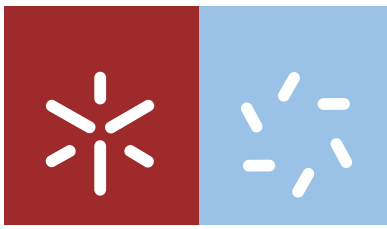




Universidade do Minho
Escola de Ciências

Filipa Elisabete da Silva Pais

**Desenvolvimento de novos produtos
na cosmética sólida**



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Filipa Elisabete da Silva Pais

**Desenvolvimento de novos produtos
na cosmética sólida**

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho realizado sob orientação da
Dra. Marta Dias
e da
Doutora Susana Costa

julho de 2019

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



**Atribuição
CC BY**

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Agradecimentos

Quero começar por agradecer cordialmente à Dra. Marta Dias e à Dra. Susana Costa por me terem concedido a possibilidade de realizar a presente dissertação na empresa *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.* Na verdade, só a boa vontade e gentileza destas pessoas permitiu que tal se pudesse concretizar. Por outro lado, saliente-se que foi para mim um orgulho imenso ter sido orientada por estas pessoas, tão competentes e por quem tanta estima tenho.

Aos meus colegas da *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.* e do mestrado, os quais estiveram presentes durante todo o trabalho, agradeço a confiança, o constante apoio e incentivo e os momentos divertidos que me proporcionaram.

A finalizar e como não poderia deixar de o fazer, gratifico os meus pais, o meu irmão e os restantes familiares pelo apoio incondicional e em todos os momentos. A sua força foi crucial para atingir todas as metas a que me propus. Por último e por tudo o que também representam para mim, deixo aqui um sincero obrigado a todos os meus amigos.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Título

Desenvolvimento de novos produtos na cosmética sólida

Resumo

A presente tese visa a apresentação do trabalho realizado na empresa *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.* Tal trabalho consistiu no desenvolvimento de novos produtos na área da cosmética sólida, já que a empresa em questão, produz e comercializa, até ao momento, sabonetes e champôs sólidos.

O processo de desenvolvimento de novos produtos de cosmética sólida, como champô, condicionador e hidratantes sólidos consistiu em várias etapas: formulação, ensaio em pequena escala (laboratório), teste de eficácia (na aplicabilidade), produção em grande escala (nas linhas de produção da fábrica) e, por fim, análise de estabilidade do produto. Nesta última etapa foram avaliados os parâmetros organoléticos, como cor, aspeto e odor e também, parâmetros físico-químicos, como teor de humidade e pH, tendo sido desenvolvidos alguns procedimentos laboratoriais e a respetiva validação de métodos. Para além da referida análise de estabilidade *standard* foram realizadas também, nos novos produtos, análises complementares por cromatografia líquida e gasosa (HPLC e GC).

À exceção do champô, todos os outros produtos desenvolvidos, condicionador sólido e hidratante sólido, ainda se encontram em análise. O champô revelou-se estável quando sujeitos aos testes acima mencionados, sendo que este já se encontra produzido e comercializado. Nas condições *standard* este produto apresentou valores que se encontram dentro das especificações definidas pela empresa. No que toca aos hidratantes sólidos, e após testes de estabilidade a diferentes temperaturas, não se verificaram alterações a 60°C e a 185°C, concluindo-se deste modo que são estáveis a estas temperaturas.

Palavras-chave: champô sólido, condicionador sólido, hidratante sólido, testes de estabilidade.

Title

Development of new solid cosmetic products

Abstract

The present thesis describes the work carried out at *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.*, on the development of new solid cosmetic products, as the referred company's core business is solid soaps.

During the development of new solid cosmetic products such as solid moisturizing, solid shampoo and solid conditioner some stages were taken into account: formulation, small scale test (laboratory), effectiveness (when applied on the skin), mass production (using automatic production lines) and stability analysis. In this last stage organoleptic (color, odour, and aspect) and physical-chemical (moisture percentage and pH) parameters are evaluated, according to specific laboratory methods. In addition to this standard analysis, complementary tests were performed involving HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) and GC (*Gas Chromatography*).

In fact, with the exception of the solid shampoo, all the other developed products (solid conditioner and solid moisturizing) are still under analysis. Solid shampoo is stable when submitted to the above tests and is already on the market. This product showed acceptable values inside the range for the *standard* characteristics defined by the company. As for the solid moisturizing, stability tests at different temperatures were carried out and no changes occurred at 60°C e 185°C, thus revealing that the product is stable at these temperatures.

Keywords: solid shampoo, solid conditioner, solid moisturizing, stability test

Índice

<i>Capítulo 1</i>	1
<i>Fundamentação teórica</i>	1
1. A empresa	2
2. Introdução.....	4
2.1. Processo de saponificação	4
2.2. Desenvolvimento de novos produtos	6
2.3. Enquadramento legal.....	6
2.4. Matérias-primas utilizadas em cosméticos.....	12
2.4.1. Barras <i>Syndet</i> versus Sabão	17
2.5. Produtos de aplicação cutânea	18
2.6. Produtos de aplicação nas fibras capilares (cabelo)	20
2.6.1. Champô sólido	21
2.6.2. Condicionador sólido	22
2.7. Formulação do produto	24
2.8. Processos de produção	31
2.8.1. Processo a frio (<i>cold process</i>).....	31
2.8.2. Processo a quente (<i>hot process</i>).....	34
<i>Capítulo 2</i>	36
<i>Materiais e métodos</i>	36
1. Controlo de Qualidade	37
1.1. Análises Organoléticas	38
1.2. Análises Físico-Químicas	39
1.2.1. Análise de perda de água.....	39
1.2.2. Análise do pH	41
1.2.3. Análises Complementares	44
i. Análises por HPLC-UV (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>).....	45
ii. Análises por GC (<i>Gas Chromatography</i>).....	47
<i>Capítulo 3</i>	48
<i>Validação de método</i>	48

1. Validação de método	49
1.1. Análises Físico-Químicas	49
1.1.1. pH.....	49
a) Linearidade.....	49
b) Repetibilidade	50
c) Incertezas	50
d) Veracidade	52
<i>Capítulo 4</i>	54
<i>Resultados e Discussão</i>	54
i. Validação de métodos.....	55
pH 55	
a) Linearidade.....	55
b) Repetibilidade	56
c) Veracidade.....	57
ii. Estabilidade acelerada	58
a) Champô sólido.....	58
Parâmetros organoléticos e físico-químicos do produto 1.....	59
Parâmetros Organoléticos e físico-químicos do produto 2	62
Parâmetros organoléticos e físico-químicos do produto 3.....	65
b) Condicionador sólido	68
iii. Análise de HPLC-UV.....	68
a) Champô Sólido	68
b) Condicionador sólido	72
c) Hidratante Sólido.....	74
iv. Análise por cromatografia gasosa.....	77
a) Champô Sólido	77
<i>Capítulo 5</i>	79
<i>Conclusões</i>	79
<i>Capítulo 6</i>	81
<i>Referências</i>	81

Abreviaturas, Siglas e Símbolos

ACN	acetonitrilo
BPF	Boas Práticas de Fabricação para Produtos Cosméticos
CAS	Chemical Abstracts Service
CE	Comunidade Europeia
CEE	Comunidade Económica Europeia
CV	Coefficiente de variação
COLIPA	Cosmetics Europe – The Personal Care Association
EN	Norma Europeia
FDA	Food and Drug Administration
FID	Ionização de chama
GC	Cromatografia gasosa (<i>do inglês: Gas Chromatography</i>)
GL	Graus de liberdade
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>do inglês: High Performance Liquid Chromatography</i>)
HR	Humidade relativa
IPAC	Instituto Português de Acreditação, I.P.
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
INFARMED, I.P.	Autoridade Nacional do Medicamento e Produtos de Saúde, I.P.
ISO	Organização Internacional de Normalização (<i>do inglês: International Standards Organization</i>)
KPa	Kilopascal
<i>m</i>	Declive da reta linear
MRC	Materiais de referência certificados
NCBI	Nacional Center for Biotechnology Information
O/W	Óleo/Água (<i>do inglês: Oil/Water</i>)
<i>R</i>	Fator de correlação
<i>r</i>	Limite de repetibilidade
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
RIVM	Instituto Nacional de Saúde Pública e Meio Ambiente da Holanda
S	Desvio padrão absoluto

