUCHER, W. A. Poucher's perfumes, cosmetics and soaps. London: Chapman & Hall, 1993.

SEILLER, M.; MARTINI, M. C. Formes pharmaceutiques pour application locale. Paris: Lavoisier, 1996.

SENZEL, A. J. Newburger's manual of cosmetic analysis. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1988.

WILLIAMS, D. F.; SCHIMITT, W. H. (Ed.). Chemistry and technology of the cosmetics and toiletries industry. London: Blackie Academic and Professional, 1992.



17. LITERATURA RECOMENDADA

17.1. Geral

AMARAL, M. P. H.; VILELA, M. A. P. Controle de qualidade na farmácia de manipulação. Juiz de Fora, MG: Ed. UFJF, 2001.

ANSEL, H. C.; PRINCE, S. J. Manual de cálculos farmacêuticos. São Paulo, SP: Artmed, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais sobre a competência dos laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, RJ, 2001.

AUSTRALIAN PESTICIDES AND VETERINARY MEDICINES AUTHORITY (APVMA). Draft guidelines for the validation of analytical methods. [S.l.], 2003.

AUSTRALIAN PESTICIDES AND VETERINARY MEDICINES AUTHORITY (APVMA). Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinary chemical products. [S.l.], 2004. Disponível em: <http://www.apvma.gov.au/guidelines/analytical_methods.pdf>. Acesso em: 29 maio 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos - Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas, SP: Unicamp, 2001.

BORÉ, P. Cosmetic analysis: selective methods and techniques. New York, 1985.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Farmacopéia Brasileira. São Paulo, SP: Atheneu, 1988.

BRITISH PHARMACOPEIA COMMISSION. British Pharmacopeia. London: The Stationary Office, 2004-2005. Disponível em: <<http://www.pharmacopeia.org.uk>>. Acesso em: 29 maio 2006.

LEONARDI, G. R. Cosmetologia aplicada. São Paulo, SP: Ed. Medfarma, 2004.

MARTINI, M.C.; SEILLER, M. Actifs et additifs en Cosmétologie. Paris: Technique & Documentation, 1999.

MITSUI, T. New cosmetic science. New York: Elsevier, 1997.

SEILLER, M.; MARTINI, M. C. Formes pharmaceutiques pour application locale. Paris: Technique & Documentation, 1996.

THE UNITED STATES PHARMACOPEIA (USP 29). The National Formulary (NF24). By authority of the United States Pharmacopeial Convention. Rockville, MD: United States Pharmacopeial Convention, Inc, 2005.

VIGLIOGLIA, P. A.; RUBIN, J. Cosmiatria II. Buenos Aires: Americana de Publicaciones, 1991.

WILKINSON, J. B.; MOORE, R. J. Cosmetologia de Harry. Madrid: Ediciones Diaz de Santos, S. A., 1990.

17.2. Referências para análise sensorial

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO/PRF DIS 13300-1: Sensory analysis - General guidance for the staff of a sensory evaluation laboratory. Geneva, 2006, Part 1.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 8586-1: Sensory analysis - General guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Geneva, 1993, Part 1.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 8586-2: Sensory analysis - General guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Geneva, 1994, Part 2.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 6658: Sensory analysis - Methodology - General guidance. Geneva, 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO/CD 8586-2: Sensory analysis - General guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Geneva, 1994, Part 2: Expert sensory assessors.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 5496: Sensory analysis - Methodology - Initiation and training of assessors in the detection and recognition of odours. Geneva, 1992.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 3972: Sensory analysis - Methodology - Method of investigating sensitivity of taste. Geneva, 1991.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO/DIS 8589: Sensory analysis - General guidance for the design of test rooms. Geneva, 1988.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 5497: Sensory analysis - Methodology - Guidelines for the preparation of samples for which direct sensory analysis is not feasible. Geneva, 1982.

17.3. Referências para validação de métodos de ensaio

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC) INTERNATIONAL. Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentrations of organic chemicals. Disponível em: <<http://www.aoac.org>>. Acesso em: 29 maio 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos; revoga a Resolução RE nº 475, de 19 de março de 2002. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=15132&word=>>. Acesso em: 29 maio 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 475, de 19 de março de 2002. Determina a publicação do Guia para Validação de Métodos Analíticos. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=5361&word=>>. Acesso em: 29 maio 2006.

BRUCE, P.; MINKKINEN, P.; RIEKKOLA, M. L. Practical methods validation: validation sufficient for an analysis method. *Microchimica Acta*, v. 128, n. ½, p. 93-106, 1998.

CENTER FOR DRUG EVALUATION AND RESEARCH (CDER). Center for Drug Evaluation and Research Reviewer Guidance. Validation of Chromatographic Methods. CMC-3, Nov. 1994. Disponível em: <<http://www.fda.gov/CDER/GUIDANCE/cmc3.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2006.

EURACHEM CITAC GROUP. Quantifying uncertainty in analytical measurement. 2nd ed. London, 2000.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). Method verification and validation. Effective date: 10-01-03. Revised: 09-09-05. Document ORA-LAB.5.4.5: 1-14. F.8. Disponível em: <http://www.fda.gov/ora/science_ref/lm/vol2/section/5_04_05.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2006.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). Guidance for industry bioanalytical methods validation. USA, 2001.

GREEN, J. M. A practical guide to analytical method validation. Analytical Chemistry, Washing, DC, v. 68, n. 9, p. A305-A309, May 1996. Disponível em: <<http://acsinfo.acs.org/hotartcl/ac/96/may/may.html>>. Acesso em: 29 maio 2006.

HORWITZ, W. Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. Analytical Chemistry, Washington, DC, v. 54, n. 1, p. 67A-76A, Jan. 1982.

HORWITZ, W. Protocol for design, conduct and interpretation of method-performance studies. Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, NC, v. 67, n. 2, p. 331-343, Feb. 1995. H. 4.

HORWITZ, W. Validation: an invisible component of measurement. Gaithersburg: AOAC International, 2003. 10 p. Disponível em: <<http://www.aoac.org>>. Acesso em: 25 maio 2006.

HUBER, L. Validation of analytical methods: review and strategy. LC/GC International, p. 96-105, Feb. 1998.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (Inmetro). DOQ CGCRE 008: orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br>>. Acesso em: 25 maio 2006.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE. ICH Harmonized Tripartite Guideline: text on validation of analytical procedures. [S.l.], 1994. Disponível em: <<http://www.fda.gov>>. Acesso em: 25 maio 2006.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE. ICH Harmonized Tripartite Guideline: text on validation of analytical procedures. [S.l.], 1996. Disponível em: <<http://www.fda.gov>>. Acesso em: 25 maio 2006.



INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 5725: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Geneva, 1994. Parts 1-6.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 78-2: Chemistry: layouts for standards. Geneva, 1999. Part 2: Methods of chemical analysis.

INTERNATIONAL WORKSHOP ON PRINCIPLES AND PRACTICES OF METHOD VALIDATION. Workshop report. Budapest: FAO/IAEA/AOAC/ IUPAC, 1999.

INTERNATIONAL WORKSHOP ON PRINCIPLES AND PRACTICES OF METHOD VALIDATION. Workshop report. Miskolc: FAO/IAEA/AOAC/IUPAC, 1999.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS Z 8402: General rules for permissible tolerance of chemical analysis and physical tests. 1991. Disponível em: <<http://www.webstore.jsa.or.jp/webstore/Com/FlowControl.jsp?lang=en&bunsyoid=JIS+Z+8402-5%3A2002&dataiCd=JIS&status=1&pageNo=0>>. Acesso em: 17 dez. 2006.

LEITE, F. Validação em análise química. 4. ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2002.

MERSON, S.; EVANS, P. A high accuracy reference method for the determination of minor elements in steel by ICP-OES. J. Anal. At. Spectrom., n. 18, p. 372-305, 2003. Disponível em: <http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/displayarticleforfree.cfm?doi=b301688a&journalcode=ja>. Acesso em: 17 dez. 2006.

NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES (NATA). Format and content of test methods and procedures for validation and verification of chemical test methods. Technical Note: 17. National Association of Testing Authorities, Australia, 1998.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. R. L.; FAJGELJ, A.; WILLETTS, P.; WOOD, R. Harmonized guidelines for the use of recovery information in analytical measurement (technical report). Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, NC, v. 71, n. 2, p. 337-348, Feb. 1999.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, NC, v. 74, n. 5, p. 835-855, May 2002.

THOMPSON, M. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. *The Analyst*, Cambridge, v. 125, n. 3, p. 385-386, 2000.

THOMPSON, M. (Ed.) The amazing Horwitz function. AMC Technical Brief, n. 17. London: Royal Society of Chemistry, Jul. 2004.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Office of Pesticide Programs. Electronic Submission and Review. Residue Analytical Method (Suggested Format for Residue Chemistry Study Reports). OPPTS 860.1340. Washington, DC, Oct. 2002. U.3.

VESSMAN, J.; STEFAN, R.; VAN STADEN, J. F.; DANZER, K.; LINDNER, W.; BURNS, D. T.; FAJGELJ, A.; MOLLER, H. International Union of Pure and Applied Chemistry. Analytical Chemistry Division. Commission on General Aspects of Analytical Chemistry. Selectivity in analytical chemistry (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*, Research Triangle Park, NC, v. 73, n. 8, p. 1381-1386, Aug. 2001.

ZORN, M. E.; GIBBONS, R. D.; SONZOGNI, W. C. Evaluation of approximate methods for calculating the limit of detection and limit of quantification. *Environ. Sci. Technol.*, Columbus, OH, v. 33, n. 13, p. 2291-2295, July 1999.

ZORN, M. E.; GIBBONS, R. D.; SONZOGNI, W. C. Weighted least-squares approach to calculating limits of detection and quantification by modeling variability as a function of concentration. *Analytical Chemistry*, Washington, DC, v. 69, n. 15, p. 3069-3075, Aug. 1997.

18. WEBSITES DE INTERESSE

- Association of Official Analytical Chemists (AOAC): www.aoac.org
- Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority (APVMA): www.apvma.gov.au
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa): www.anvisa.gov.br
- British Pharmacopeia: www.pharmacopeia.org.uk
- EURACHEM: www.eurachem.org
- European Pharmacopeia: www.pheur.org
- Food and Drug Administration (FDA): www.fda.gov
- International Organization for Standardization (ISO): www.iso.ch
- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro): www.inmetro.gov.br
Rede Brasileira de Calibração (RBC):
www.inmetro.gov.br/laboratorios/rbc/lista_laboratorios.asp

- International Pharmacopeia: www.who.int/medicines/publications/pharmacopeia
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): www.iupac.org
- Japanese Pharmacopeia: jpdb.nihs.go.jp/jp14e/
- LGC Promochem: www.lgcpromochem.com
- Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD): www.oecd.org
- Publicações Técnicas Internacionais (PTI): www.pti.com.br
- United States Pharmacopeia: www.usp.org



19. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA VIGENTE E/OU ATUALIZAÇÕES

Abaixo são apresentadas algumas das legislações relacionadas a produtos cosméticos. Recomenda-se, porém, a consulta ao site www.anvisa.gov.br/cosmeticos/legis/index.htm, considerando as atualizações.

- Lei nº 6.437/77 – configura as infrações sanitárias, estabelece as sanções respectivas e dá outras providências.
- Decretos nº 79.094/77 e nº 3.961/01 – regulamentam a Lei nº 6.360, de 23 de setembro de 1976, que submete ao sistema de vigilância sanitária os medicamentos, insumos farmacêuticos, drogas, correlatos, cosméticos, produtos de higiene, saneantes e outros.
- Portaria nº 348/97 – Manual de Boas Práticas de Fabricação e Roteiro de Inspeção. Item 11-A: a empresa deverá apresentar documentos comprobatórios no ato da inspeção.
- Resolução RDC nº 215/05 – aprova o Regulamento Técnico de Listas de Substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter, exceto nas condições e com as restrições estabelecidas.
- Resolução RDC nº 211/05 – Normas e Regulamentos para Registro de Produtos Cosméticos – Anexo III – Requisitos Técnicos, item 6 – Apresentação à autoridade sanitária das especificações técnicas organolépticas e físico-químicas do produto no ato do registro.
- Resolução RDC nº 79/00 – Anexo III – Lista de Substâncias Corantes Permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes.

- Resolução RDC nº 48/06 – Lista de Substâncias que não podem ser utilizadas em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes.
- Resolução RDC nº 47/06 – Lista de Filtros Ultravioleta permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes.
- Resolução RDC nº 162/01 – Lista de Substâncias de Ação Conservante permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes.
- Resolução RDC nº 237/02 – Regulamento Técnico sobre Protetores Solares.
- Resolução RDC nº 481/99 – estabelece parâmetros para o controle microbiológico de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes.
- Resolução RDC nº 335/99 – estabelece normas e procedimentos para Notificação de Produtos Grau de Risco 1.
- Resolução RDC nº 128/02 – isenta de Autorização de Funcionamento de Empresa, na Anvisa, os fabricantes e importadores de matérias-primas, insumos e componentes destinados à fabricação de produtos saneantes domissanitários, cosméticos, produtos de higiene pessoal, perfumes e correlatos, estando, porém, esses produtos sujeitos ao controle sanitário, conforme estabelecido na legislação sanitária vigente.
- Resolução RDC nº 176/06 – aprova o Regulamento Técnico “Contratação de Terceirização para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes”.

20. REFERÊNCIAS NORMATIVAS

- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Gerência Geral de Cosméticos. Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos. Brasília, 2003.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa). Gerência Geral de Cosméticos. Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos. Brasília, 2004.
- CÂMARA TÉCNICA DE COSMÉTICOS (Catec). Pareceres Técnicos. Recomendações técnicas com requisitos específicos para determinados tipos de produtos ou substâncias.