S_a	Desvio da ordenada na origem
S_b	Desvio do declive
SED	Systemic Exposure Dose
SLS	lauriléter sulfato de sódio (do inglês: Sodium laureth sulfate)
t_r	Tempo de retenção
ufc	Unidades formadoras de colónias
μ	Média

Índice de Figuras

Figura 1 Reação geral de saponificação. ^{Adaptado de 2,3}	4
Figura 2 Etapas envolvidas na saponificação de triglicerídeos (R = cadeia carbonada, C ₁₀ a C ₁₈). ²	5
Figura 3 Estrutura base do sabão do ácido palmítico ⁴	6
Figura 4 Diagrama dos tipos de surfactantes e distribuição de cargas ³⁰	14
Figura 5 Fórmula geral dos surfactantes aniónicos (R ₁ = Cadeia apolar; R ₂ = Cadeia ou OH ou metal (p.e. sódio). ³⁵	15
Figura 6 Fórmula geral dos surfactantes catiónicos (R ₁₋₄ = Grupo Alquilo). ^{36, 19}	16
Figura 7 Fórmula geral dos surfactantes anfotéricos (R= Cadeia hidrofóbica). ³⁶	16
Figura 8 Fórmula geral dos surfactantes não iónicos (R= Cadeia apolar; R ₁ =Cadeia polar.) ³⁶	17
Figura 9 Folículo capilar ³⁹	18
Figura 10 Representação esquemática da pele. ³⁸	19
Figura 11 Deslocamento do pH na superfície da pele avaliado no antebraço durante 24h sem contato com água ou produtos cosméticos (número de voluntários = 330). ¹⁵	20
Figura 12 Produtos cosméticos e respetiva escala da pH ²¹	20
Figura 13 Estrutura hierárquica do cabelo ^{Adaptado de 22}	21
Figura 14 Misturador	32
Figura 15 Laminagem.....	32
Figura 16 Refinamento e Extrusão (Saída da massa em barra).....	33
Figura 17 Cunhagem	33
Figura 18 Reator (<i>Pot tipper</i>)	34
Figura 19 Eléctrodo combinado de vidro para a determinação do pH. ⁴⁸	41
Figura 20 Constituição do sistema de HPLC utilizado.....	46
Figura 21 Reta de calibração da diferença de potencial em função do pH.....	55
Figura 22 Perda de água do produto 1 exposto às 3 condições de análise num período de 90 dias.....	60
Figura 23 Variação do pH ao longo do período de controlo de estabilidade acelerada do produto 1.....	60

Figura 24 Aparência do champô (produto 1) ao final dos 90 dias (Temperatura ambiente, Temperatura= 40 °C e Temperatura = 5 °C, de cima para baixo).	61
Figura 25 Perda de humidade do produto 2 exposto às 3 condições de análise num período de 90 dias.....	63
Figura 26 Variação do pH ao longo do período de controlo de estabilidade acelerada do produto 2.....	63
Figura 27 Aparência do champô (produto 2) ao final dos 90 dias (Temperatura = 5°C Temperatura ambiente e Temperatura= 40°C, de cima para baixo).....	64
Figura 28 Perda de humidade do produto 3 exposto às 3 condições de análise num período de 90 dias.....	66
Figura 29 Variação do pH ao longo do período de controlo de estabilidade acelerada do produto 3.....	66
Figura 31 Aparência do champô (produto 3) após a produção e embalamento (dia da produção).	67
Figura 30 Aparência do champô (produto 3) ao final dos 90 dias (Temperatura ambiente, Temperatura= 40°C e Temperatura = 5°C, da esquerda para a direita).....	67
Figura 32 Cromatogramas HPLC-UV correspondentes à amostra de champô exposta a temperatura ambiente (esquerda), amostra exposta a 60°C (meio) e amostra exposta a 185°C (direita).	70
Figura 33 Cromatogramas HPLC-UV/Vis correspondentes à amostra de condicionador exposta a temperatura ambiente (esquerdo), amostra exposta a 60°C (meio) e amostra exposta a 185°C (direita).....	73
Figura 34 Cromatogramas HPLC-UV/Vis correspondentes à amostra de hidratante sólido exposta a temperatura ambiente (esquerda), amostra exposta a 60°C (meio) e amostra exposta a 185°C (direita).....	75
Figura 35 Representação dos cromatogramas GC-FID correspondentes à amostra exposta a temperatura ambiente (A), aquecida a 60°C (B) e amostra aquecida a 185°C (C).....	78

Índice de Tabelas

Tabela 1 Índice da informação encontrada nos Anexos que constam no Regulamento da Cosmética nº1223/2009.....	7
Tabela 2 Limites microbiológicos para produtos cosméticos ^{5,6}	8
Tabela 7 Exemplos de componentes encontrados nas formulações ³⁴	23
Tabela 3 Formulação do condicionador sólido.....	25
Tabela 4 Formulação do hidratante sólido.....	26
Tabela 5 Formulação do champô sólido (processo a frio).....	27
Tabela 6 Formulação do champô sólido (processo a quente).....	30
Tabela 8 Características do equipamento.....	40
Tabela 9 Características do equipamento ⁴⁹	42
Tabela 10 Características do equipamento e parâmetros da análise.....	46
Tabela 11 Características do equipamento.....	47
Tabela 12 Parâmetros da análise.....	47
Tabela 13 Valores da reta de calibração e respetivos desvio, declive e correlação calculados.....	56
Tabela 14 Valores determinados no ensaio de repetibilidade.....	57
Tabela 15 Parâmetros determinados para a repetibilidade.....	57
Tabela 16 Valores medidos de pH obtidos pelos laboratórios.....	57
Tabela 17 Valores da análise estatística para aceitar ou rejeitar a hipótese nula.....	58
Tabela 18 Controlo de qualidade do champô sólido produzido em teste piloto a <i>cold process no produto 1</i>	59
Tabela 19 Controlo de qualidade do champô sólido produzido em pequena escala a <i>hot process no produto 2</i>	62
Tabela 20 Controlo de qualidade do champô sólido produzido em grande escala a <i>cold process no produto 3</i>	65
Tabela 20 Parâmetros da análise da amostra de champô.....	69
Tabela 21 Parâmetros da análise da amostra do condicionador sólido.....	72
Tabela 22 Parâmetros da análise da amostra de hidratante sólido.....	74

Capítulo 1

Fundamentação teórica

1. A empresa

A empresa de cosméticos onde foi desenvolvido o projeto de mestrado, a *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.* foi fundada em março de 2003, na cidade de Esposende, com apenas com 4 colaboradores e 1 linha de produção, com o intuito de responder às necessidades do grupo francês *Groupe GM* e à sua rede de fornecedores, dedicando-se assim ao fabrico de sabonetes de baixa gramagem destinados à indústria hoteleira. Mais tarde, em 2008, adquiriu novos conhecimentos e novas linhas de fabrico, iniciando o fabrico de sabonetes para marcas de retalho.

Em dezembro de 2014 a empresa adquiriu a marca Real Saboaria e em janeiro de 2015 a marca Morgadio da Calçada.

Sendo esta uma empresa com foco e preocupações na qualidade, segurança e sustentabilidade, é detentora de algumas normas e certificações como:

- ISO 22716:2007 – ***Cosmetics - Good Manufacturing Practices (GMP)***, sendo esta uma norma internacional que especifica os requisitos para os sistemas de gestão de segurança de produtos cosméticos através da incorporação dos elementos de Boas Práticas de Fabrico e da avaliação de riscos em combinação com um sistema de gestão da qualidade abrangente;

- ISO 9001:2015 – **Sistema de Gestão da Qualidade – Requisitos** – que se trata de uma ferramenta de gestão que visa, essencialmente, uma melhoria de credibilidade e da imagem, melhoria da satisfação do cliente, integração dos processos, criação de uma cultura de melhoria contínua, envolvendo sempre os funcionários.