ANEXOS

Anexo A - Ensaios para Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos

A.1. Ensaios Sugeridos

PRODUTO	ENSAIOS											
	ASPECTO	COR	ODORE/OU SAVOR	PH	DENSIDADE	DENSIDADE APARENTE	VISCOSIDADE	PONTO DE FUSÃO	TEOR ALCOÓLICO	TEOR DE ATIVOS	ALCALINIDADE LIVRE/ACIDO GRAXO LIVRE	UMIDADE
Água de colônia, água perfumada, perfume e extrato aromático												
Água oxigenada (10 a 40 volumes)			*				*					
Alisante/Ondulante			*				*					
Clareador da pele												
Clareador/Descolorante para cabelos			*		*	*	*					*
Clareador para pêlos do corpo			*				*					
Condicionador/Creme rinse/Máscara capilar										*		
Creme, loção, gel ou óleo para o rosto/ corpo/ cabelos/mãos/pés									*	*		
Dentífricos										*		
Depilatório químico			*									
Desodorante/Desodorante antitranspirante/antiperspirante (aerossol)				*	*		*		*	*		
Desodorante/Desodorante antitranspirante/antiperspirante (roll-on/creme/stick)					*		*		*	*		
Desodorante/Desodorante antiperspirante/antitranspirante (spray)				*	*				*	*		
Enxaguatório bucal				*					*	*		
Esmalte, verniz, brilho para unhas				*						*		
Loção ou gel higienizante				*					*	*		
Maquiagem (bastão/bala)										*		
Maquiagem (creme/líquido)				*	*					*		
Maquiagem (lápis)										*		
Maquiagem (pós compactados ou não)						*				*		
Neutralizante para permanente e alisante												
Produtos para alisar e tingir os cabelos												
Produtos para barbear					*		*			*	*	
Produtos para fixar, modelar e/ou embelezar os cabelos					*		*			*		
Protetor solar/Bronzeador/Bronzeador simulatório				*	*		*					
Removedor de esmalte												
Repelente de insetos				*	*		*		*			
Sabonete em barra										*		
Talco em pó										*		
Talco líquido/cremoso										*		
Tintura capilar					*		*					*
Xampu e sabonete líquido/creme/gel										*		

Legenda: Aplicável para a categoria Quando aplicável, conforme característica do produto Não aplicável

A.2. Exemplos de Ativos para Controle

Ácido bórico (boric acid)	Talco
Ácido glicólico (glycolic acid)	Clareador/Esfoliante químico
Ácido tioglicólico (thioglycolic acid), seus sais e ésteres	Alisante/Ondulante, depilatório
Amônia (ammonia)	Tintura capilar
Carbonato de guanidina (guanidine carbonate)	Líquido ativador para alisantes e ondulantes
Sais de alumínio, zinco e zircônio	Desodorante antitranspirante
Filtros ultravioletas	Protetor solar e outros produtos com o benefício de proteção solar
Flúor	Dentífrícios
Formaldeído (formaldehyde)	Endurecedor de unhas e outros produtos (como conservante)
Hidroquinona (hydroquinone)	Clareador da pele e tintura para cabelo
Hidróxido de sódio, potássio, lítio, cálcio e amônio (sodium, potassium, lithium, calcium and ammonium hydroxide)	Alisante e ondulante
Peróxido de hidrogênio (hydrogen peroxide)	Água oxigenada, neutralizante, clareador para pêlos e cabelos e produtos de higiene bucal
Persulfato de amônio (ammonium persulfate)	Pó descolorante para cabelos e clareador de pêlos
Piritionato de zinco (zinc pyrithione)	Produtos anticaspa
Pirogalol (pyrogallol)	Produtos para alisar e tingir os cabelos
Quinino e seus sais (quinine)	Loção capilar e xampu
Resorcinol (resorcinol)	Tintura capilar, xampu, loção para cabelos e produtos para acne
Sulfeto/dissulfeto de selênio (selenium sulphide/disulphide)	Produtos para acne
Sulfetos alcalinos e alcalinos terrosos	Depilatórios
Tetraboratos	Talco, produtos para banho e ondulante de cabelos
Uréia (urea)	Produtos hidratantes

Anexo B - Exemplo de Documento de Especificação



ESPECIFICAÇÃO DO PRODUTO			
Produto:	Setor/Número - Revisão		Data Emissão
Nº da Fórmula:	Substitui Número		Data Revisão
ANÁLISES	ESPECIFICAÇÕES	MÉTODOS ANALÍTICOS	
Cor	Levemente amarelada (conforme padrão)	MT 001	
Odor	Característico da essência (conforme padrão)	MT 002	
Aspecto	Líquido límpido	MT 003	
Densidade (25°C)	0,9970 - 1,0070 g/cm ³	MT 004	
Índice de Refração (20°C)	1,4860 - 1,4960	MT 005	
Viscosidade Brookfield 25°C, spindle 4,60 rpm, 1 minuto	1.500 - 2.500 cps	MT 006	
pH (25°C)	3,70 - 4,50	MT 007	
Teor de ativo (%) (ou U.I. - vitaminas)	1,0 - 1,2%	MT 008	
Motivos da Revisão :			
Observações: demais informações pertinentes			
Preparado por	Data	Aprovado por	Data

Anexo C - Definições e Terminologia

Água purificada: água obtida por destilação, tratamento de troca iônica, osmose reversa ou outro processo adequado.

Amostra de referência, padrão de referência, substância química de referência ou padrão: produtos ou substâncias que possuem características ideais e de uniformidade comprovada, servindo como parâmetro de comparação adequado de qualidade. A denominação “padrão” envolve tanto substâncias químicas como substâncias biológicas de referência nas especificações do produto, para a avaliação da qualidade química e biológica do ingrediente ativo e dos produtos acabados.

Boas Práticas de Fabricação: parte da Garantia da Qualidade que assegura que os produtos são consistentemente produzidos e controlados, com padrões de qualidade apropriados para o uso pretendido e requerido pelo registro.

Calibração/afериção: conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, a relação entre os valores indicados por um instrumento ou sistema de medição ou os valores representados por uma medida materializada ou um material de referência, e os valores correspondentes das grandezas estabelecidas por padrões (Inmetro - Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia).

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

CCD: Cromatografia de Camada Delgada.

Gestão da Qualidade: atividades coordenadas para dirigir e controlar uma organização, no que diz respeito à qualidade. Os conceitos de Garantia da Qualidade, de Boas Práticas de fabricação (BPF) e de Controle de Qualidade são aspectos inter-relacionados da Gestão da Qualidade.

Garantia da Qualidade: todas as ações sistemáticas necessárias para assegurar que um produto ou serviço irá satisfazer os requerimentos de qualidade estabelecidos.

Laboratório oficial: Laboratório do Ministério da Saúde ou congênere da União, dos Estados, do Distrito Federal ou dos Municípios, com competência delegada por convênio, destinado à análise de drogas, medicamentos, insumos farmacêuticos e correlatos.

Lote: quantidade definida de matéria-prima, material de embalagem ou produto terminado fabricado em um único processo ou série de processos, cujas características essenciais são a homogeneidade e a qualidade dentro dos limites especificados. Na fabricação contínua, o lote corresponde a uma fração definida da produção.



Perfil reológico/reologia: estudo das propriedades de escoamento e deformação dos materiais sob a influência de forças externas. Engloba elasticidade, viscosidade, plasticidade, deformação e fluidez da matéria.

Pool: amostras derivadas da combinação do início, meio e fim do lote.

Prazo de validade: tempo durante o qual o produto poderá ser usado, caracterizado como período de vida útil, fundamentado nos estudos de estabilidade específicos, desde que sejam mantidas as condições recomendadas pelo fabricante.

Procedimento Operacional Padrão: procedimento escrito e autorizado que fornece instruções detalhadas para a realização de operações específicas.

Produto acabado/terminado: produto que, após ter passado por todas as fases de produção e acondicionamento, está pronto para a venda/consumo.

Produto a granel: material processado que se encontra em sua forma definitiva, e que só necessita ser acondicionado ou embalado antes de se converter em produto terminado.

Produto semi-elaborado (produto em processo): substância ou mistura de substâncias que requer posteriores processos de produção a fim de se converter em produto a granel.

Rastreabilidade: capacidade de traçar o histórico, a aplicação ou a localização de um item através de informações previamente registradas.

Sistema da Qualidade: estrutura organizacional de procedimentos e recursos para implementar a Gestão da Qualidade.

A hand is pouring a yellow liquid from a graduated cylinder into a volumetric flask. The flask already contains a red liquid. The background is a light, neutral color.

PARTE 2

MÉTODOS DE ENSAIOS ANALÍTICOS
IDENTIFICAÇÃO E DOSEAMENTO

1. INTRODUÇÃO

A Parte 2 deste Guia descreve ensaios analíticos qualitativos e quantitativos de substâncias em produtos cosméticos. Os critérios de escolha dos ensaios foram baseados no risco sanitário das substâncias e na aplicabilidade e disponibilidade dos métodos, priorizando-se as análises das substâncias com teores determinados em legislações e normas específicas, tais como as Listas de Substâncias de Uso Restrito, de Conservantes, de Filtros Ultravioleta e de Corantes, e os Pareceres da Câmara Técnica de Cosméticos.

Os métodos de ensaios abordados neste Guia são metodologias citadas em referências nacionais (laboratórios oficiais) e internacionais, que podem ser adaptadas e validadas em função das características das formulações, sendo, entretanto, facultada a adoção de outros métodos desenvolvidos internamente pelas empresas.

As informações e os métodos de ensaios aqui descritos fazem parte de um trabalho inicial, sem a pretensão de esgotar o tema. A atualização e a inclusão de novas metodologias serão realizadas de acordo com a disponibilidade e mediante avaliação adequada.

2. ENSAIOS ANALÍTICOS - IDENTIFICAÇÃO E DOSEAMENTO

2.1. Determinação do Teor de Acetato de Chumbo (Lead Acetate)

2.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento do chumbo solúvel e aplica-se a amostras que contenham chumbo em suas formulações.

2.1.2. Princípio

O doseamento do chumbo solúvel é realizado por gravimetria.

2.1.3. Descrição do Método

2.1.3.1. Procedimento

Homogeneizar e transferir 25 ml da amostra previamente pesada para um tubo de centrifuga. Centrifugar, decantar e transferir o líquido para um béquer de 250 ml. Adicionar 25 ml de água no resíduo do tubo de centrifuga e agitar bem; centrifugar novamente e transferir o líquido sobrenadante para o béquer de 250 ml. Descartar o resíduo.

Evaporar em banho-maria o líquido do béquer até a secura. Adicionar 20 ml de uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico, na proporção de 1:1. Cobrir com um vidro de relógio e aquecer em placa de aquecimento para oxidar possível matéria orgânica presente. Remover o vidro de relógio para evaporar o trióxido de enxofre. Esfriar, lavar os lados do béquer com água, cuidadosamente, e evaporar novamente o trióxido de enxofre. Deixar esfriar. Adicionar 50 ml de água, cuidadosamente. Aquecer quase à ebulição e agitar até a solubilização de todo o sulfato de chumbo. Adicionar 75 ml de água e deixar em repouso por 1 hora, agitando ocasionalmente.

Com a mistura à temperatura ambiente, filtrar o precipitado em cadinho Gooch (de porcelana ou de vidro) e lavar cuidadosamente com uma solução de ácido sulfúrico (1:99). Calcinar o precipitado em mufla a 500-600°C, até obter peso constante.

2.1.3.2. Cálculo

$$C = \frac{M \times 0,6832 \times 100}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de chumbo

M = massa do resíduo em gramas

m = massa da amostra em gramas

2.2. Determinação do Teor de Ácido Bórico (Boric Acid)

2.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação

O presente método descreve a determinação do teor de ácido bórico presente em formulações de desodorantes e antiperspirantes.

2.2.2. Princípio

O ácido bórico é separado por coluna de troca iônica e determinado por titulação volumétrica.

2.2.3. Descrição do Método

2.2.3.1. Preparo da Coluna de Troca Iônica

Em uma coluna com 58 cm de comprimento por 2 cm de diâmetro, preencher 3 cm da parte inferior com lã de vidro. Encher a coluna com água e adicionar, lentamente, resina de troca iônica Amberlite IR-120 (H) até uma altura de 20 cm. Lavar com 10 ml de solução de ácido clorídrico (1:9) e porções de 50 ml de água, até o efluente dar negativo para o teste de cloreto.

Regenerar a coluna após o uso, transferindo a resina para outra coluna de vidro, e lavar com ácido clorídrico até o efluente dar negativo para o teste de cátions absorvidos, por exemplo, zinco e alumínio. A seguir, remover o ácido clorídrico da coluna, lavando com água até o efluente dar negativo para o teste de cloreto.

2.2.3.2. Procedimento

Pesar uma quantidade de amostra que contenha cerca de 50 a 200 mg de ácido bórico em uma cápsula de 250 ml. Adicionar duas gotas de fenolftaleína e alcalinizar com solução de hidróxido de sódio a 10%. Evaporar em banho-maria, até a secura.

Secar o resíduo a 140°C por 1 hora em estufa e depois por mais 1 hora, a 550°C, em mufla. Resfriar até atingir a temperatura ambiente e adicionar 50 ml de água quente. Acidificar cuidadosamente com ácido clorídrico e filtrar a solução quente em papel de filtro quantitativo para um béquer de 250 ml. Lavar o papel com água quente e guardar

o filtrado, que pode ficar levemente turvo.

Transferir o papel para a mesma cápsula e alcalinizar, adicionando 10 ml de água e algumas gotas de hidróxido de sódio a 10%. Evaporar em banho-maria, até a secura. Secar por 1 hora a 140°C e calcinar por duas horas a 550°C. Resfriar, adicionar 50 ml de água quente e acidificar com ácido clorídrico. Filtrar e juntar com o filtrado anterior. Lavar a cápsula e o papel com água quente e descartar o papel (o volume dos filtrados deve ser de 200 ml).

Resfriar a solução, adicionar hidróxido de amônio até ficar levemente alcalina ou até o aparecimento de um precipitado floculento. Adicionar o ácido clorídrico até a solução ficar levemente ácida ou até a dissolução do precipitado. Passar a solução através da coluna de troca iônica e recolher em um balão de fundo redondo de 1000 ml, com uma vazão adequada de dez a quinze minutos para a passagem total da amostra.