- ISO 14001:2012 – **Sistema de Gestão Ambiental – Requisitos** – que constitui uma ferramenta importante para as organizações que pretendem alcançar uma confiança acrescida por parte dos clientes, colaboradores, comunidade envolvente e sociedade, pela demonstração do compromisso voluntário com a melhoria contínua do seu desempenho ambiental;

- Certificação RSPO – ***Roundtable on Sustainable Palm Oil (RSPO) Standard*** – assegura a rastreabilidade do óleo de palma, garantindo que o mesmo é sustentável. Os principais benefícios da implementação do óleo de palma, garantindo que o mesmo é sustentável. Os principais benefícios da implementação e certificação de acordo com este referencial são:

I. Maior facilidade de entrada em mercados mais exigentes evidenciando aos consumidores finais, e outras partes interessadas, a sua preocupação com os impactos da sua atividade no ambiente e na sociedade;

II. Promoção do consumo mais sustentável;

III. Permite ao consumidor tomar decisões mais conscientes.

De salientar ainda, que a Groupe GM Cosmética Portugal S.A. atua através da exportação dos seus produtos, em países da Europa como França, Suíça, Suécia, Inglaterra e também Estados Unidos, Chile, Peru, Japão entre outros.

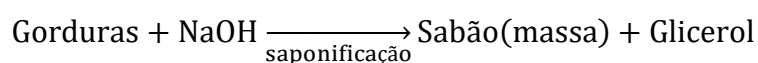
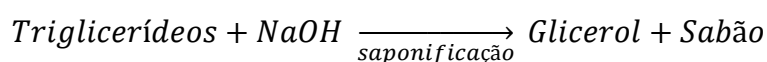
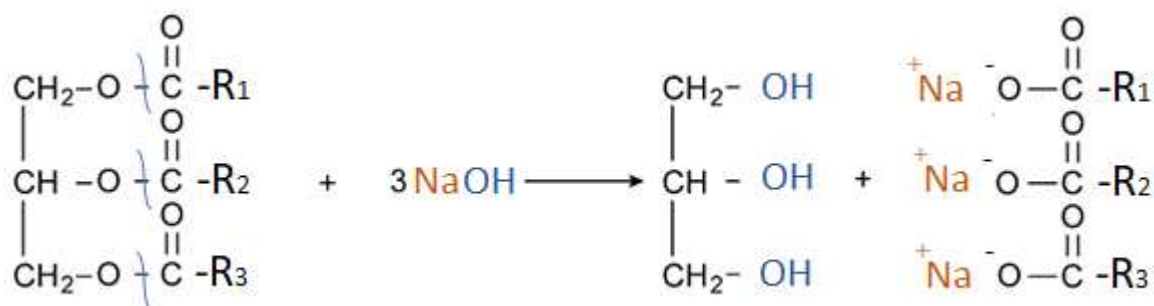
Em março de 2018 a empresa mudou-se para novas instalações em Neiva, Viana do Castelo.¹

2. Introdução

Atualmente a *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.* tem como principal objetivo, a produção de sabonetes sólidos. Como tal seguem-se alguns conceitos básicos da produção de sabonetes, como o da reação de saponificação, avançando depois para o desenvolvimento de novos produtos sólidos, como o condicionador sólido, champô sólido em dois processos, frio e quente, e o desenvolvimento de um hidratante sólido.

2.1. Processo de saponificação

O sabão é feito com gordura saponificada, através de uma reação química que ocorre entre óleos ou gorduras (animais ou vegetais) e uma base, normalmente o hidróxido de sódio ou potássio. O produto desta reação, chamada reação de saponificação, é uma massa sólida que, entre outras propriedades, tem um forte poder tensioativo. Deste modo, a reação de saponificação representa, na verdade, a hidrólise dos triglicerídeos (ácidos gordos) na presença de uma base forte, donde resulta a formação de um sal alcalino de ácidos gordos – sabão – e um subproduto da reação – glicerol (Figura 1).



Lípidos



base forte



Sal de ácido gordo

Figura 1 | Reação geral de saponificação. Adaptado de 2,3

O glicerol é um poliálcool de fórmula estrutural apresentada na Figura 1. É difícil encontrar o glicerol na sua forma “livre” nos organismos vivos, geralmente é encontrado como um triglicerídeo combinado com ácidos gordos como os ácidos oleico, palmítico e esteárico.

O glicerol pode ser removido ou mantido no sabão, podendo agir como humectante (absorvendo a humidade do ar e mantendo a humidade na pele) e como emoliente (tornando a pele mais macia, através da hidratação). A consistência do sabão obtido depende, sobretudo, do tipo de base utilizada. Neste sentido, utilizando o hidróxido de potássio (KOH) produzir-se-á um sabão mole, já o hidróxido de sódio (NaOH) originará um sabão mais duro.

O mecanismo de saponificação pode ser dividido em três etapas: 1. ataque nucleofílico pelo ião hidróxido no grupo carbonilo do triglicerídeo; 2. eliminação do glicerol como ião alcóxido; 3. desprotonação dos ácidos gordos resultantes (Figura 2).

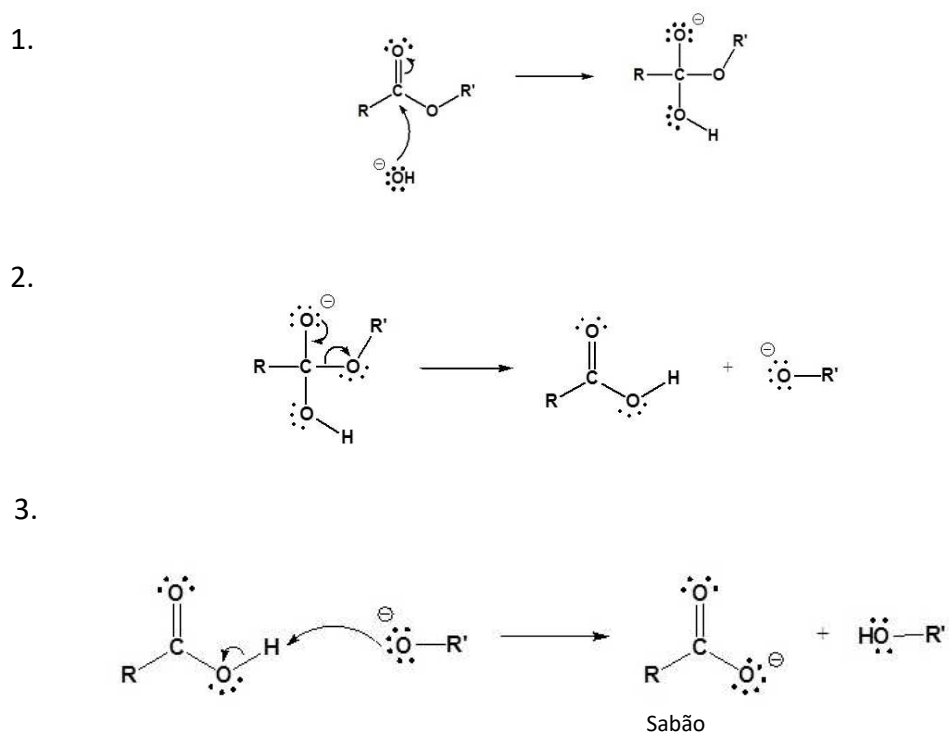


Figura 2 | Etapas envolvidas na saponificação de triglicerídeos (R = cadeia carbonada, C₁₀ a C₁₈).²

O sabão é constituído por uma cadeia carbonada apolar, capaz de interagir com a gordura/óleos, e uma parte polar capaz de interagir com a água, sendo esta a responsável pela

diminuição da tensão superficial da água, uma vez que o sabão é um elemento tensoativo que influencia a superfície de contato entre dois líquidos.⁴

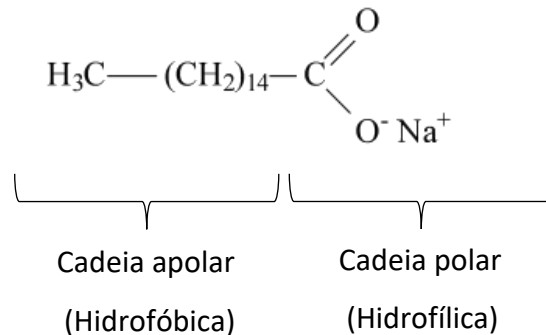


Figura 3 | Estrutura base do sabão do ácido palmítico ⁴

2.2. Desenvolvimento de novos produtos

Os desenvolvimentos no âmbito da presente dissertação são produtos direcionados para a cosmética sólida, que estão alinhados com a visão e estratégia da empresa. Assim, foram formulados produtos para duas aplicações distintas: hidratação de pele (hidratante sólido) e produtos de utilização capilar (champôs sólidos e um condicionador sólido). Para o efeito utilizaram-se os equipamentos já existentes na *Groupe GM Cosmética Portugal SA*.