Após a passagem da amostra, lavar a coluna com várias porções de 50 ml de água, até o efluente tornar-se levemente ácido para o teste de pH. Adicionar cinco gotas de vermelho de metila, alcalinizar com solução de hidróxido de sódio a 10%, recém-preparada, e então acidificar levemente com ácido clorídrico.

Conectar o balão a um condensador de refluxo refrigerado com água e ferver por cinco minutos. Lavar o condensador com água e deixar resfriar à temperatura ambiente, sob água corrente. Neutralizar com hidróxido de sódio 0,1N, utilizando vermelho de metila. Adicionar 4 a 5 g de manitol e cinco gotas de fenolftaleína. Titular com hidróxido de sódio 0,1N padronizado até o primeiro tom de rosa, adicionar mais manitol e, se a cor desaparecer, continuar a titulação até o seu reaparecimento. Repetir a adição de manitol até não ocorrer mais alteração na cor.

Realizar ensaio em branco, como segue: para 350 ml de água, adicionar o volume de solução de hidróxido de sódio a 10%, recém-preparada, igual ao volume necessário para neutralização após a passagem pela coluna. Acidificar levemente com ácido clorídrico e proceder como descrito acima, a partir da conexão do frasco ao condensador de refluxo.

2.2.3.3. Cálculo

Cada ml de hidróxido de sódio 0,1N corresponde a 0,00618 g de ácido bórico.

$$C = \frac{(V_1 - V_2) \times f_c \times 0,618}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de ácido bórico

V_1 = volume do titulante gasto na amostra, em mililitros

V_2 = volume do titulante gasto no branco, em mililitros

fc = fator de correção do titulante

m = massa da amostra em gramas

2.3. Determinação do Teor de Ácido Glicólico (Glycolic Acid)

2.3.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento do teor de ácido glicólico em formas cosméticas.

2.3.2. Princípio

O teor de ácido glicólico é determinado por meio de titulação potenciométrica.

2.3.3. Descrição do Método

2.3.3.1. Procedimento

Pesar uma quantidade de amostra que contenha cerca de 0,06 g de ácido glicólico livre e adicionar 40 ml de água destilada, isenta de gás carbônico, no copo do titulador potenciométrico. Titular com hidróxido de sódio 0,1N até o ponto de equivalência determinado automaticamente. Realizar a determinação em triplicata.

2.3.3.2. Cálculo

$$C = \frac{V \times fc \times 0,7605 \times 100}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de ácido glicólico

V = volume de hidróxido de sódio 0,1N gasto, em mililitros

fc = fator de correção do titulante

m = massa da amostra em gramas



2.4. Determinação do Teor de Ácido Tioglicólico (Thioglycolic Acid) e seus Sais

2.4.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve a determinação do teor de ácido tioglicólico por iodometria em formulações cosméticas, como loções e cremes alisantes, onduladores e depilatórios.

2.4.2. Princípio

O presente método baseia-se na reação de oxidação do ácido tioglicólico pelo iodo em meio ácido.

2.4.3. Descrição do Método

2.4.3.1. Procedimento

Pesar uma quantidade de amostra que contenha de 100 a 200 mg de ácido tioglicólico em um frasco de iodo de 250 ml e adicionar 50 ml de água destilada (caso a amostra for um gel ou um creme, deixar por alguns minutos sob agitação, até completar a dissolução). Acidificar com ácido clorídrico 0,1N, usando duas a três gotas de vermelho de metila como indicador, e titular com solução padronizada de iodo 0,1N até obter uma coloração castanho-clara. Pode-se usar goma de amido como indicador.

2.4.3.2. Cálculo

Para efeito de cálculo, considerar que 1 ml de solução de iodo 0,1N equivale a 0,00921 g de ácido tioglicólico.

$$C = \frac{V \times f_c \times 0,921}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de ácido tioglicólico

V = volume da solução de iodo 0,1N utilizado, em mililitros

f_c = fator de correção da solução de iodo 0,1N (titulante)

m = massa da amostra em gramas

Notas:

- 1) Se a amostra apresentar alguma dificuldade na visualização do ponto de viragem, proceder como descrito a seguir: tomar de 4 a 10 g da amostra, dissolver em cerca de 100 ml de água destilada, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 200 ml e completar o volume. Filtrar a solução através de papel de filtro, descartar os primeiros 20 ml, retirar uma alíquota do filtrado que contenha de 100 a 200 mg de ácido tioglicólico e proceder como descrito acima.
- 2) Se além do ácido tioglicólico estiverem presentes na amostra sulfonatos, 2-mercaptoetanol e tioglicerol, proceder à análise calculando o resultado como substâncias redutoras totais (SRT), conforme a fórmula abaixo:

$$C = \frac{V \times f_c \times 0,921}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de SRT

V = volume da solução de iodo 0,1N consumido na titulação,
em mililitros

f_c = fator de correção da solução de iodo 0,1N (titulante)

m = massa da amostra em gramas

- 3) O ácido tioglicólico pode ser separado por precipitação, tomando-se uma alíquota da amostra em um balão volumétrico de 100 ml, adicionando 10 ml de glicerol e duas gotas de fenolftaleína e acidificando com ácido acético a 10% (adicionar 1 ml em excesso). Acrescentar 2 ml de acetato de cádmio a 10%, completar o volume com água destilada, agitar e deixar em repouso por trinta minutos. Filtrar a solução através de papel de filtro e descartar os primeiros 10 ml do filtrado. Pipetar uma alíquota do filtrado remanescente que contenha de 100 a 200 mg de ácido tioglicólico e adicionar um volume da solução de iodo 0,1N igual ao volume "V" da dosagem das substâncias redutoras totais (SRT), conforme o item anterior. Titular com tiossulfato de sódio 0,1N (V1).



Calcular o teor de ácido tioglicólico por meio da fórmula:

$$C = \frac{[(V - V_1) \times fc \times 0,921]}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de ácido tioglicólico

V = volume da solução de iodo 0,1N gasto na titulação das SRT,
em mililitros

V₁ = volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na
titulação, em mililitros

fc = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1N

m = massa da amostra em gramas

- 4) Se houver presença de sulfito na amostra, a determinação pelo método descrito para o ácido tioglicólico não é adequada, pois, após a acidificação da solução, há perda parcial de sulfito, como dióxido de enxofre, diminuindo o valor do resultado de substâncias redutoras totais (SRT). Para obter um valor mais preciso é necessário fazer uma nova titulação, utilizando um excesso da solução de iodo 0,1N, como descrito abaixo:

Em um frasco contendo 50 ml de ácido clorídrico 0,1N, adicionar o volume de iodo obtido na dosagem de substâncias redutoras totais em pequeno excesso, acrescentar a amostra e titular o excesso de iodo com solução de tiosulfato de sódio 0,1N, usando goma de amido como indicador. Utilizar a seguinte fórmula:

$$C = \frac{[(V_2 - V_1) \times fc \times 0,921]}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de SRT

V₂ = volume da solução de iodo 0,1N gasto, em mililitros

V₁ = volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1N, em mililitros

fc = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1N

m = massa da amostra em gramas

2.5. Identificação do Zircônio e Doseamento de Zircônio, Alumínio e Cloro

2.5.1. Identificação do Zircônio

2.5.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve a identificação do zircônio em produtos cosméticos antitranspirantes, exceto aerossóis.

2.5.1.2. Princípio

O zircônio é identificado pela formação de um precipitado vermelho-violeta característico, produzido com o vermelho de alizarina S em meio fortemente ácido.

2.5.1.3. Descrição do Método

2.5.1.3.1 Procedimento

Em um tubo de ensaio, colocar 2 ml de água destilada contendo cerca de 1 g da amostra. Tampar e agitar. Adicionar três gotas de solução de vermelho de alizarina S (CI 58005) - solução aquosa a 2% do composto sulfonato sódico de alizarina (sodium alizarin sulphonate). Em seguida, adicionar 2 ml de ácido clorídrico concentrado. Tampar e agitar. Deixar repousar durante dois minutos, aproximadamente.

A formação de um precipitado e de uma solução sobrenadante de cor vermelho-violeta indica a presença de zircônio.

2.5.2. Doseamento do Zircônio

2.5.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento do zircônio em complexos de hidroxicloreto de alumínio e em antitranspirantes, exceto aerossóis, na concentração máxima de 7,5% (p/p).

2.5.2.2. Princípio

O zircônio, depois de ser extraído em meio fortemente ácido, é dosado por espectrofotometria de absorção atômica.

2.5.2.3. Descrição do Método

2.5.2.3.1. Condições para a Espectrofotometria de Absorção Atômica

Espectrofotômetro de absorção atômica com uma lâmpada de cátodo oco de zircônio.

Chama: óxido nitroso/acetileno.

Comprimento de onda: 360,1 nm.

Correção de fundo: não.

Condições da chama: forte. Para uma absorbância máxima, será necessária a otimização do queimador e do fluxo do combustível.

2.5.2.3.2. Preparo da Amostra

Pesar analiticamente 1 g da amostra em um béquer de 150 ml. Adicionar 40 ml de água deionizada e 10 ml de ácido clorídrico concentrado. Colocar o béquer na placa de aquecimento com agitação magnética. Aquecer até a ebulição. Para evitar uma secagem rápida, tampar com um vidro de relógio. Manter a ebulição durante cinco minutos, retirar o béquer da placa e deixar esfriar à temperatura ambiente.



Filtrar o conteúdo do béquer com papel de filtro (Whatman nº 41 ou equivalente) para um balão volumétrico de 100 ml. Lavar o béquer com duas porções de 10 ml de água e filtrar para o mesmo balão volumétrico. Completar o volume com água deionizada e agitar. Essa solução também é utilizada para o doseamento do alumínio.

2.5.2.3.3. Curva de Calibração

Pipetar, respectivamente, 5, 10, 15, 20 e 25 ml de solução padrão mãe de zircônio (1000 µg/ml em solução de ácido clorídrico 0,5M) para balões volumétricos de 50 ml. Adicionar a cada balão, com o auxílio de uma pipeta, 5 ml de solução ácida de cloreto de alumínio hexaidratado (dissolver 22,6 g de cloreto de alumínio hexaidratado em 250 ml de solução de ácido clorídrico a 10% v/v) e 5 ml de solução ácida de cloreto de amônio. Completar o volume com solução de ácido clorídrico a 10% e agitar. Essas soluções contêm, respectivamente, 100, 200, 300, 400 e 500 µg de zircônio por mililitro. Preparar um ensaio em branco contendo todos os reagentes, exceto a solução padrão de zircônio.

Medir a absorbância do ensaio em branco. Este valor representa o ponto de concentração do zircônio zero da curva de calibração. Medir a absorbância de cada solução padrão de zircônio, registrar esses valores e traçar a curva de calibração, relacionando os valores de absorbância com a concentração de zircônio.

2.5.2.3.4. Procedimento

Pipetar 20 ml da solução da amostra para um balão volumétrico de 50 ml. Adicionar 5 ml de solução ácida de cloreto de alumínio hexaidratado (dissolver 22,6 g de cloreto de alumínio hexaidratado em 250 ml de solução de ácido clorídrico a 10% v/v) e 5 ml de solução ácida de cloreto de amônio (dissolver 5 g de cloreto de amônio em 250 ml de solução de ácido clorídrico a 10% v/v). Completar o volume com uma solução de ácido clorídrico 10% (v/v) e agitar.

Medir a absorbância da solução da amostra e, com base na curva de calibração, determinar a concentração de zircônio correspondente ao valor de absorbância obtido.

2.5.2.3.5. Cálculo

$$C = \frac{c}{40 \times m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de zircônio em porcentagem

c = concentração de zircônio na solução da amostra, expressa
em µg/ml

m = massa da amostra em gramas

Nota: Poderá ser utilizada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo acoplado como alternativa à espectrofotometria de absorção atômica.

2.5.3. Doseamento do Alumínio

2.5.3.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento do alumínio nos complexos de hidroxicloreto de alumínio e zircônio, em antitranspirantes, exceto aerossóis, na concentração máxima de 12% (p/p).

2.5.3.2. Princípio

O alumínio é extraído da amostra em meio ácido e dosado por espectrofotometria de absorção atômica.

2.5.3.3. Descrição do Método

2.5.3.3.1. Condições para a Espectrofotometria de Absorção Atômica

Espectrofotômetro de absorção atômica equipado com lâmpada de cátodo oco de alumínio.

Chama: óxido nitroso/acetileno.

Comprimento de onda: 309,3 nm.

Correção de fundo: não.

Condições da chama: forte. Para uma absorbância máxima, será necessária a otimização do queimador e do fluxo do combustível.

2.5.3.3.2. Preparo da Amostra

Pesar analiticamente 1 g da amostra em um béquer de 150 ml. Adicionar 40 ml de água deionizada e 10 ml de ácido clorídrico concentrado. Colocar o béquer na placa de aquecimento com agitação magnética. Aquecer até a ebulição. Para evitar uma secagem rápida, tampar com um vidro de relógio. Manter a ebulição durante cinco minutos, retirar o béquer da placa e deixar esfriar à temperatura ambiente.

Filtrar o conteúdo do béquer com papel de filtro (Whatman nº 41 ou equivalente) para um balão volumétrico de 100 ml. Lavar o béquer com duas porções de 10 ml de água e filtrar para o mesmo balão volumétrico. Completar o volume com água deionizada e agitar. Essa solução também é utilizada para o doseamento do zircônio.

2.5.3.3.3. Preparo da Solução Ácida de Cloreto de Potássio

Dissolver 10 g de cloreto de potássio em 250 ml de ácido clorídrico a 1% (v/v).

2.5.3.3.4. Curva de Calibração

Pipetar, respectivamente, 1, 2, 3, 4 e 5 ml de solução mãe de alumínio (1000 µg/ml em solução de ácido nítrico 0,5M) para balões volumétricos de 100 ml. Adicionar a cada um dos balões 10 ml de solução ácida de cloreto de potássio, completar com solução de ácido clorídrico a 1% (v/v) e agitar. As soluções padrão obtidas contêm, respectivamente, 10, 20, 30, 40 e 50 µg de alumínio por mililitro.