2.3. Enquadramento legal

Antigamente os produtos cosméticos na União Europeia eram regulados por diretivas. Uma diretiva precisa de ser transposta para a legislação de cada Estado Membro. Ao transporem as diretivas, havia sempre interpretações divergentes por parte de alguns Estados Membros, incluindo Portugal.

Um regulamento é um ato legislativo vinculado, aplicável a todos os países da União Europeia. O regulamento é de aplicação direta. Não precisa de ser transposto para a legislação nacional, evitando-se assim as referidas interpretações divergentes.

Desta forma, a legislação da cosmética é composta por:

- Regulamento (CE) nº 1223/2009 de 30 de novembro, do Parlamento Europeu e do Conselho;

- Diretrizes

- Emendas

Nos anexos do Regulamento (CE) nº 1223/2009 de 30 de novembro é possível encontrar variada informação (Tabela 1):

Tabela 1| Índice da informação encontrada nos Anexos que constam no Regulamento da Cosmética nº1223/2009

ANEXOS	Informação
I	Relatório de Avaliação de Segurança do Produto Cosmético.
II	Lista de substâncias proibidas em cosmética (1328 substâncias proibidas).
III	Lista das substâncias admitidas em produtos cosméticos com restrições.
IV	Lista dos corantes autorizados nos produtos cosméticos.
V	Conservantes autorizados nos produtos alguns com restrições.
VI	Lista dos filtros para a radiações ultravioleta autorizadas.
VII	Símbolos a utilizar nas embalagens/ Recipientes.
VIII	Lista de métodos validados alternativamente à experimentação animal.
IX	Diretivas revogadas e as suas alternativas sucessivas. Lista dos prazos de transposição para o direito nacional e de aplicação.
X	Quadro de correspondência entre a primeira Diretiva publicada sobre produtos cosméticos (Diretiva 76/768/CEE) e o presente regulamento.

O artigo 11º do Regulamento (CE) nº 1223/2009 de 30 de novembro, do Parlamento Europeu e do Conselho, determina que cada produto cosmético colocado no mercado deve ter um ficheiro de informação, com os seguintes dados e informações:

- a) Identificação do produto.
- b) Relatório de avaliação de segurança.
- c) Método de fabrico acompanhado de uma declaração de conformidade com as boas práticas de fabrico referidas na Norma EN ISO 22716:2007.
- d) Alegações. Provas documentais dos efeitos alegados.

No parâmetro **b) Relatório de avaliação de segurança** devem constar as seguintes informações:

1. Composição qualitativa e quantitativa do produto cosmético, com o nome dos ingredientes em INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*), número CAS (*Chemical Abstracts Service*) e a sua função;
2. Características físico-químicas e estabilidade do produto cosmético
 - Características físico-químicas dos ingredientes, indicadas nas especificações das matérias-primas;
 - Características físico-químicas do produto cosmético
 - Estabilidade do produto cosmético
3. Qualidade microbiológica (Consultar a norma EN ISO 17516:2014) para saber os limites permitidos - Tabela 2.

Tabela 2| Limites microbiológicos para produtos cosméticos^{5,6}

Tipo de microrganismos	Produtos para crianças com menos de 3 anos, para aplicação na área dos olhos ou nas mucosas	Outros produtos cosméticos
Microrganismos aeróbios mesófilos ¹ totais – bactérias, bolores e leveduras	< 100 ufc por g ou ml.	< 1000 ufc por g ou ml.
<i>Escherichia coli</i>	Ausente	Ausente
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Ausente	Ausente
<i>Staphylococcus aureus</i>	Ausente	Ausente
<i>Candida albicans</i>	Ausente	Ausente

¹Aeróbios, que se reproduzem na presença do ar; Mesófilos, que se reproduzem à temperatura média de 37 °C.

4. Informações sobre o material de embalagem
 - O recipiente ou embalagem primária que está em contacto com o produto cosmético, à semelhança dos recipientes para uso alimentar, deve ser inerte,

isto é, não deve haver migração ou transferência das substâncias químicas que constituem o recipiente para o produto cosmético.

5. Utilização normal e razoavelmente previsível

- São exemplos de uma utilização fora do normal, mas razoavelmente previsível, a utilização de um champô como gel de banho ou a troca de uma loção tónica por uma loção capilar.

6. Exposição ao produto cosmético dependendo do local de aplicação e propósito (Descrita detalhadamente em *Cosmetics Fact Sheet*, do instituto holandês de saúde pública.⁷

7. Exposição às substâncias tendo em conta a informação do ponto 6.

- Uma vez que a absorção dérmica não é igual em todas as zonas do corpo. É mínima nas palmas das mãos, média no rosto e no couro cabeludo e máxima nas axilas. A absorção dérmica depende, entre outros fatores, do peso molecular dos ingredientes. A dose de exposição sistémica a um ingrediente cosmético (*Systemic Exposure Dose, SED*) é a quantidade desse ingrediente que se prevê que possa entrar na circulação sanguínea.

8. Perfil toxicológico das substâncias

9. Outras informações relevantes.⁵

A avaliação da segurança dos produtos cosméticos, tal como estabelecida na parte B do Anexo I do Regulamento (CE) nº 1223/2009 de 30 de Novembro, do Parlamento Europeu e do Conselho, deve ser efetuada por uma pessoa que possua um diploma ou outra prova formal de habilitações adquiridas com a conclusão de um curso universitário teórico e prático, em farmácia, toxicologia, medicina ou disciplina semelhante, ou de um curso reconhecido como equivalente por um Estado-Membro.

Relativamente à avaliação das matérias-primas, os fornecedores, constituem uma fonte de informação essencial, uma vez que todas as matérias-primas são acompanhadas de uma Ficha Técnica (em inglês: *Technical Data Sheet*), onde constam informações como a

identificação química (*INCI* e *CAS Number*), especificações técnicas (p.e. aparência, valor de acidez, entre outros), características típicas (p.e. odor, solubilidade, ponto de fusão), propriedades de aplicação e conselhos de armazenamento . No entanto, é possível encontrar-se literatura científica e complementar em bancos de dados, órgãos regulatórios e institucionais como:^{5,8}

- Bases de dados eletrónicas:
 - ❖ *PubMed* (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed>)
 - ❖ *ToxNet* (<https://www.toxnet.nlm.nih.gov/>)

- Publicações periódicas:
 - ❖ *Internacional Journal of Toxicology*
 - ❖ *Toxicology Research*

- Pareceres dos comités científicos:
 - ❖ *Scientific Committe on Consumer Safety (SCCS)*
 - ❖ *Cosmetic Ingredient Review (CIR)*
 - ❖ *International Agency for Research on Cancer (IARC)*
 - ❖ *Environmental Proteccion Agency (EPA)*
 - ❖ *Human & Environmental Risk Assessment (HERA)*
 - ❖ *National Toxicology Program (NTP)*

Desta forma, em cima são citadas fontes importantes de informação sobre as matérias-primas em formato de revisões, artigos, entre outros, onde consta a utilização comum da matéria prima, resultados de estudos toxicológicos (p.e. toxicidade oral por dose repetida, irritação ocular, irritação e sensibilidade), sendo possível aferir através desta análise novos pareceres sobre as concentrações recomendadas de utilização dependendo do produto que está a ser desenvolvido.

Um exemplo de uma publicação tendo como conteúdo especificidades cutâneas que são factos importantes, e a ter em consideração no processo de formulação de um novo produto cosmético é possível de ser consultada no NCBI (*Nacional Center for Biotechnology Information*).²⁷ Ainda, outros exemplos de utilização das fontes supracitadas são os artigos relativos às matérias-primas *Disodium Lauryl Sulfosuccinate*¹⁰; e do *Cocamidopropil*⁹.

Para além das fontes acima referidas também a associação COLIPA (*Cosmetics Europe – The Personal Care Association*) tem um impacto importante na legislação direcionada para cosméticos, sendo esta também responsável por publicações de normas importantes.

É importância salientar também a norma internacional ISO 22716:2007, constituída por diretrizes relacionadas com as *Boas Práticas de Fabricação para Produtos Cosméticos (BPF)*. Esta norma da *Organização Internacional de Padronização (ISO)*, apresenta uma abordagem abrangente para o sistema de gestão da qualidade da cadeia produtiva envolvida na fabricação, embalagens, testes, armazenamento e transporte de produtos cosméticos acabados.¹³

A supervisão do mercado dos produtos cosméticos é assegurada pelo INFARMED, I.P. que, enquanto autoridade competente, atua garantindo a fiscalização e vigilância do cumprimento dos requisitos legalmente exigidos para estes produtos.