Preparar um ensaio em branco contendo todos os reagentes, exceto a solução padrão de alumínio.

Medir a absorbância do ensaio em branco. Este valor representa o ponto de concentração do alumínio zero da curva de calibração. Medir a absorbância de cada solução padrão de alumínio, registrar os valores de absorbância e traçar a curva de calibração, relacionando os valores da absorbância com os da concentração de alumínio.



2.5.3.3.5. Procedimento

Pipetar 5 ml da solução da amostra e adicionar 10 ml de solução ácida de cloreto de potássio (dissolver 10 g de cloreto de potássio em 250 ml de solução de ácido clorídrico a 1% v/v) em um balão volumétrico de 100 ml. Completar com solução de ácido clorídrico a 1% (v/v) e agitar.

Medir a absorbância da solução da amostra. Com base na curva de calibração, determinar a concentração de alumínio correspondente ao valor da absorbância obtido.

2.5.3.3.6. Cálculo

$$C = \frac{c}{5 \times m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de alumínio

c = concentração de alumínio na solução da amostra,
expressa em µg/ml

m = massa da amostra em gramas

Nota: Poderá ser adotada a espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivo acoplado como alternativa à espectrofotometria de absorção atômica.

2.5.4. Doseamento do Cloro

2.5.4.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve a determinação do cloro na sua forma iônica nos complexos de hidroxicloreto de alumínio e zircônio em antitranspirantes, exceto aerossóis.

2.5.4.2. Princípio

O íon cloreto do produto é dosado por titulação potenciométrica com uma solução padrão de nitrato de prata.

2.5.4.3. Descrição do Método

2.5.4.3.1. Condições Potenciométricas

Potenciômetro com eletrodo de prata (Ag°) e de referência de prata/cloreto de prata.

2.5.4.3.2. Preparo da Amostra

Pesar 1 g da amostra em um béquer de 250 ml. Adicionar 80 ml de água deionizada e 20 ml de solução de ácido nítrico a 5% (v/v).

Colocar o béquer na placa de aquecimento com agitação magnética. Agitar e aquecer até a ebulição. Para evitar uma secagem rápida, tampar o béquer com um vidro de relógio. Manter a ebulição por cinco minutos, retirar o béquer da placa e deixar esfriar à temperatura ambiente.

Adicionar 10 ml de acetona, mergulhar os eletrodos abaixo da superfície da solução e começar a agitar. Titular potenciometricamente com uma solução de nitrato de prata 0,1M e traçar uma curva diferencial para determinar o ponto de equivalência.

2.5.4.3.3. Cálculos

a) Cálculo do teor de cloro da amostra, em porcentagem em massa:

$$C = \frac{0,3545 \times V}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de cloro em porcentagem

V = volume de nitrato de prata 0,1M gasto, em mililitros

m = massa da amostra em gramas

b) Cálculo da razão entre os átomos de alumínio e de zircônio:

$$\text{Razão Al : Zr} = \frac{\% \text{ Al (p/p)} \times 91,22}{\% \text{ Zr (p/p)} \times 26,98}$$

c) Cálculo da razão entre os átomos de alumínio mais os átomos de zircônio e os átomos de cloro:

$$\text{Razão (Al + Zr) : Cl} = \frac{\frac{\% \text{ Al (p/p)}}{26,98} + \frac{\% \text{ Zn (p/p)}}{91,22}}{\frac{\% \text{ Cl (p/p)}}{35,45}}$$

2.6. Determinação do Teor de Filtros Ultravioleta

2.6.1. Determinação do Teor de Filtros Ultravioleta por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Vários métodos são utilizados para quantificar filtros UV em cosméticos. O método descrito abaixo é uma referência e deverá ser adaptado conforme a composição de cada produto.

2.6.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve a identificação e a determinação do teor dos seguintes filtros ultravioleta em produtos cosméticos: 4-aminobenzoic acid (PABA), Homosalate (HMS), Benzophenone-3 (BENZ-3), 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA), Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid (TDSA), 4-tert-butyl-4-methoxydibenzoylmethane (BMDBM), Octocrylene (OC), 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate (EMC), Isoamyl-p-methoxycinnamate (IMC), Ethylhexyltriazone (ET), Drometrizole Trisiloxane (DTS), Diethylhexyl Butamido Triazone (DBT), 3-(4-methylbenzylidene) camphor (MBC), 2-ethylhexyl salicylate (ES), 2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate (ED-PABA), Benzophenone-4 (BENZ-4).

2.6.1.2. Princípio

Os teores dos filtros são determinados por cromatografia líquida de alta eficiência, comparando-se a área do cromatograma do padrão e da amostra.

2.6.1.3. Descrição do Método

Filtros UV são facilmente determinados por cromatografia líquida em combinação com diferentes tipos de fases estacionárias e com uma grande variedade de fases móveis. Têm sido utilizadas eluições isocráticas (eluições feitas com um só solvente ou uma mistura constante de solventes) e gradientes (eluições com variação contínua da composição do solvente, ideais para misturas mais complexas, com compostos de diferentes polaridades).

Freqüentemente, os métodos são apropriados para determinar de quatro a seis filtros UV simultaneamente. Em alguns casos, diferentes combinações de fase móvel e coluna são utilizadas no mesmo método. Devido à estrutura similar de alguns filtros solares, a separação dos picos é dificultada mesmo quando são utilizadas eluições por gradiente. A maior dificuldade das separações está nos filtros 4-tert-butyl-4-methoxydibenzoylmethane (BMDBM), 2-ethylhexyl

-4-methoxycinnamate (EMC), 2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate (ED-PABA), 2-ethylhexyl salicylate (ES) e Homosalate (HMS). Este último é especialmente problemático devido à presença de dois picos correspondentes às suas duas formas isoméricas.

Os filtros 4-tert-butyl-4-methoxydibenzoylmethane (BMDBM) e 2-ethylhexyl salicylate (ES) possuem espectros similares e nestes casos o método que será descrito aplica-se apenas para fins de identificação. A extração consiste na quebra das emulsões e na maioria dos casos ocorre com etanol ou metanol, se necessário, em combinação com baixo pH, alta temperatura (60°C) e/ou agitação vigorosa. Outra maneira de quebrar o sistema emulsionante é adicionar um tensoativo. O seu uso é indicado em casos em que o produto é imiscível em água. O Tween 80 é o mais utilizado.

2.6.1.3.1. Condições Cromatográficas

Cromatógrafo líquido equipado com uma bomba binária e detector de diodo (DAD).

Coluna: LiChrospher 100 RP-C18 (125 mm x 4,6 mm) 5- μ m.

Temperatura da coluna: 28°C.

Fluxo: 1,0 ml/min.

Volume de injeção: 20 μ l.

Comprimento de onda: 313 e 360 nm.

Membrana filtrante: 0,45 μ m.

Fase móvel: gradiente de etanol e solução-tampão de acetato contendo EDTA, conforme a tabela abaixo.

Tempo (min)	Solvente A (%)	Solvente B (%)
0	60	40
4	60	40
5	75	25
18	75	25
19	100	0
27	100	0
28	60	40

Solvente A: etanol (contendo 80 mg de EDTA dissolvidos em 5 ml de água por litro)

Solvente B: tampão (solução aquosa contendo 56,7 mg de acetato de sódio e 80 mg de EDTA por litro, com ajuste de pH para 2,5 com ácido acético glacial).

2.6.1.3.2. Preparo da Solução Padrão

a) Soluções estoque de 4-aminobenzoic acid (PABA), Homosalate (HMS), Benzophenone-3 (BENZ-3), 4-tert-butyl-4-methoxydibenzoylmethane (BMDBM), Octocrylene (OC), 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate (EMC), Isoamyl-p-methoxycinnamate (IMC), Drometrizole Trisiloxane (DTS), Diethylhexyl Butamido Triazone (DBT), 3-(4-methylbenzylidene) camphor (MBC), 2-ethylhexyl salicylate (ES), 2-ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate (ED-PABA), Benzophenone-4 (BENZ-4).

Preparar as soluções de cada substância em etanol na concentração de 4 mg/ml.

b) Solução estoque de 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA)

Dissolver 200 mg da substância em 2 ml de hidróxido de sódio 2M e diluir para 50 ml com etanol (concentração final de 4 mg/ml).

c) Solução estoque de Terephthalaldiene Dicamphor Sulfonic Acid (TDSA)

Dissolver 200 mg da substância em 2 ml de ácido acético 25% e diluir para 50 ml com etanol (concentração final de 4 mg/ml).

d) Solução estoque de Ethylhexyltriazone (ET)

Dissolver 200 mg da substância em 2 ml de acetato de etila e diluir para 50 ml com etanol (concentração final de 4 mg/ml).

As soluções devem ser preparadas no momento do ensaio. Se o Terephthalaldiene Dicamphor Sulfonic Acid (TDSA) não estiver presente na solução padrão, checar o pH, que deve ser igual a 7, devido à instabilidade do Homosalate (HMS), do Octocrylene (OC) e do 2-ethylhexyl salicylate (ES) em pH elevado. Duas soluções padrão devem ser preparadas, pois as substâncias 4-aminobenzoic acid (PABA), 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA), Terephthalaldiene Dicamphor Sulfonic Acid (TDSA) e Benzophenone-4 (BENZ-4) absorvem em comprimentos de onda muito próximos, interferindo na resolução.

2.6.1.3.3. Curva de Calibração

Construir uma curva de calibração a partir das soluções estoque em uma faixa de concentração entre 10 e 200 mg/l.

2.6.1.3.4. Procedimento

Pesar analiticamente uma quantidade de amostra, considerando que, após as devidas diluições, a concentração final da substância esteja na faixa mediana da curva de calibração (ver item 2.6.1.3.3). Adicionar etanol e, caso a formulação seja de difícil solubilização, adicionar Tween 80. A extração deve ser realizada em banho-maria, a 60°C, por dez minutos, seguida de agitação vigorosa por trinta segundos e banho de ultra-som por dez minutos à temperatura ambiente. Após o resfriamento em temperatura ambiente, completar o volume com etanol. Se o PABA estiver presente na amostra, preparar paralelamente uma outra diluição com tampão etanol-acetato de sódio (60:40 v/v).

As soluções preparadas devem ser filtradas através de membrana filtrante e injetadas no sistema CLAE.

2.6.1.3.5. Cálculo

Inserir na respectiva curva de calibração, por meio da equação de regressão linear, o valor da área do pico individual e determinar a sua concentração.

2.7. Identificação de Filtros Ultravioleta

2.7.1. Identificação de Filtros Ultravioleta por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

2.7.1.1. Identificação de Octocrylene, Camphor Benzalkonium Methosulphate, Benzophenone-3, Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid, Benzylidene Camphor Sulfonic Acid, Isoamyl p-Methoxycinnamate, Octyl Methoxycinnamate, PEG-25 PABA, Octyl Dimethyl PABA, Octyl Salicylate, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid e Octyl Triazone



2.7.1.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Identificação de Octocrylene, Camphor Benzalkonium Methosulphate, Benzophenone-3, Terephthalylene Dicamphor Sulfonic Acid, Benzylidene Camphor Sulfonic Acid, Isoamyl p-methoxycinnamate, Octyl Methoxycinnamate, PEG-25 PABA, Octyl Dimethyl PABA, Octyl Salicylate, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid e Octyl Triazone.

2.7.1.1.2. Princípio

A amostra e o padrão são diluídos com uma mistura de solventes. Depois da filtração, o tempo de retenção da amostra é comparado com o tempo de retenção da solução padrão.

2.7.1.1.3. Descrição do Método

a) Preparo das soluções

- Solução estoque do padrão de Octocrylene, Camphor Benzalkonium Methosulphate, Benzophenone-3, Terephthalylene Dicamphor Sulfonic Acid, Benzylidene Camphor Sulfonic Acid, Isoamyl p-methoxycinnamate, Octyl Methoxycinnamate, PEG-25 PABA, Octyl Dimethyl PABA e Octyl Salicylate.

Preparar uma solução para cada um dos filtros acima citados, dissolvendo 40 mg da substância em um balão volumétrico de 10 ml com metanol.

- Solução estoque do padrão de Butyl Methoxydibenzoylmethane

Em um balão volumétrico de 10 ml, dissolver aproximadamente 40 mg do filtro acima citado em metanol, usando banho de ultra-som.

- Solução estoque do padrão de Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid

Dissolver aproximadamente 40 mg do filtro acima citado em aproximadamente 500 µl de solução de hidróxido de sódio 2M. Homogeneizar e completar o volume até 10 ml com metanol.



- Solução estoque do padrão de Octyl Triazone

Em um balão volumétrico de 10 ml, dissolver aproximadamente 40 mg do filtro acima citado em acetato de etila.

b) Preparo da solução do padrão

- Solução-tampão: solução aquosa contendo 1,4 g de ácido cítrico monoidratado e 6,8 g de hidróxido de tetrabutilamônio em 1 litro. Ajustar o pH para 9 com hidróxido de amônio concentrado.

Diluir as soluções-estoque em solvente (solução-tampão: acetonitrila - tetraidrofurano - 80:10:10 v/v/v), conforme a tabela abaixo:

Padrão	Diluição
Isoamyl p-methoxycinnamate	0,1 ml para 100 ml
Octyl Methoxycinnamate Octyl Dimethyl PABA	0,1 ml para 5 ml
Phenylbenzylimidazole Sulfonic Acid Terephthalylene Dicamphor Sulfonic Acid Benzylidene Camphor Sulfonic Acid	0,2 ml para 5 ml
Octyl Triazone	0,3 ml para 5 ml
Octocrylene Camphor Benzalkonium Methosulphate Benzophenone-3 Butyl Methoxydibenzoylmethane Octyl Salicylate	0,5 ml para 5 ml
PEG-25 PABA	1 ml para 5 ml

Nota: Manter a solução a 4°C e ao abrigo da luz.

c) Biblioteca dos espectros

Analisar um volume apropriado de cada amostra (5-50 µL), até que a absorção do pico máximo esteja entre 0,1 e 0,8 AU (Unidade de Absorbância) de solução individual padrão de cada filtro solar. Criar uma biblioteca dos espectros com tempo de retenção e espectro do composto.

d) Preparo da amostra

Pesar 2 g da amostra em um frasco âmbar de 60 ml com tampa de rosca. Adicionar 40 ml de metanol e 0,25 ml de ácido sulfúrico 2M. Tampar o frasco e aquecer a 60°C por aproximadamente cinco minutos, até a solução ficar homogênea.

Obs.: Caso a solução não esteja homogênea, resfriá-la à temperatura ambiente, transferi-la quantitativamente para um balão volumétrico de 50 ml e lavar o balão com duas alíquotas de 4 ml de metanol. Completar o volume com metanol e, se necessário, centrifugar a suspensão. Diluir 1 ml desta solução com 5 ml do solvente. Armazenar a amostra diluída em um vial (recipiente específico utilizado para cromatografia) e analisá-la em até 24 horas.

e) Condições cromatográficas

Cromatógrafo em fase líquida de alta eficiência (CLAE) com detector ultravioleta.

Coluna: PLRP-S, 100 µ, comprimento 15 cm, diâmetro interno 4,6 mm, tamanho da partícula 5 µm ou equivalente.

Temperatura da coluna: 25°C.

Volume de injeção: 2 a 30 µl.

Fluxo: ver tabela abaixo.

Fase móvel: acetonitrila (solvente A) - tetraidrofurano (solvente B) - tampão (solvente C) com o seguinte gradiente de concentração:

T (min)	Fluxo (ml/min)	% A	% B	% C
0	0,8	10	10	80
2,5	0,8	10	10	80
25	0,6	45	45	10
35	0,6	45	45	10
40	0,8	10	10	80
45	0,8	10	10	80

Comprimento de onda do detector: 240-400 nm, de acordo com o filtro a ser analisado.



A tabela abaixo mostra o tempo de retenção aproximado e o comprimento de onda ótimo para cada um dos filtros.

Filtro solar	Tempo de retenção aproximado (min)	Comprimento de onda (nm)
Camphor Benzalkonium Methosulphate	6,178	287,9
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	8,898	302,1
PEG-25 PABA	10,788	306,8
Terephthalylene Dicamphor Sulfonic Acid	13,180	340,1
Benzylidene Camphor Sulfonic Acid	15,770	297,4
Benzophenone-3	25,928	287,9
Isoamyl p-methoxycinnamate	26,933	306,8
Octyl Dimethyl PABA	28,828	311,6
Octocrylene	29,130	302,1
Octyl Methoxycinnamate	29,428	306,8
Butyl Methoxydibenzoylmethane	29,707	358,7
Octyl Salicylate	30,033	240,7 (a)/306,8 (b)
Terephthalylene Dicamphor Sulfonic Acid (pico 2)	30,317	240,7 (a)/306,8 (b)
Octyl Triazone	33,720	311,6

Nota: (a) - primeiro pico; (b) - segundo pico.

2.7.2. Identificação de Filtros Ultravioleta por Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

2.7.2.1. Identificação de Benzophenone-3, Benzophenone-4, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Camphor Benzalkonium Methosulfate, 4-Methyl Benzylidene Camphor, Octyldimethyl PABA e Octylmethoxycinnamate.

2.7.2.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Identificação de Benzophenone-3, Benzophenone-4, Butyl Methoxydibenzoylmethane, Camphor Benzalkonium Methosulfate, 4-Methyl Benzylidene Camphor, Octyldimethyl PABA e Octylmethoxycinnamate.

2.7.2.1.2. Princípio

O Rf (fator de retenção, fator de retardamento ou frente relativa) da amostra é comparado ao Rf do padrão na cromatografia em camada delgada.

2.7.2.1.3. Descrição do Método

Eluente 1: tolueno - acetato de etila (93:7 v/v)

Eluente 2: propanol - ácido acético glacial (95:5 v/v)

Eluente 3: acetato de etila - metanol - solução aquosa de hidróxido de amônio a 28% (p/p) (65:30:5 v/v/v)

Revelador 1: dissolver 1 g de vanilina em ácido sulfúrico concentrado para 100 ml.

Revelador 2: dissolver 1,5 g de anisaldeído em 50 ml de ácido acético e adicionar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado.

a) Preparo da solução padrão

Pesar 1 g do padrão de cada filtro em um balão volumétrico de 100 ml e completar com metanol.

b) Preparo da amostra

Pesar 1 g da amostra a ser analisada em um balão volumétrico de 10 ml e completar o volume com metanol. Colocar a amostra em banho de ultra-som por dez minutos para a sua dissolução. Filtrar através de papel de filtro contendo 0,25 g de sulfato de sódio anidro.

c) Procedimento

Aplicar 10 µl de cada solução padrão e 5 µL de cada amostra preparada em uma placa de sílica gel G 25 com indicador fluorescente F254 com espessura de 0,25 mm e dimensão de 20 x 20 cm.

Para eluir, colocar em uma cuba previamente preenchida com nitrogênio e saturada com o eluente 1, eluente 2 ou eluente 3 (ver tabela do item d). Aguardar até que a fase móvel percorra 15 cm da linha base em temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Remover a placa e secar sob nitrogênio em temperatura ambiente.



d) Avaliação dos resultados

Avaliar a placa (eluída e seca) com lâmpada UV a 254 nm. Borrifar o revelador 1 ou o revelador 2 sobre a placa (ver tabela abaixo).

A tabela a seguir descreve os Rfs aproximados e as cores dos filtros UV, após um dos reveladores ser borrifado na placa.

Filtro solar	Rf			Cor da mancha	
	Eluente 1	Eluente 2	Eluente 3	Revelador 1	Revelador 2
Octyldimethyl PABA	0,11/0,44/ 0,52	Linha base (não migra)	0,86	Violeta	Amarelo-claro
Camphor Benzalkonium Methosulfate	Linha base (não migra)	0,0013	0	-	-
4-Methyl Benzylidene Camphor	0,52	Linha base (não migra)	Linha base (não migra)	Azul-claro	-
Octylmethoxycinnamate	0,54/0,59	Linha base (não migra)	Linha base (não migra)	Violeta	Azul-ardósia
Benzophenone-3	0,55/0,74	Linha base (não migra)	Linha base (não migra)	Rosa	Amarelo (temporário)
Benzophenone-4	Linha base (não migra)	0,54	0,25	Rosa fúcsia	Amarelo (temporário)
Butyl Methoxydibenzoyl- methane	0,58	Linha base (não migra)	-	Laranja-forte	Amarelo-forte

2.7.2.2. Identificação de Octyl Triazone por Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

2.7.2.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Identificação de Octyl Triazone.

2.7.2.2.2. Princípio

O Rf * da amostra é comparado ao Rf do padrão na cromatografia em camada delgada.

* Cálculo do Rf

$$R_f = \frac{\text{distância (cm, mm) percorrida pela substância}}{\text{distância (cm, mm) percorrida pela fase móvel (eluente)}}$$

2.7.2.2.3. Descrição do Método

a) Preparo da solução padrão

Pesar aproximadamente 20 mg de Octyl Triazone em um balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com uma solução de 0,1% v/v de ácido sulfúrico (96% v/v) em metanol.

b) Preparo da amostra

Pesar aproximadamente entre 1 e 2 g da amostra em um balão volumétrico de 100 ml. Adicionar aproximadamente 1 g de sulfato de sódio anidro e completar o volume com uma solução de 0,1% v/v de ácido sulfúrico (96% v/v) em metanol. Deixar por 1 hora em banho de ultra-som. Deixar decantar e retirar uma alíquota do sobrenadante.

c) Procedimento

Aplicar 10 µl da solução padrão e de cada amostra preparada em uma placa de sílica gel 60 F250, com espessura de 0,25 mm e dimensão de 20 x 20 cm. Para eluir, utilizar uma cuba previamente preenchida com nitrogênio e saturada com a fase móvel: tolueno - etanol 96% v/v - ácido fórmico (95:15:5 v/v/v). Aguardar a eluição da fase móvel até 15 cm da linha base em temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Remover a placa e secar sob nitrogênio em temperatura ambiente.

d) Cálculo

Avaliar a placa (eluída e seca) com lâmpada UV a 254 nm. O valor aproximado do R_f obtido para o filtro Octyl Triazone é de 0,50.

2.8. Determinação do Teor de Flúor

2.8.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento do flúor total em dentifrícios com flúor e é aplicado para teores que não excedam a 0,25%. O teor de flúor na amostra determinado por esse método é expresso em porcentagem de peso (p/p).

2.8.2. Princípio

O flúor do composto fluorado é transformado em trietilfluorsilano (TEFS) por reação direta com trietilclorosilano (TECS) em meio ácido e, simultaneamente, extraído com a ajuda de xileno contendo cicloexano como padrão interno. A solução obtida é analisada por cromatografia em fase gasosa (CG).

2.8.3. Descrição do Método

2.8.3.1. Condições Cromatográficas

Coluna: aço inoxidável.

Comprimento: 180 cm.

Diâmetro: 3 mm.

Enchimento: Gás Chrom Q 80-100 mesh.

Fase estacionária: óleo de silicone DC 200 ou equivalente (20%).

Temperatura da coluna: 70°C.

Temperatura do injetor: 150°C.

Temperatura do detector: 250°C.

Gás de arraste: nitrogênio a 35 ml/min.

Estabilizar a coluna durante uma noite a 100°C, sendo o fluxo do gás de arraste de 25 ml/min de nitrogênio. Após quatro ou cinco injeções, reestabilizar a coluna por aquecimento, durante cerca de meia hora, a 100°C.

2.8.3.2. Preparo de Soluções

2.8.3.2.1. Solução Padrão de Fluoreto (0,250 mg/ml)

Pesar 138,1 mg de fluoreto de sódio (seco a 120°C até peso constante) em um béquer de 100 ml e dissolver em aproximadamente 100 ml de água destilada. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

2.8.3.2.2. Solução Padrão de Fluoreto Diluída (0,050 mg/ml)

Utilizando uma pipeta volumétrica, transferir 20 ml da solução padrão de fluoreto para um balão volumétrico de 100 ml, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

2.8.3.2.3. Solução Padrão Interno de Trietilclorosilano (TECS)

Transferir, com o auxílio de uma pipeta graduada (ou micropipetas com volumes reguláveis), 0,6 ml de TECS e 0,12 ml da solução padrão interno (1 ml de cicloexano e 5 ml de xileno) para um balão aferido de 10 ml. Completar o volume com xileno e homogeneizar. Essa solução deve ser recém-preparada.

2.8.3.3. Curva de Calibração

Transferir 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução padrão de fluoreto diluído para uma série de cinco tubos de centrífuga e completar o volume para 5 ml com água destilada. Adicionar 1 ml de xileno. Adicionar, gota a gota, 5 ml de ácido clorídrico e homogeneizar. Adicionar 0,5 ml de solução padrão interno de trietilclorosilano. Preparar um branco (solução que contém todos os reagentes, exceto a solução padrão de fluoreto diluído). Fechar os tubos da centrífuga e homogeneizar com o auxílio de um agitador regulado a 150 vibrações/minuto, durante 45 minutos. Recolher a fase orgânica e injetar 3 µL na coluna do cromatógrafo de fase gasosa.

Repetir a injeção e calcular a razão média das áreas dos picos (ATEFS/ACH).

Construir uma curva de calibração relacionando o peso do fluoreto (mg) nas soluções padrão e a razão das áreas dos picos (ATEFS/ACH).

Nota: ATEFS - área dos picos do trietilfluorsilano; ACH - área dos picos do cicloexano.



2.8.3.4. Procedimento

Pesar cerca de 150 mg de amostra (m) em um tubo de centrífuga com tampa de rosca (previamente mergulhado, durante várias horas, em solução aquosa de ácido perclórico a 20% p/v). Lavar cinco vezes com água bidestilada e secar a 100°C. Adicionar 5 ml de água destilada e homogeneizar. Adicionar 1 ml de xileno. Adicionar, gota a gota, 5 ml de ácido clorídrico e homogeneizar. Adicionar 0,5 ml de solução padrão interno de trietilclorosilano.

Fechar o tubo de centrífuga e homogeneizar com o auxílio de um agitador regulado a 150 vibrações/minuto, durante 45 minutos. Centrifugar durante dez minutos a uma velocidade tal que se obtenha uma separação nítida das fases. Recolher a fase orgânica e injetar 3 µL na coluna do cromatógrafo de fase gasosa. São necessários vinte minutos para que todos os componentes sejam eluídos.

Repetir a injeção, calcular a razão média da área dos picos (ATEFS/ACH) e identificar na curva de calibração a quantidade de fluoreto correspondente em miligramas (m_1).

2.8.3.5. Cálculo

$$C = \frac{m_1 \times 100}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de fluoreto

m_1 = quantidade de flúor na curva de calibração, em miligramas

m = massa da amostra em miligramas

2.9. Identificação e Doseamento de Formaldeído Livre (Formaldehyde)

2.9.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve a identificação e o doseamento de formaldeído isolado ou com outros conservantes não liberadores de formaldeído em produtos cosméticos.

2.9.2. Identificação

2.9.2.1. Princípio

O formaldeído livre e combinado, em meio sulfúrico, na presença do reagente de Schiff, indica uma coloração rosa.

2.9.2.2. Descrição do Método

2.9.2.2.1. Preparo do Reagente de Schiff

Pesar 100 mg de fucsina em um béquer e dissolver em 75 ml de água a 80°C. Após o resfriamento, acrescentar 2,5 g de sulfito de sódio heptaidratado. Completar até 100 ml. Tempo de conservação: duas semanas.