Relacionado com os produtos químicos utilizados, o regulamento (CE) nº1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de dezembro de 2006, relativo ao Registo, Autorização e Restrições dos produtos químicos é vulgarmente designado por REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*). O REACH está em vigor desde 1 de junho de 2007 tendo como objetivo a melhoraria do quadro legislativo comunitário em matéria de substâncias químicas. O princípio básico deste regulamento, é que a indústria é responsável por garantir que as substâncias contidas nos produtos não afetam negativamente a saúde humana ou o ambiente, em condições normais e razoavelmente previsíveis de utilização. As substâncias utilizadas na formulação de produtos cosméticos são abrangidas pelo REACH.^{12,14,15}

2.4. Matérias-primas utilizadas em cosméticos

Os cosméticos são constituídos por substâncias que compõem as formulações ou misturas e podem ser formadas por uma gama de composições, com componentes de origem vegetal, animal ou mineral, podendo também ser natural ou sintética.

Usados para higienização, proteção e também para valorizar a aparência, as matérias-primas constituídas nos cosméticos normalmente não são perigosas para a saúde, com raras exceções, logo suas quantidades devem ser estritamente controladas.⁵

De acordo com suas propriedades são divididas em algumas classes principais, como:

❖ Humectantes

São considerados “hidratantes ativos”, pois “atraem” a água para a superfície da pele e previnem a perda hídrica. Entre os agentes humectantes, destacam-se: glicerina (*INCI: Glycerol*), pantenol (*INCI: panthenol*), o sorbitol (*INCI: sorbitol*), o propilenoglicol (*INCI: propylene glycol*) e a proteína de seda hidrolisada (*INCI: Hydrolyzed Silk Protein*).³⁰

❖ Emolientes

São substâncias que amaciam e suavizam a pele, dando flexibilidade e ainda agem formando uma espécie de camada protetora na pele, prevenindo contra a perda de água. Substâncias emolientes são óleos vegetais, ácidos gordos e lípidos não gordurosos, com consistência mais fluida, que espalham facilmente. Os emolientes são indicados no tratamento de peles ressecadas.³⁰ Alguns exemplos de emolientes utilizados em formulações cosméticas são: manteiga de carité (*INCI: Shea butter*), proteína de seda hidrolisada (*INCI: Hydrolyzed Silk Protein*), manteiga de abacate (*INCI: Avocado butter*), álcool cetearílico (*INCI: Cetearyl alcohol*) e óleo de amêndoas doces (*INCI: Sweet almond oil*).

❖ Emulsificantes

São substâncias anfifílicas, com uma parte polar hidrofílica e uma parte apolar hidrofóbica, cuja estrutura química contém funções hidrofílicas e funções hidrofóbicas. Esta estrutura química particular confere-lhes propriedades emulsificantes já que se situam na interface de duas fases imiscíveis, reduzindo a tensão superficial, permitindo que elas se misturem, formando a emulsão.⁴⁰ Alguns exemplos de emulsificantes são: lauril sulfosuccinato dissódico (*INCI: Disodium Lauryl Sulfosuccinate*), ácido esteárico (*INCI: Stearic Acid*), Óleo de

ricino hidrogenado (*INCI: Hydrogenated Castor Oil*), álcool cetílico (*INCI: Cetyl Alcohol*) e a glicerina (*INCI: Glycerin*).

❖ Enriquecimentos

Com o intuito de enriquecer a formulação cosmética, são adicionados diferentes enriquecimentos, com funções muito distintas. Dos enriquecimentos, destacam-se, os espessantes como p.e. álcool cetílico (*INCI: Cetyl Alcohol*) e a cera de sementes de girassol (*INCI: Helianthus Annuus Seed Cera*), antioxidantes como a vitamina E (*INCI: Tocopherol*), o extrato de Camomila (*INCI: Chamomilla Recutita Matricaria Flower Extract*) e o ácido cítrico (*INCI: Citric acid*) também este com a função de regulador da acidez, agentes quelantes que atuam complexando e inativando íons metálicos, como o cálcio, ferro, cobre e magnésio provenientes da água e/ou de outras matérias-primas da formulação, desta forma são evitados problemas de estabilidade como mudança de cor, cheiro e aparência. Alguns exemplos de agentes quelantes são, o tiosulfato de sódio (*INCI: Sodium Thiosulfate*), tiosulfato de sódio (*INCI: Pentasodium Pentetate*), etidronato de tetrassódio (*INCI: Tetrasodium Etidronate*).¹⁶

A fragrância é também um aditivo/enriquecimento, que pode influenciar significativamente o consumidor a comprar ou não o produto inicialmente ou a recomprá-lo. Confere ao produto cosmético um toque de elegância, além de um ar de distinção.

É importante ter em atenção aquando da escolha da fragrância que se o produto cosmético contiver surfactantes anfotéricos muitas vezes retém melhor a fragrância do que quando são utilizados os surfactantes aniônicos.³²

❖ Tensioativos

Os surfactantes, também designados tensioativos, são substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contacto entre dois líquidos.

Estes podem ser classificados como aniônicos, catiónicos ou anfotéricos ou não-iónicos.

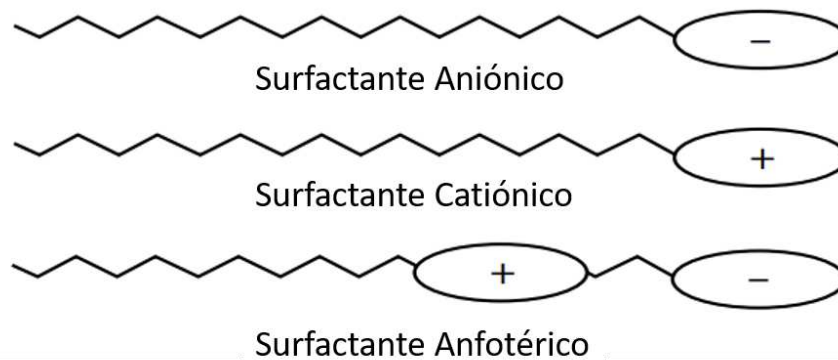


Figura 4 | Diagrama dos tipos de surfactantes e distribuição de cargas³³

Um agente de superfície ativo é definido como uma substância química que, mesmo em baixa concentração, é capaz de adsorver à superfície, reduzindo a energia da superfície livre na interface de qualquer sistema de duas fases, como gás-líquido, líquido-líquido ou líquido-sólido. Para conseguir isso, os surfactantes devem dissolver-se em cada uma das duas fases. Isto é conseguido pela presença de dois grupos distintos na sua estrutura molecular. Num sistema de óleo e água, um grupo será facilmente solúvel em água (hidrofílico); o outro será insolúvel em água (hidrofóbico), mas solúvel em óleo (lipofílico). O equilíbrio entre as características hidrofóbicas e hidrofílicas rege a aplicação do surfactante como detergente.³³

Existem quatro tipos principais de surfactantes, classificados pela natureza da sua parte hidrofílica: aniônicos, catiônicos, anfotéricos e não-iônicos. Os três primeiros são moléculas carregadas:

❖ Aniônicos:

Caracterizados por um grupo polar hidrofílico negativamente carregado. Estes são muito bons na remoção de sebo e sujidade, no entanto, eles são considerados produtos de limpeza fortes que quando utilizados em produtos de limpeza capilar, podem induzir um aumento das cargas elétricas negativas na superfície do cabelo, criando frisado e fricção.³⁴

Portanto, com a intuito de reduzir estes danos e ter um fator de limpeza moderado, são geralmente adicionados à formulação surfactantes secundários, como os surfactantes não-iônicos e anfotéricos. Alguns exemplos de surfactantes aniônicos são:

- Lauril sulfato de amónio

- Lauriléter sulfato de sódio
- Lauroil sarcosinato de sódio
- Sulfonato De Alfa Olefina De Sódio
- Lauril éter sulfato de amónio ³³

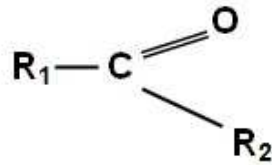


Figura 5| Fórmula geral dos surfactantes aniónicos (R_1 = cadeia apolar; R_2 = cadeia ou OH ou metal (p.e. sódio).³⁹