2.9.2.2.2. Procedimento

Pesar analiticamente 2 g de amostra em um béquer de 10 ml. Juntar duas gotas de ácido sulfúrico 1M e 2 ml de reagente de Schiff. Esse reagente deve estar incolor no momento da utilização. Agitar e deixar reagir durante cinco minutos. O surgimento de uma coloração rosa ou malva, após cinco minutos, indica a presença de uma quantidade de formaldeído superior a 0,01%.

2.9.3. Doseamento Global do Formaldeído por Colorimetria com Acetilacetona

2.9.3.1. Princípio

O formaldeído reage com acetilacetona em presença do acetato de amônio para formar a 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina. Esta é extraída com 1-butanol. A absorvância do extrato é determinada a 410 nm.

2.9.3.2. Descrição do Método

2.9.3.2.1. Preparo de Soluções

a) Reagente de acetilacetona

Pesar 150 g de acetato de amônio anidro em um balão volumétrico de 1000 ml. Adicionar 2 ml de acetilacetona (recentemente destilada a pressão reduzida – 25 mm Hg 25°C – e que não deve apresentar absorção a 410 nm) e 3 ml de ácido acético concentrado, completando o volume com água. O pH da solução deve estar em torno de 6,4. Esse reagente deve ser preparado no momento do uso.

b) Reagente sem acetilacetona

Proceder como descrito acima, porém não adicionar a acetilacetona.

c) Solução mãe de formaldeído padrão

Pesar 5 g de formaldeído (37-40%) e transferir para um balão volumétrico de 1000 ml, completando o volume com água.

d) Determinação do título da solução mãe

Pipetar 10 ml da solução padrão. Adicionar 25 ml de solução padrão de iodo 0,05M e 10 ml de solução de hidróxido de sódio 1M. Deixar repousar durante cinco minutos. Acidificar com 11 ml de ácido clorídrico 1M e dosear o iodo em excesso com uma solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1M, em presença de goma de amido como indicador; 1 ml dessa solução de iodo 0,05M consumida corresponde a 1,5 mg de formaldeído.



e) Solução diluída de formaldeído padrão

Efetuar sucessivamente uma diluição 1/20 e depois uma diluição 1/100 da solução mãe em água; 1 ml dessa solução mãe contém cerca de 1 µg de formaldeído. Calcular o seu teor exato.

f) Solução amostra

Pesar uma quantidade de amostra de aproximadamente 150 µg de formaldeído. Transferir para um balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com água e misturar.

Verificar se o pH está próximo de 6. Caso contrário, ajustar com solução de ácido clorídrico 0,1M.

Em um erlenmeyer de 50 ml, transferir 10 ml da solução amostra e 5 ml de reagente de acetilacetona, e adicionar água até o volume de 30 ml.

g) Solução testemunha

A interferência da coloração de fundo na amostra de ensaio é eliminada da seguinte forma: em um erlenmeyer de 50 ml, transferir 10 ml da solução amostra e 5 ml de reagente sem acetilacetona, e adicionar água até o volume de 30 ml.

h) Ensaio em branco

Em um erlenmeyer de 50 ml, transferir 5 ml de reagente de acetilacetona, até completar um volume de 30 ml com água.

2.9.3.2.2. Procedimento

Agitar as misturas preparadas das soluções de amostra, testemunha e branco. Deixar os erlenmeyers em banho-maria a 60°C, durante dez minutos. Esfriar durante dois minutos em um banho de água gelada.

Transferir para um filtro de decantação de 50 ml contendo exatamente 10 ml de 1-butanol. Lavar com 3 a 5 ml de água. Agitar a mistura durante trinta segundos e deixar decantar.

Filtrar a fase butanólica por um filtro separador de fase (ref. Whatman 1PS ou equivalente) para cubetas do espectrofotômetro. Pode-se também centrifugar a 300 rpm durante cinco minutos.

Determinar a absorvância A (A_1) a 410 nm do extrato da solução amostra em relação ao extrato da solução testemunha. Da mesma forma, determinar a absorvância A (A_2) do extrato do ensaio em branco em relação a 1-butanol.

Nota: Todas essas operações devem ser realizadas no período de 25 minutos a partir do momento em que os erlenmeyers são colocados em banho-maria a 60°C.



2.9.3.2.3. Curva de Calibração

Transferir 5 ml de solução padrão diluída e 5 ml de reagente de acetilacetona para um erlenmeyer de 50 ml. Completar o volume com água, até 30 ml.

Determinar a absorvância (A_1) a 410 nm do extrato da solução amostra em relação ao 1-butanol. Continuar o procedimento segundo as indicações para o doseamento e determinar a absorvância em relação ao 1-butanol. Repetir o processo com 10, 15, 20 e 25 ml de solução padrão diluída.

Para obter o valor do ponto '0' (correspondente à coloração dos reagentes), proceder determinando a absorvância (A_2) do extrato do ensaio em branco em relação a 1-butanol.

Construir a curva de calibração após a subtração do valor do ponto '0' de cada uma das absorvâncias obtidas nas soluções anteriores.

2.9.3.2.4. Cálculo

$$C = \frac{c}{10^3 \times m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de formaldeído

c = quantidade de formaldeído obtida a partir da curva de calibração por meio da subtração $A_1 - A_2$, em μg

m = massa da amostra em gramas

2.10. Determinação do Teor de Hidróxido de Amônio (NH_4OH) ou Amônia (NH_3)

2.10.1. Método A

2.10.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento do amoníaco livre e aplica-se às amostras que contenham hidróxido de amônio.

2.10.1.2. Princípio

Uma solução de cloreto de bário é adicionada ao produto cosmético em meio metanol/água. O precipitado eventualmente formado é filtrado ou centrifugado. Esse procedimento evita, no decurso da destilação em corrente de vapor, o arrastamento de certos sais de amônio, tais como o carbonato, o hidrogenocarbonato, os sais de ácidos graxos, etc., com exceção do acetato de amônio. O amoníaco é arrastado pelo vapor a partir do filtrado ou da parte sobrenadante e dosado por titulometria de retorno com indicador ou titulometria potenciométrica direta. O teor de amônia na amostra determinado por esse método é expresso em porcentagem de NH_3 (p/p).

2.10.1.3. Descrição do Método

2.10.1.3.1. Procedimento

Pesar e transferir uma quantidade de amostra que contenha no máximo 150 mg de NH_3 para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionar 10 ml de água destilada, 10 ml de metanol e 10 ml de solução de cloreto de bário diidratado a 25% (p/v). Completar o volume com metanol e homogeneizar.

Deixar em repouso na geladeira durante doze horas. A solução, ainda fria, é filtrada ou centrifugada em tubos fechados, durante dez minutos, de modo a obter um líquido sobrenadante límpido.

Transferir 40 ml da solução sobrenadante límpida para um aparelho de arraste de vapor. Se necessário, adicionar 0,5 ml de antiespuma. Destilar e recolher 200 ml de produto destilado em um béquer de 250 ml contendo 10 ml de ácido sulfúrico 0,5N e 0,1 ml do indicador (misturar 5 ml de uma solução de vermelho de metila a 0,1% em etanol e 2 ml de uma solução de azul de metileno a 0,1% em água). Dosear por retorno o ácido sulfúrico em excesso com a solução de hidróxido de sódio 0,5N padronizada.



No caso de um doseamento potenciométrico, recolher 200 ml de produto destilado em um béquer de 250 ml contendo 25 ml da solução de ácido ortobórico a 4% (p/v) e titular com solução de ácido sulfúrico 0,5N padronizada.

2.10.1.3.2. Cálculos

a) Doseamento por retorno com indicador.

$$C = \frac{[(10 \times T_2) - (V_1 \times T_1)] \times 17 \times 100}{0,4 \times m} = \frac{[(10 \times T_2) - (V_1 \times T_1)] \times 4250}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de amônia (NH₃)

V₁ = volume da solução de hidróxido de sódio 0,5N utilizado, em mililitros

$$T_1 = N_1 \times fc_1$$

N₁ = normalidade da solução de hidróxido de sódio

fc₁ = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

$$T_2 = N_2 \times fc_2$$

N₂ = normalidade da solução de ácido sulfúrico

fc₂ = fator de correção da solução de ácido sulfúrico

m = massa da amostra em miligramas

b) Doseamento potenciométrico direto, utilizando eletrodo de vidro e eletrodo de referência de dicloreto de dimercúrio (calomelano).

$$C = \frac{V_2 \times T_2 \times 17 \times 100}{0,4 \times m} = \frac{V_2 \times T_2 \times 4250}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de NH_3

V_2 = volume da solução de ácido sulfúrico 0,5N utilizado, em mililitros

$T_2 = N_2 \times fc_2$

N_2 = normalidade da solução de ácido sulfúrico

fc_2 = fator de correção da solução de ácido sulfúrico

m = massa da amostra em miligramas

2.10.2. Método B

2.10.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento do teor de amônia livre. Aplica-se a produtos cosméticos que contenham amônia em suas formulações.

2.10.2.2. Princípio

O presente método baseia-se na reação de neutralização que ocorre entre um ácido forte e uma base fraca, utilizando vermelho de metila como indicador.

2.10.2.3. Descrição do Método

2.10.2.3.1. Procedimento

Pesar uma quantidade de amostra que contenha 0,25 g de amônia em um erlenmeyer de 250 ml, adicionar 100 ml de água destilada e três gotas de vermelho de metila como indicador. Titular com solução de ácido sulfúrico 1N até o aparecimento da coloração vermelha.



2.10.2.3.2. Cálculos

2.10.2.3.2.1. Cálculo Expresso em Amônia (NH₃)

$$C = \frac{V \times fc \times 1,703}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de amônia (NH₃)

V = volume de ácido sulfúrico 1N utilizado na titulação da amostra, em mililitros

fc = fator de correção do titulante

m = massa da amostra em gramas

2.10.2.3.2.2. Cálculo Expresso em Hidróxido de Amônio (NH₄OH)

$$C = \frac{V \times fc \times 3,505}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de hidróxido de amônio (NH₄OH)

V = volume de ácido sulfúrico 1N utilizado na titulação da amostra, em mililitros

fc = fator de correção do titulante

m = massa da amostra em gramas

2.11. Determinação do Teor de Hidróxido de Cálcio (Calcium Hydroxide)

2.11.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento de hidróxido de cálcio e aplica-se às amostras que contenham essa substância.

2.11.2. Princípio

O presente método baseia-se em reações de complexação do EDTA e do cálcio.

2.11.3. Descrição do Método

2.11.3.1. Procedimento

Pesar cerca de 1000 mg (1 g) de amostra em um erlenmeyer de 250 ml, adicionar 3 ml de ácido clorídrico 10% (p/v) e agitar com auxílio de um agitador magnético. Adicionar 100 ml de água e homogeneizar. Adicionar 15 ml de hidróxido de sódio 8% (p/v) e cerca de 10 mg de azul de hidroxinaftol e homogeneizar. Titular com EDTA sódico 0,05M até o ponto final azul.

2.11.3.2. Cálculo

$$C = \frac{V \times fc \times 3,7 \times 100}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de hidróxido de cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2$

V = volume do EDTA sódico 0,05M utilizado na titulação, em mililitros

fc = fator de correção do EDTA sódico 0,05M

m = massa da amostra em miligramas

2.12. Determinação do Teor de Hidróxido de Lítio (Lithium Hydroxide)

2.12.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento de hidróxido de lítio em produtos cosméticos, tais como alisantes.

2.12.2. Princípio

O método em questão baseia-se na reação de neutralização que ocorre entre um ácido forte e uma base forte, utilizando fenolftaleína como indicador.

2.12.3. Descrição do Método

2.12.3.1. Procedimento

Pesar uma quantidade de amostra que contenha aproximadamente 0,3 g de hidróxido de lítio em um béquer de 100 ml. Adicionar 50 ml de água destilada e agitar até a total dissolução. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml e completar



o volume com água destilada. Transferir 50 ml da solução amostra para um erlenmeyer de 250 ml. Adicionar 20 ml de cloreto de bário 1N e três gotas de fenolftaleína. Titular com solução de ácido clorídrico 0,1N padronizada, até o desaparecimento total da coloração rosa.

2.12.3.2. Cálculo

$$C = \frac{V \times f_c \times 2,395 \times 100}{m \times 0,2}$$

Onde: C = concentração (p/p) de hidróxido de lítio

V = volume de ácido clorídrico 0,1N gasto na titulação, em
mililitros

f_c = fator de correção do ácido clorídrico 0,1N

m = massa da amostra em miligramas

2.13. Identificação e Determinação do Teor de Hidróxido de Potássio e Hidróxido de Sódio (Potassium Hydroxide e Sodium Hydroxide)

2.13.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o procedimento que permite identificar hidróxidos de sódio ou de potássio livres em amostras que contenham uma dessas substâncias e dosear esses hidróxidos nos produtos para defrisagem dos cabelos e nos solventes das cutículas das unhas.

2.13.2. Princípio

Os hidróxidos de sódio e de potássio livres são definidos como sendo o volume de ácido padrão necessário para neutralizar o produto sob condições específicas, e o resultado é expresso como % p/p de hidróxido de sódio e de hidróxido de potássio livres.

A amostra é dissolvida ou dispersa em água e titulada com o ácido de referência. Registra-se

a variação do valor do pH ao mesmo tempo em que se acrescenta o ácido: para uma solução simples de hidróxidos de sódio ou de potássio, o fim da titulação corresponde a uma variação precisa do valor do pH registrado.

A curva de titulação normal pode ser modificada pela presença das seguintes substâncias:

- a) Amônia e outras bases orgânicas fracas, que apresentam, elas próprias, uma curva de titulação bastante plana. Nesse caso, a amônia é eliminada por evaporação sob pressão reduzida, à temperatura ambiente.
- b) Sais de ácidos fracos, que podem originar uma curva de titulação com vários pontos de inflexão. Nesse caso, só a primeira parte da curva, até o primeiro desses pontos de inflexão, corresponde à neutralização do íon hidroxila proveniente dos hidróxidos de sódio e de potássio livres. Preconiza-se outro procedimento de titulação no álcool, quando é indicado que existe uma interferência excessiva dos sais de ácidos inorgânicos fracos. Ainda que seja teoricamente possível encontrar outras bases fortes solúveis, tais como hidróxido de lítio ou hidróxido de amônio quaternário, que dão um pH elevado, a sua presença nesse tipo de produtos cosméticos é altamente improvável.