O sabão é o surfactante aniónico mais simples. Como a reação de saponificação é uma simples hidrólise de materiais naturais, o sabão é muitas vezes considerado uma substância “natural”. Todos os outros surfactantes, obtidos por muitas reações simples ou altamente sofisticadas, são considerados surfactantes sintéticos. Como no sabonete, a maioria dos surfactantes usados em barras de limpeza permeáveis são aniónicos.³³

❖ Catiónicos:

A grande maioria dos tensioativos catiónicos é constituída por grupos polares de amónio quaternário e aminas. As aminas só funcionam como tensioativo no seu estado protonado, não podendo por isso ser usadas a valores de pH elevados. Em contraste, os tensioativos de amónio quaternário não são sensíveis ao pH. As aplicações mais comuns dos tensioativos catiónicos estão relacionadas com a tendência destes tensioativos em adsorverem fortemente em superfícies carregadas negativamente, tais como metais, membranas celulares ou fibras. Como tal, estes compostos são tipicamente utilizados como agentes anti-corrosivos, dispersantes, agentes anti-estáticos e bactericidas, sendo estes surfactantes carregados positivamente e, portanto, precisam ser neutralizados por um ácido forte antes de poderem desenvolver as suas propriedades de limpeza⁵⁵



Figura 6 | Fórmula geral dos surfactantes catiónicos (R₁₋₄= grupo alquilo).^{39, 19}

❖ Anfotéricos:

São caracterizados pelo controle de carga através dos valores de pH da solução, ou seja, são surfactantes aniônicos ou catiónicos em soluções alcalinas ou ácidas, respetivamente. São considerados dermatologicamente compatíveis. Além disso, eles têm boas propriedades espumantes, detergentes (tensioativas). Por estas razões, eles são usados para reduzir a agressividade de surfactantes aniônicos. Dois tipos de compostos anfotéricos podem ser mencionados: iminodipropionato de alquilo e (amido) betaínas.

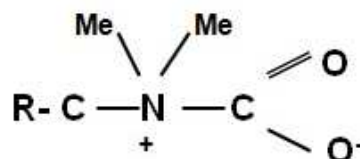


Figura 7 | Fórmula geral dos surfactantes anfotéricos (R= cadeia hidrofóbica).³⁹

❖ Não-iônicos:

Não exibem carga elétrica em soluções aquosas. São menos agressivos que outros surfactantes e, graças às suas propriedades eudérmicas (equilíbrio hídrico e lipídico cutânea), são amplamente utilizados como emulsificantes e solubilizantes em formulações cosméticas. Eles são frequentemente derivados de plantas, como glicosídeos, citratos, sulfosuccinatos e hidrolisados de proteínas. Álcoois, tendo cadeias longas, exibem algumas propriedades de surfactante. Entre estes, álcoois gordos, como, álcool cetílico, álcool estearílico, álcool cetoestearílico (consistindo predominantemente em álcoois cetílico e estearílico) e álcool oleico são muito importantes.^{33,34}

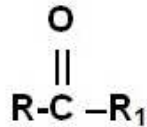


Figura 8 | Fórmula geral dos surfactantes não iônicos (R= cadeia apolar; R₁=cadeia polar.)³⁹

2.4.1. Barras *Syndet* versus Sabão

Tanto na formulação de sabonetes como na formulação de champôs sólidos, existem dois tipos de bases ou seja, as bases "*syndet*" e as bases de sabão.

Syndet é uma palavra derivada da combinação das palavras "**synthetic**" (em português: sintético) e "**detergent**" (em português: detergente). Tecnicamente, é um produto de limpeza feito pela combinação de diferentes detergentes sintéticos. Embora a palavra *syndet* possa ser novo para muitos consumidores, a primeira barra *syndet*, da marca Dove, foi introduzida em 1955 no mercado, no entanto, a partir da década de 80, com o desenvolvimento sustentável, os sintéticos utilizados já eram derivados de óleos vegetais e não de origem petroquímica, como foram os primeiros, incluindo a marca Dove. A palavra "*syndet bar*" soa melhor do que "*synthetic detergent*" e é mais atraente para os consumidores que tendem a fugir de cuidados sintéticos para a pele.

As barras "*Syndet*" não são catalogadas como sabão, porque a palavra sabão (em inglês: soap) na verdade tem uma definição legal fornecida pelo FDA (*Food and Drug Administration*).

Relativamente ao pH das barras *syndet* uma vez que são menos alcalinas que o sabão natural, não prejudicam o manto ácidonatural da pele.⁴²

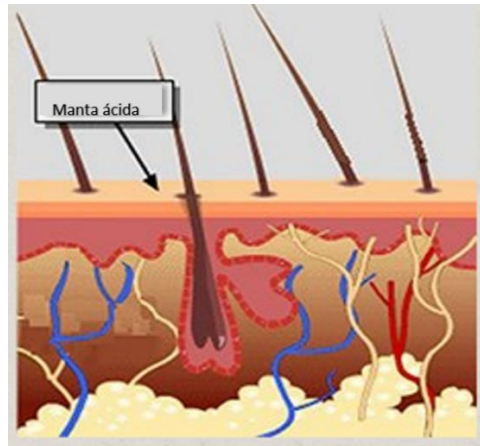


Figura 9 | Folículo capilar⁴²

Uma das principais preocupações com o uso de sabão é o seu valor de pH. Os verdadeiros sabonetes artesanais, feitos com ingredientes naturais, têm um pH que varia de 8 a 11, dependendo de como são feitos.

Os detergentes sintéticos podem ter um pH mais ácido do que os sabonetes naturais feitos à mão. Enquanto as barras *Syndet* podem ter um pH neutro ou levemente ácido, elas ainda são agentes de limpeza e são feitas com detergentes sintéticos que dissolvem a camada de gordura protetora natural em nossa pele enquanto limpam.

Os consumidores atualmente dão preferência aos sabonetes e champôs sólidos *syndets*, porque estes têm basicamente o mesmo efeito de limpeza que as formulações líquidas de champô e gel de banho, mas com a vantagem de não terem as embalagens de plástico. Outra vantagem, no caso dos sabonetes é que, como não são sabão, enxaguam com mais facilidade, o que é especialmente útil em águas duras.^{21,42}

2.5. Produtos de aplicação cutânea

A pele é o órgão de maior dimensão do organismo humano, representando cerca de 16% do peso corporal, com a função de proteger o corpo, pelo facto de se tratar de uma barreira dotada de resistência, semi-permeabilidade e plasticidade.

O envelhecimento da pele é um processo complexo e multifactorial do qual resultam alterações severas em termos estéticos e funcionais. Com o tempo, estas alterações levam ao declínio das funções biológicas da pele que deixa de ter capacidade para se adaptar às constantes agressões de que vai sendo alvo.

Em termos anatómicos, a pele é constituída fundamentalmente por dois tecidos justapostos que são a epiderme e a derme. Além destas, é comum verificar que alguns autores consideram a estratificação da pele em três camadas distintas pois incluem a hipoderme.²²

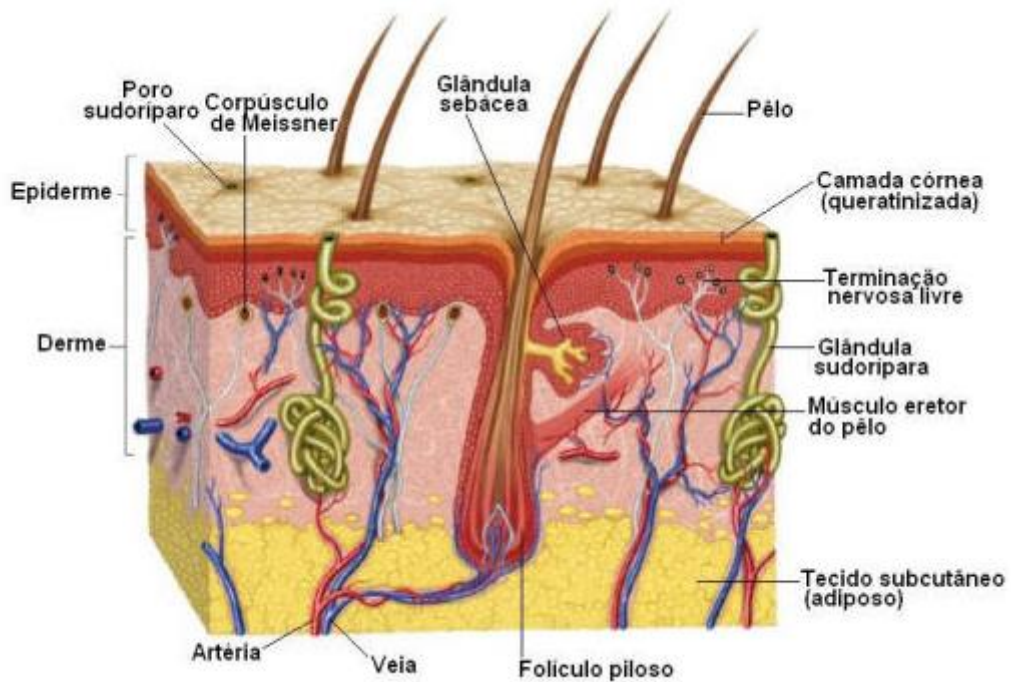


Figura 10| Representação esquemática da pele.⁴¹

Os produtos de hidratação de pele são formulados com matérias-primas com função emoliente / hidratante, agentes de consistência, espessantes, antioxidantes e fragrância.

Um dos parâmetros considerados importantes de avaliar no produto final, é o pH, sendo o pH mais favorável perto do pH da pele, para que esta não sofra processo de ressecamento, contrários ao esperado com a utilização de um hidratante. Desta forma, foi consultado um estudo de avaliação do pH da pele (Figura 10) onde se percebe que o valor estimado de pH natural da pele é cerca de 4,7. Este valor foi estimado através de um estudo com 330 amostras num período de 24h sem contacto de água e produtos cosméticos com a pele, de forma a ser possível estimar o pH natural da pele.

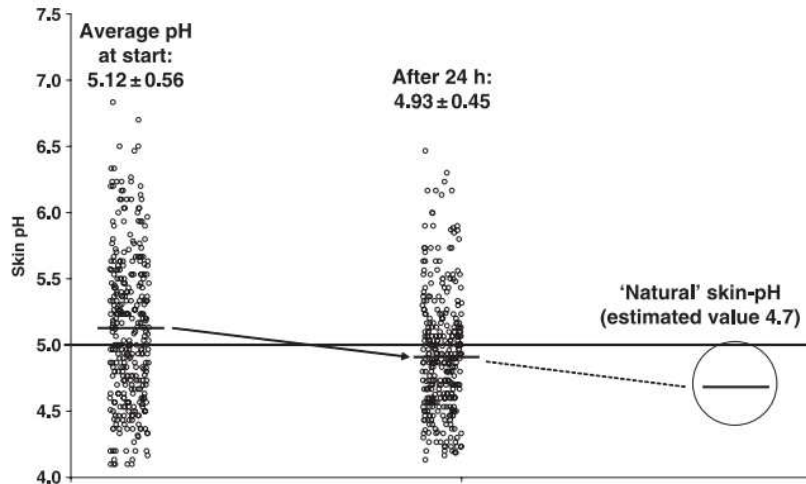


Figura 11 | Deslocamento do pH na superfície da pele avaliado no antebraço durante 24h sem contato com água ou produtos cosméticos (número de voluntários = 330).²⁷

É importante que haja um equilíbrio entre o pH natural da pele e o pH dos produtos cosméticos de utilização cutânea, desta forma é importante ter em consideração o pH de diferentes produtos cosméticos (Figura 12).

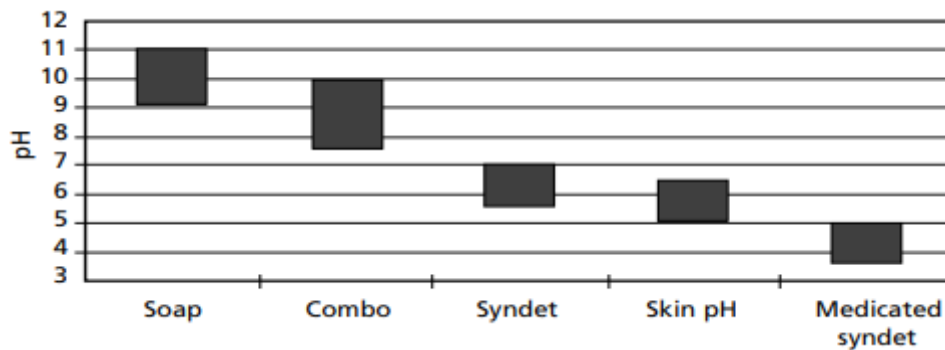


Figura 12 | Produtos cosméticos e respetiva escala da pH³³

2.6. Produtos de aplicação nas fibras capilares (cabelo)

O cabelo humano é um filamento queratinizado que cresce a partir de cavidades em forma de sacos chamados folículos. Cada folículo piloso está rodeado por células e glândulas que contribuem para a sua estrutura física. Na constituição do cabelo existe 85% de uma proteína insolúvel denominada de alfa-queratina com aproximadamente 8% de água associada. A queratina é composta por 19 aminoácidos destacando-se a cistina, serina, ácido glutâmico,reonina, glicina e arginina. Outros ingredientes principais são lípidos 3%, pigmento

2%, além de pequenas quantidades de outras substâncias. O cabelo humano é composto por cinco elementos, 45% de carbono, 28% de oxigênio, 15% de nitrogênio, 6,5% de hidrogênio e 5,2% de enxofre.

Uma fibra de cabelo é formada por três diferentes estruturas: medula (parte central), cutícula (parte externa), e córtex (localizado entre a medula e a cutícula).^{37,38}

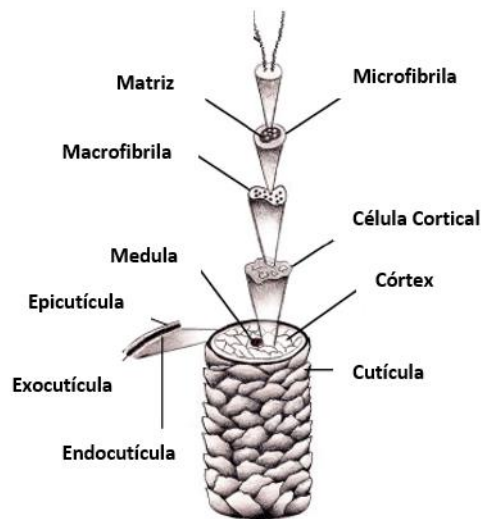


Figura 13 | Estrutura hierárquica do cabelo Adaptado de 34

2.6.1. Champô sólido

A demanda dos consumidores, relacionada a uma rápida limpeza capilar e do couro cabeludo, com benefícios adicionais para a macieza e o brilho dos cabelos, está a aumentar o interesse pelo desenvolvimento de novas formulações de champôs como, por exemplo, o sólido.²³ Os champôs sólidos apresentam algumas vantagens adicionais em relação aos tradicionais, consideram-se como principais vantagens neste novo produto, a diminuição da quantidade de produtos tóxicos utilizados, a economia e a sustentabilidade. Relacionado com este último parâmetro podemos considerar que, como existe menor quantidade de água utilizada tanto na sua formulação como na sua fabricação, torna este produto mais sustentável.¹⁴ Em particular, são fáceis de transportar e podem ser usados por um longo período de tempo, graças a uma maior estabilidade microbiológica comparativamente com as formulações líquidas. De facto, entre os ingredientes, a água está amplamente presente em champôs líquidos e, por essa razão, o uso de conservantes é necessário. Nos champôs sólidos,

em vez disso, pode diminuir-se ou mesmo eliminar a água da formulação, reduzindo também a quantidade de conservantes. Algumas indústrias cosméticas já fizeram isso, especialmente para preservar a água como recurso humano primário, no que diz respeito à ideia de sustentabilidade de uma nova era de produtos cosméticos.