2.13.3. Descrição do Método - Identificação

2.13.3.1. Preparo de Soluções

Solução tampão alcalina de referência de pH 9,18 a 25°C: solução 0,05M de tetraborato de sódio.

2.13.3.2. Procedimento

Aferir o potenciômetro por meio da solução tampão de referência. Preparar uma solução ou dispersão a 10% do produto a analisar, em água, e filtrar. Determinar o pH. Se for igual ou superior a 12, é necessário efetuar um doseamento.

2.13.4. Descrição do Método – Doseamento



2.13.4.1. Procedimento

2.13.4.1.1. Titulação em Meio Aquoso

Pesar cerca de 0,5 a 1 g da amostra em um béquer de 150 ml. Na presença de amoníaco, adicionar algumas pérolas de vidro, colocar o béquer num dessecador a vácuo e proceder ao vácuo até que o cheiro de amoníaco desapareça (cerca de três horas). Dissolver ou dispersar o resíduo em 100 ml de água. Titular com solução de ácido clorídrico 0,1N, registrando a variação do pH.

- Cálculo

Determinar os pontos de inflexão da curva de titulação. Quando o primeiro ponto de inflexão ocorre a um pH inferior a 7, a amostra não contém hidróxido de sódio ou de potássio. Quando se formam dois ou mais pontos de inflexão na curva, só o primeiro é tomado em consideração. Anotar o volume da solução de titulação nesse primeiro ponto de inflexão.

$$C = 0,4 \times \frac{V}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de hidróxido de sódio ou de potássio

V = volume da solução de titulação, em mililitros

m = massa da amostra em miligramas

Caso a curva de titulação não apresente ponto de inflexão distinto, apesar da indicação da presença de uma quantidade significativa de hidróxidos de sódio e/ou potássio, convém proceder a um novo doseamento em isopropanol.

2.13.4.1.2. Titulação em Isopropanol

A solução 0,1N de ácido clorídrico no isopropanol é preparada imediatamente antes da utilização por diluição da solução aquosa de ácido clorídrico 1N, com isopropanol.

Pesar analiticamente 0,5 g a 1 g da amostra em um béquer de 150 ml. Na presença de amoníaco, adicionar algumas pérolas de vidro, colocar o béquer num dessecador a vácuo e proceder ao vácuo até que o cheiro de amoníaco desapareça (cerca de três horas). Dissolver ou dispersar o resíduo em 100 ml de isopropanol. Titular com solução de ácido clorídrico 0,1N no isopropanol, registrando a variação do pH aparente.

•Cálculo

Utilizar o mesmo cálculo do método anterior. O primeiro ponto de inflexão é visível a um pH em torno de 9.

2.14. Determinação do Teor de Hidróxido de Sódio (Sodium Hydroxide)

2.14.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Determinar o teor de hidróxido de sódio por volumetria de neutralização. Este método aplica-se a amostras de loções e cremes alisantes para cabelos que contenham hidróxido de sódio.

2.14.2. Princípio

O presente método baseia-se na reação de neutralização que ocorre entre um ácido forte e uma base forte, utilizando o alaranjado de metila e a fenolftaleína como indicadores.

2.14.3. Descrição do Método

2.14.3.1. Preparo da Amostra

Pesar analiticamente uma quantidade de amostra que contenha aproximadamente 1,5 g de hidróxido de sódio em um béquer de 250 ml e adicionar 100 ml de água destilada. Resfriar e transferir, quantitativamente, para um balão volumétrico de 250 ml. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

2.14.3.2. Procedimento

Transferir quantitativamente 25 ml da solução amostra preparada para um erlenmeyer de 250 ml. Adicionar 50 ml de água destilada e duas gotas de solução aquosa de alaranjado de metila.

Titular com solução de ácido clorídrico 0,1M até que a solução passe da coloração amarela para a laranja. Anotar o volume de ácido clorídrico 0,1M consumido (V_1).

Transferir quantitativamente 25 ml da solução amostra preparada para um erlenmeyer de 250 ml. Adicionar 25 ml de água destilada e duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína e titular com solução de ácido clorídrico 0,1M até que a coloração da solução passe de rosa para incolor. Anotar o volume de ácido clorídrico 0,1M consumido (V_2).

2.14.3.3. Cálculo

$$C = \frac{V_f \times f_c \times \text{mEq} \times 100}{m \times 25/250} = \frac{V_f \times f_c \times 0,4}{m \times 0,1}$$

Onde:

- C = concentração (m/m) de hidróxido de sódio
- V_f = volume final de ácido clorídrico 0,1M gasto na titulação, em mililitros
- mEq = miliequivalente em gramas do hidróxido de sódio (0,004 g)
- f_c = fator de correção da solução de ácido clorídrico 0,1M
- m = massa da amostra em gramas
- 25 = alíquota da amostra utilizada na titulação
- 250 = volume final da amostra no balão volumétrico

Nota: $V_f = V_1 - 2(V_1 - V_2)$, onde V_1 corresponde ao volume de ácido clorídrico 0,1M consumido na titulação com indicador alaranjado de metila e V_2 corresponde ao volume de ácido clorídrico 0,1M consumido na titulação com indicador fenolftaleína.

2.15. Determinação do Teor de Peróxido de Hidrogênio (Hydrogen Peroxide)

2.15.1. Método por Doseamento com Tiosulfato de Sódio

2.15.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento de peróxido de hidrogênio e aplica-se a amostras de cosméticos que contenham essa substância.

2.15.1.2. Princípio

O presente método baseia-se na reação de oxidação do iodeto de potássio pelo peróxido de hidrogênio, em que o iodeto passa a iodo molecular, que será posteriormente titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio.

2.15.1.3. Descrição do Método

2.15.1.3.1. Procedimento

Pesar analiticamente uma quantidade de amostra que contenha aproximadamente 0,6 g de peróxido de hidrogênio em um béquer de 100 ml. Adicionar 10 ml de água destilada e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml.

Transferir 10 ml da solução amostra para um frasco de iodo de 250 ml. Adicionar 100 ml de ácido sulfúrico 2N, 20 ml da solução saturada de iodeto de potássio e três gotas de molibdato de amônio. Titular o iodo formado com solução de tiosulfato de sódio 0,1N, adicionando algumas gotas da solução de amido pouco antes do ponto de viragem. Preparar um branco contendo todos os reagentes, exceto a amostra.



2.15.1.3.2. Cálculo

$$C = \frac{V \times 4,252 \times f_c}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de peróxido de hidrogênio

V = volume de tiosulfato de sódio 0,1N gasto, em
mililitros

f_c = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1N

m = massa da amostra em gramas

2.15.2. Método por Doseamento com Permanganato de Potássio

2.15.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento de peróxido de hidrogênio e aplica-se a amostras de cosméticos que contenham essa substância.

2.15.2.2. Princípio

O presente método baseia-se na reação de permanganometria, conforme a fórmula a seguir:



2.15.2.3. Descrição do Método

2.15.2.3.1. Procedimento

Pesar analiticamente uma quantidade de amostra que contenha aproximadamente 0,6 g de peróxido de hidrogênio em um béquer de 100 ml, adicionar 10 ml de água destilada e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 250 ml.

Transferir 5 ml da solução amostra para um frasco de iodo de 250 ml e adicionar 20 ml de ácido sulfúrico 2N. Titular com a solução de permanganato de potássio 0,1N, até que uma cor rosa-pálida persista por 15 segundos.



2.15.2.3.2. Cálculo

$$C = \frac{V \times f_c \times 1,701 \times 100}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de peróxido de hidrogênio

V = volume de permanganato de potássio 0,1N gasto na titulação, em mililitros

f_c = fator de correção da solução de permanganato de potássio 0,1N

m = massa da amostra em miligramas

2.16. Determinação do Teor de Tensoativos Aniônicos e Catiônicos

2.16.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento de tensoativos aniônicos ou catiônicos e aplica-se a amostras que apresentam um desses tensoativos em sua formulação.

2.16.2. Princípio

O método em questão baseia-se no fato de que uma espécie aniônica ou catiônica de alto peso molecular é capaz de reagir com um corante que também possua elevado peso molecular, originando um produto de associação iônica colorido, solúvel em solventes orgânicos e imiscível em água.

2.16.3. Descrição do Método

2.16.3.1. Preparo de Soluções

2.16.3.1.1. Solução Estoque do Indicador Misto

Pesar exatamente 0,25 g de azul de dissulfina (disulphine blue VN 150) em um béquer de 50 ml e 0,5 g de dimidium bromide em outro béquer de 50 ml; adicionar a cada béquer 25 ml de solução aquecida de metanol a 10%. Transferir as soluções para um balão volumétrico de 250 ml e completar o volume com solução de metanol a 10%.

2.16.3.1.2. Solução Indicadora Mista

Misturar, em um balão de 500 ml, 20 ml de solução estoque, 20 ml de ácido sulfúrico 2,4M ou 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, e completar o volume com água destilada.

2.16.3.1.3. Solução Padrão de Cloreto de Benzetônio 0,004M

Pesar com precisão 1,7924 g de cloreto de benzetônio e dissolver com água em um balão volumétrico de 1000 ml; acrescentar 0,4 ml de hidróxido de sódio a 50% e completar o volume com água destilada. Padronizar essa solução com lauril sulfato de sódio 0,004M.

2.16.3.1.4. Solução Padrão de Lauril Sulfato de Sódio 0,004M

Pesar exatamente o equivalente a 1,15 g de lauril sulfato de sódio PA em um béquer de 100 ml. Dissolver em água destilada, transferir quantitativamente para um balão de 1000 ml, completar com água destilada e homogeneizar.

Obs.: Se o lauril sulfato de sódio não apresentar 100% de pureza, corrigir a quantidade do pó a ser pesado para o preparo da solução padrão 0,004M, conforme o teor de pureza encontrado.



2.16.3.1.5. Padronização do Lauril Sulfato de Sódio

Pesar analiticamente $5 \pm 0,2$ g de lauril sulfato de sódio em um balão de fundo redondo de 250 ml com junta esmerilhada e adicionar 25 ml de ácido sulfúrico 1N, usando uma bureta de 50 ml; adaptar um condensador e manter em refluxo. Durante os primeiros cinco a dez minutos, a solução irá espumar. Quando cessar a espuma, ferver cuidadosamente durante duas horas. Parar o aquecimento e esfriar a solução.

Lavar o condensador com 30 ml de água destilada e remover o balão do condensador, adicionando algumas gotas de fenolftaleína. Titular com hidróxido de sódio 1N até o aparecimento do primeiro tom de rosa. Preparar um branco da mesma maneira descrita para a solução padrão de lauril sulfato de sódio.

2.16.3.1.6. Cálculo

$$C = \frac{28,84 \times (V_a - V_b) \times fc}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de tensoativos catiônicos ou aniônicos na amostra

V_a = volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação do lauril sulfato de sódio, em mililitros

V_b = volume de hidróxido de sódio utilizado na titulação do branco, em mililitros

fc = fator de correção do titulante

m = massa da amostra em gramas

2.16.3.2. Preparo de Amostras

2.16.3.2.1. Amostra de Produtos em Pó

Pesar aproximadamente 10 g do produto triturado e transferir para um erlenmeyer de 250 ml com rolha esmerilhada. Adicionar 20 ml de solução saturada de carbonato de potássio (duas vezes em volume a massa do produto) e 30 ml de isopropanol. Agitar com o auxílio de um agitador magnético por trinta minutos e filtrar com um funil de Büchner, lavando o resíduo com 10 ml de isopropanol. Transferir as duas fases para um funil de separação, recolher a fase alcoólica e extrair a fase aquosa com 10 ml de isopropanol, agitando por 1 minuto. Juntar os extratos alcoólicos e concentrar em banho-maria, sem secar completamente. Redissolver em água, transferir quantitativamente para um balão de 250 ml e completar o volume com água destilada.

2.16.3.2.2. Amostra de Produtos Líquidos

Caso o produto não possa ser analisado diretamente por motivo de interferência ou qualquer outro problema, proceder à extração, como descrito a seguir.

Pesar com precisão 20 g do líquido em um erlenmeyer de 250 ml com rolha esmerilhada e adicionar de 8 a 10 g de carbonato de potássio. Adicionar 30 ml de isopropanol e agitar com o auxílio de um agitador magnético por trinta minutos. Prosseguir como descrito para produtos em pó, a partir da filtração em Büchner.

Notas:

- 1) Se o produto apresentar caráter ácido, o mesmo deve ser neutralizado com solução de hidróxido de potássio antes da adição do carbonato de potássio.
- 2) Caso o produto contenha cloro, este deve ser inativado com adição em excesso de peróxido de hidrogênio ou uréia, que são facilmente eliminados por aquecimento.

2.16.3.2.3. Amostra de Sabonetes Sólidos

Pesar analiticamente 10 g da amostra previamente ralada. Transferir para um erlenmeyer de 250 ml com rolha esmerilhada e adicionar 10 ml de solução saturada de carbonato de potássio, 5 g de carbonato de potássio sólido e cerca de 30 ml de isopropanol. Agitar por trinta minutos e filtrar em funil de Büchner. Transferir o filtrado para um funil de separação, lavando antes o resíduo com 10 ml de isopropanol. Juntar os extratos alcoólicos e descartar a fase aquosa.

Evaporar o isopropanol até a secura em banho-maria e dissolver o resíduo em 60 ml de metanol. Adicionar 20 ml de água destilada para cada 30 ml de metanol e transferir para outro funil de separação de 250 ml. Lavar com duas porções de 30 ml de n-hexano e desprezar as mesmas.

Neutralizar a fase alcoólica com solução de hidróxido de sódio a 10%. Evaporar o metanol e redissolver o resíduo com água. Transferir a solução para um balão volumétrico de 250 ml e completar o volume com água.

2.16.3.3. Doseamento

Transferir uma quantidade de amostra que contenha aproximadamente 1 miliequivalente g de tensoativo aniônico ou catiônico para um balão volumétrico de 250 ml. Adicionar três gotas de solução de fenolftaleína e, se necessário, adicionar hidróxido de sódio 0,1N ou ácido sulfúrico

0,1N, até atingir a coloração rosa-pálida (ligeiramente alcalino). Completar o volume com água destilada.

Pipetar 15 ml dessa solução para uma proveta de 100 ml com rolha esmerilhada. Adicionar 10 ml de solução indicadora mista e 10 ml de clorofórmio. Titular com a solução apropriada: no caso de tensoativo catiônico, titular com solução de lauril sulfato de sódio, sendo o ponto de equivalência a cor cinza-azulada. Se o tensoativo for aniônico, titular com solução de cloreto de benzetônio, sendo o ponto de equivalência a cor cinza-azulada.



2.16.3.4. Cálculo

$$C = \frac{PM \times F \times V \times M \times f_c \times 0,1}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de tensoativos na amostra

PM = peso molecular do tensoativo

F = fator de diluição

V = volume do titulante gasto, em mililitros

M = molaridade do titulante

f_c = fator de correção do titulante

m = massa da amostra em gramas

2.17. Determinação do Teor de Uréia (Urea)

2.17.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento de uréia e aplica-se a amostras que contenham essa substância em suas formulações.

2.17.2. Princípio

O teor de uréia é determinado por volumetria.

2.17.3. Descrição do Método

2.17.3.1. Preparo de Soluções

2.17.3.1.1. Amostra de Produtos Líquidos

Diluir 5 ml da amostra para um balão volumétrico de 250 ml, com água. Se a essência separar, filtrar e transferir uma alíquota para análise.

2.17.3.1.2. Amostra de Produtos Cremosos (Emulsionados)

Pesar 2 a 3 g da amostra em um béquer de 250 ml. Adicionar 5 ml de ácido clorídrico (utilizar ácido nítrico no caso de determinação do teor de cloretos). Adicionar 50 ml de água e aquecer até liquefazer e separar. Esfriar até que os óleos solidifiquem e filtrar a fase aquosa para um balão volumétrico de 250 ml. Retornar o resíduo do filtro para o béquer inicial. Repetir a extração por duas vezes e lavar o resíduo e o papel de filtro com água. Esfriar os extratos à temperatura ambiente, diluir para 250 ml com água e homogeneizar.

2.17.3.1.3. Amostra de Produtos Sólidos

Pesar cerca de 2 a 3 g da amostra em um béquer de 250 ml e adicionar 5 ml de ácido clorídrico (utilizar ácido nítrico no caso de determinação do teor de cloretos). Adicionar 50 ml de água e aquecer até a ebulição. Esfriar e filtrar através de papel de filtro para um balão volumétrico de 250 ml. Se o filtrado estiver turvo, refiltrar por um papel de filtro quantitativo. Esfriar a amostra à temperatura ambiente, diluir para 250 ml com água e homogeneizar.

2.17.3.2. Procedimento

Pipetar uma alíquota da solução da amostra que contenha 50 a 100 mg de uréia e transferir para um frasco de fundo redondo. Acidificar com ácido clorídrico, adicionando 0,5 ml de excesso. Imergir o frasco em um banho-maria e deixar o

conteúdo evaporar até a secura. Adicionar 10 g de cloreto de magnésio hexaidratado e 1 ml de ácido clorídrico e conectar o frasco em um condensador de refluxo. Aquecer a mistura cuidadosamente até a dissolução e manter em refluxo por duas horas com aquecimento brando (retorno do condensado de nove a catorze gotas por minuto).

Aguardar o resfriamento da solução e adicionar água através do topo do condensador. Desconectar o frasco e, se necessário, aquecer para dissolver o sólido formado. Transferir a solução para um frasco de fundo chato de 1 litro, diluir para 400 ml com água e alcalinizar com uma solução de hidróxido de sódio a 10%. Destilar cerca de 275 a 300 ml e adicionar uma quantidade em excesso de ácido sulfúrico 0,1N, contendo algumas gotas de vermelho de metila.

Titular o excesso de ácido com hidróxido de sódio 0,1N e, se necessário, adicionar mais indicador. Padronizar o hidróxido de sódio 0,1N com ácido sulfúrico 0,1N, usando vermelho de metila como indicador.

Realizar uma prova em branco utilizando 10 g de cloreto de magnésio hexaidratado e 1 ml de ácido clorídrico e proceder como descrito acima. 1 ml de ácido sulfúrico corresponde a 3,003 mg de uréia.

2.17.3.3. Cálculo

$$C = \frac{(V_a - V_b) \times fc \times 3,333}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de uréia

V_a = volume de hidróxido de sódio 0,1M gasto na amostra, em mililitros

V_b = volume de hidróxido de sódio 0,1M gasto no branco, em mililitros

fc = fator de correção da solução de hidróxido de sódio 0,1M

m = massa da amostra em miligramas

3. ENSAIOS GERAIS

3.1. Determinação da Alcalinidade Livre e da Acidez Livre

3.1.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento de alcalinidade ou de acidez livre em sabonetes.

3.1.2. Princípio

A alcalinidade e a acidez são determinadas por reação de neutralização.

3.1.3. Descrição do Método

3.1.3.1. Determinação do pH

Preparar uma solução a 10%, pesando 2 g do sabonete e dissolvendo com 20 ml de água destilada. No caso de sabonetes sólidos, cortar ao meio e, com um ralador, raspar aparas do sabonete. O pH deve estar em torno de 10,4 (excetuando-se os casos de sabonetes líquidos neutros).

3.1.3.2. Alcalinidade Livre

Pesar 5 g da amostra em um béquer de vidro de 200 ml. À parte, neutralizar cerca de 150 a 200 ml de etanol com hidróxido de sódio 0,1N, usando duas gotas de fenolftaleína como indicador. Aquecer o etanol até o início da fervura. Iniciar a dissolução das 5 g de aparas de sabonete, com o auxílio, inicialmente, de 50 a 100 ml de etanol aquecido, mantendo o aquecimento. Filtrar a vácuo em funil de placa porosa contendo um papel de filtro sobre a placa. Lavar o béquer e o funil com etanol aquecido.

Se o filtrado possuir coloração rosa, transportá-lo para um erlenmeyer de 500 ml e titular com solução volumétrica de ácido clorídrico 0,1N até o descoramento da solução.

Fazer três determinações e usar o valor médio.

3.1.3.3. Cálculos

$$C = \frac{V \times fc \times 0,004 \times 100}{m}$$

Onde: C = teor (p/p) de alcalinidade livre (em hidróxido de sódio)

V = volume do titulante gasto na amostra, em mililitros

fc = fator de correção do titulante

m = massa da amostra em gramas

Se o filtrado estiver incolor, isto indica ausência de alcalinidade livre, podendo ser determinada a acidez livre em ácido oléico. Nesse caso, titular com solução volumétrica de hidróxido de sódio 0,1N até atingir a coloração rosa.

$$C = \frac{V \times fc \times 0,028245 \times 100}{m}$$

Onde: C = teor (p/p) de acidez livre (em ácido oléico)

V = volume do titulante gasto na amostra, em mililitros

fc = fator de correção do titulante

m = massa da amostra em gramas

Notas:

- 1) O ideal é que o sabonete contenha o mínimo possível de alcalinidade livre.
- 2) Os sabonetes infantis devem conter, no máximo, 0,5% de alcalinidade livre em hidróxido de sódio.

3. 2. Determinação do Teor de Ácidos Graxos

3.2.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve o doseamento de ácido graxos em sabonetes.

3.2.2. Princípio

O presente método baseia-se na extração dos ácidos graxos presentes na amostra, através de um solvente orgânico (éter de petróleo) e por diferencial de peso.

3.2.3. Descrição do Método

3.2.3.1. Procedimento

Pesar analiticamente 5 g da amostra em um béquer de 250 ml e adicionar 50 ml de água destilada e 50 ml de álcool etílico. Aquecer em banho-maria ou chapa de aquecimento até a completa dissolução da amostra. Transferir quantitativamente a solução para um funil de separação de 500 ml, lavando o béquer com porções de água destilada e álcool etílico, não permitindo que o volume ultrapasse um total de 160 ml.

Adicionar três gotas do indicador alaranjado de metila e neutralizar a solução com algumas gotas de ácido sulfúrico 1:4, adicionando um pequeno excesso. Lavar o béquer com 50 ml de éter de petróleo e transferir para um funil de separação de 500 ml contendo a solução. Agitar vigorosamente e deixar em repouso, a fim de obter a separação das duas fases. Recolher a fase aquosa no béquer inicial e a fase etérea em outro funil de separação de 500 ml.

Transferir a fase aquosa, novamente, para o funil de separação inicial e repetir a extração por mais cinco vezes, utilizando 50 ml de éter de petróleo. Lavar a fase etérea, contida no funil de separação, com água destilada, até a neutralização da água de lavagem, utilizando alaranjado de metila como indicador. Transferir a fase etérea neutralizada para um béquer previamente tarado. Evaporar a solução até a secura em banho-maria ou chapa de aquecimento e secar em estufa a 105°C, até atingir peso constante.



3.2.3.2. Cálculo

$$C = \frac{p \times 100}{m}$$

Onde: C = concentração (p/p) de ácido graxo total

p = massa do resíduo seco em gramas

m = massa da amostra em gramas

3.3. Determinação do Índice de Peróxidos

3.3.1. Objetivo e Campo de Aplicação

Este método descreve a determinação do índice de peróxidos em produtos que contêm óleos e gorduras.

3.3.2. Princípio

O índice de peróxidos é determinado por iodometria.

3.3.3. Descrição do Método

3.3.3.1. Procedimento

Pesar 5 g da amostra em um erlenmeyer de 250 ml, adicionar 30 ml da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2, em volume) e agitar até a dissolução da amostra. Adicionar 0,5 ml de solução saturada de iodeto de potássio e deixar em repouso, ao abrigo da luz, por 1 minuto. Acrescentar 30 ml de água e titular com solução de tiosulfato de sódio 0,1N ou 0,01N até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Adicionar

0,5 ml de solução de amido e continuar a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. Realizar um ensaio em branco.

Notas:

- 1) Se o volume gasto na titulação da amostra for menor que 0,5 ml, usando solução de tiosulfato de sódio 0,1N, repetir a determinação com solução 0,01N.
- 2) No caso do branco, o volume gasto não deve exceder a 0,1 ml da solução de tiosulfato de sódio 0,1N.

3.3.3.2. Cálculo

$$C = \frac{(V_a - V_b) \times fc \times N \times 100}{m}$$

Onde: C = concentração/índice de peróxido em 100 g da amostra

V_a = volume do titulante gasto na amostra, em mililitros

V_b = volume do titulante gasto no branco, em mililitros

fc = fator de correção do titulante

N = normalidade do titulante

m = massa da amostra em gramas

Dependendo da formulação, outros índices podem ser determinados, tais como índice de saponificação, de iodo, de hidroxila, de insaponificáveis e de ésteres.

4. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados dos ensaios serão considerados satisfatórios quando o valor obtido estiver dentro das especificações estabelecidas previamente pelo fabricante. Essas especificações devem atender aos limites permitidos pela legislação vigente.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mesmo que este Guia não contemple todas as metodologias necessárias aos ensaios de teores químicos, há a obrigatoriedade do cumprimento dos limites de substâncias estabelecidos por regulamentação específica: Listas de Substâncias de Uso Restrito, de Conservantes, de Filtros Ultravioleta e de Corantes, além dos Pareceres da Câmara Técnica de Cosméticos (Catec). Portanto, recomenda-se o controle adequado dos teores dessas substâncias utilizadas nos produtos acabados, para a comprovação da conformidade das informações junto às autoridades competentes.

Propostas de revisão ou inclusão de metodologias para as próximas atualizações poderão ser enviadas para a Gerência Geral de Cosméticos da Anvisa, por meio do endereço eletrônico ggc@anvisa.gov.br.



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANSELMI, C.; BORDIN, G.; CENTINI, M. et al. Analytical methods for cosmetics. Brussels: Colipa, 2004.

ARRABAL, A. K. Teoria e Prática da Pesquisa Científica. Blumenau: Diretiva, 2005. CD-ROM.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 11th ed. Washington, D.C.: AOAC, 1970.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 12th ed. Washington, D.C.: AOAC, 1975.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 13th ed. Washington, D.C.: AOAC, 1980.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 15th ed. Washington, D.C.: AOAC, 1990.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 17th ed. Washington, D.C.: AOAC, 2000.

CECCHI, H. M. Fundamentos Teóricos e Práticos em Análise de Alimentos. 2 ed. Campinas: Ed. Unicamp, 2003.

EUROPEAN COMMISSION. COSMETLEX: The rules governing cosmetic products in the European Union. v. 2: Methods of analysis. Luxembourg: Eur-Op, 2000.

FARMACOPÉIA Brasileira. 4. ed. São Paulo: Atheneu, 1988.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de soluções, reagentes e solventes. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

PORTUGAL. Portaria nº 467, de 30 de julho de 1998. Estabelece e define os métodos de análise necessários ao controle da composição dos produtos cosméticos e de higiene corporal e das respectivas matérias-primas.

PORTUGAL. Portaria nº 503, de 6 de julho de 1994. Estabelece e define os métodos de análise necessários ao controle da composição dos produtos cosméticos e de higiene corporal e das respectivas matérias-primas.

SCHAKEL, D. J.; KALSBECK, D.; BOER, K. Determination of sixteen UV filters in sun care formulations by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1049 (1-2): 127-130, Sept. 2004.

SENZEL, A. J. *Newburger's Manual of Cosmetic Analysis*. 2nd ed. Washington, D.C.: AOAC, 1977.

UNITED States Pharmacopeia - USP 29/The National Formulary - NF24. Rockville: The United States Pharmacopeial Convention, 2005.