. Entre as primeiras tentativas de formular um champô sólido, algumas patentes descrevem a formulação destes, sendo que os primeiros são baseados em Dodecil sulfato de sódio (SDS), como principal surfactante aniônico (de 70 a 90%), óleos vegetais, conservantes, corantes, agentes condicionantes, perfumes e aglutinantes (como fatores de consistência), enquanto as últimas formulações apresentadas são à base de bicarbonato de sódio e amido de milho.^{36,34}

2.6.2. Condicionador sólido

Os condicionadores capilares podem conter na sua formulação vários princípios ativos como:

- Emolientes com propriedades hidratantes temos como e.g. os silicones, os óleos minerais, vegetais e animais, as ceras vegetais (e.g. lanolina) e a manteiga carité. Todos estes ingredientes formam um filme sobre os fios de cabelo originando uma película protetora e oclusiva ao redor dos fios, diminuindo a perda de água pelos cabelos e, conseqüentemente, evitam a sua desidratação. Péptidos, aminoácidos, proteínas animais (p.e. queratina, elastina e a seda) ou vegetais como trigo, soja, deixam os fios de cabelo sedosos e com brilho intenso, promovendo a regeneração da estrutura interna dos fios, reduzindo o impacto das possíveis lesões externas aos fios (como o calor) deixando-os mais resistentes. Uma fibra hidratada terá boa característica de brilho, maleabilidade, redução de eletricidade estática e redução do atrito entre os cabelos.³⁷

Os condicionadores são formados por tensioativos, emolientes, emulsionantes, conservantes e na maioria das formulações por fragrância. Alguns exemplos de componentes utilizados comumente em condicionadores sólidos são apresentados na tabela seguinte.

Tabela 3 | Exemplos de componentes encontrados nas formulações³⁷

	INCI
Tensioativos	Sodium laurel sulfate
	Trideceth-12
	Behentrimonium chloride
	Cetrimonium chloride
	Behentrimonium methosulfate
Emolientes	Petrolatum
	Paraffinum liuidum
	Mineral oil
	Ethylhexyl stearate
	Lanolin
	2-oleamido-1,3-octadecanediol
	Cetearyl alcohol
	Candelilla wax
	Amodimethicone
	Cetyl Esters
	Cetearyl alcohol
	Cetyl alcohol
	Glycine soja oil
	Acetylated lanolin
	Lecithin
	Hydrogenated polysobutene
	Glyceryl linoleate
	Glyceril oleate
	Dimethiconol Cyclomethicone
	Isopropyl palmitate
Paraffinum liquidum	
Butyrospermum parkii butter (manteiga de carité)	
Trimethylsilylamodimethicone	
Componentes diferenciais / Aditivos	Hydrolyzed keratin

A queratina hidrolisada (em inglês: *Hydrolyzed keratin*) é uma molécula de baixo peso molecular, que para além das suas propriedades condicionantes é também considerada com a função emoliente, possuindo facilidade de penetração na cutícula dos cabelos proporcionando hidratação, nutrição e brilho, aumentando a resistência e força dos fios de cabelo.³⁷

2.7. Formulação do produto

Para a formulação destes novos produtos é importante ter em atenção a legislação suprarreferida, sendo importante ter em consideração vários fatores como características e propriedades das matérias-primas. Desta forma, é necessário ter conhecimento sobre:

- Mecanismos de degradação dos ingredientes;
- Possíveis incompatibilidades;
- Riscos envolvidos em cada etapa do processo de fabricação;
- Conhecimentos dos fatores realmente críticos a cada formulação.²⁸

Alguns destes parâmetros encontram-se descritos nas fichas técnicas de cada ingrediente.

Uma vez que as matérias-primas utilizados são fundamentais no desenvolvimento do produto, são apresentadas as matérias-primas de 4 amostras desenvolvidas: condicionador de cabelo, hidratante sólido, champô sólido – processo a frio e champô sólido – processo a quente (Tabela 4 a 7).

Tabela 4 | Formulação do condicionador sólido

INCI	Conteúdo ativo do produto (matéria-prima)	Nº CAS	Conteúdo na formulação do produto	Função
Behentrimonium Chloride (Docosyltrimethylammonium chloride)	50,00%	17301-53-0; 68607-24-9	7,50%	Acondicionador
Glyceryl Stearate	20,00%	123-94-4	3,00%	Emulsionante não iônico
Lauryl alcohol	14,00%	112-53-8	2,10%	Acondicionador
Cetearyl alcohol	12,00%	67762-27-0	1,80%	Acondicionador
Myristyl alcohol	4,00%	112-72-1	0,60%	Acondicionador
Cetearyl alcohol	100,00%	36653-82-4; 112-92-5	40,00%	Agente de consistência O/W, Emoliente
Butyrospermum Parkii (<i>Shea butter</i>)	100,00%	194043-92-0	35,00%	Emoliente
Hydrolyzed Silk Protein	100,00%	96690-41-4	2,00%	Propriedades Amaciantes/ Emoliente / Humectante /
Glycerin	100,00%	56-81-5	5,00%	Emulsionante
Fragrance	100,00%	--	1,00%	Fragrância
Tocopherol (<i>Vitamin E</i>)	100,00%	54-28-4	2,00%	Antioxidante

Tabela 5 | Formulação do hidratante sólido

INCI	Conteúdo ativo do produto (matéria-prima)	Nº CAS	Conteúdo na formulação do produto	Função
Butyrospermum Parkii (<i>Shea butter</i>)	45,50%	194043-92-0	45,50%	Emoliente
Persea Gratissima (<i>Avocado butter</i>)	12,00%	8024-32-6	12,00%	Emoliente
Cetearyl alcohol	20,00%	36653-82-4; 112-92-5	20,00%	Agente de consistência/ Emoliente
Prunus Amygdalus Dulcis (<i>Sweet Almond oil</i>)	10,00%	8007-69-0 90320-37-9	10,00%	Emoliente
<i>Helianthus Annuus Seed Cera</i> (Sunflower Seed Wax)	10,00%	36653-82-4	10,00%	Consistência/ Estabilizante da fase oleica/ Lubrificante
Tocopherol (<i>Vitamin E</i>)	1,70%	54-28-4	1,70%	Antioxidante
Fragrance	0,80%	-	0,80%	Fragrância

Tabela 6 | Formulação do champô sólido (processo a frio)

INCI	Conteúdo ativo do produto (matéria prima)	Nº CAS	Conteúdo na formulação do produto	Função
Disodium Lauryl Sulfosuccinate	32,00%	13192-12-6 19040-44-9 26838-05-1	31,04%	Agente de limpeza/ Emulsificante/ Agente de espuma/ Tensioativo/ Surfactante
Sodium Cocoyl Isethionate	27,00%	61789-32-0 58969-27-0	26,19%	Tensioativo/ Surfactante
Stearic Acid	15,50%	57-11-4	15,04%	Emulsionante / Estabilizante da emulsão / Surfactante
Maltodextrin	7,50%	9050-36-6	7,28%	Agente ligante / Absorvente / Estabilizante da emulsão / Condicionador de pele e cabelo
Water	7,00%	7732-18-5	6,79%	Solvente
Hydrogenated Castor Oil	2,50%	8001-78-3	2,43%	Emoliente/ Emulsificante/ Condicionador de pele/ Surfactante/ Controlador de Viscosidade
Cetyl Alcohol	2,00%	36653-82-4	1,94%	Emulsificante/ Emoliente/ Espessante

INCI	Conteúdo ativo do produto (matéria prima)	Nº CAS	Conteúdo na formulação do produto	Função
Sodium Stearate	3,00%	822-16-2	2,91%	Controlador de viscosidade / Surfactante / Emulsificante
Dicaprylyl Ether/ Decyl Glucoside/ Glyceryl Oleate	3,00%	629-82-3 54549-25-6 25496-72-4	2,91%	Emoliente/ Solvente, Estabilizador da emulsão, Emoliente / Emulsificante
Chamomilla Recutita Matricaria Flower Extract (Extrato de Camomila)	0,50%	84082-60-0	0,49%	Antioxidante Anti-inflamatório Agente Protetor
Fragrance	100,00%	-	1,00%	Fragrância
Tocopherol (Vitamin E)	100,00%	54-28-4	0,50%	Antioxidante
Water	100,00%	7732-18-5	1,00%	Solvente

Uma das particularidades do produto champô sólido desenvolvido no processo a frio é a utilização na sua formulação do tensoativo lauril sulfosuccinato dissódico (em inglês: *Disodium Lauryl Sulfosuccinate* em prol do tensoativo SLS, lauriléter sulfato de sódio (em inglês: *Sodium laureth sulfate*) envolvido em diversos estudos sobre a sua toxicidade e segurança de utilização em produtos cosméticos.¹⁷ Embora, existam estudo científicos que citam que este pode induzir irritação na pele¹⁷, tal efeito só ocorre em concentrações e tempos de exposição que em muito excedem a sua utilização como ingrediente cosmético em

produtos de higiene. Enxaguar após aplicação é suficiente para prevenir irritação. Desta forma, não é considerado um ingrediente tóxico em produtos cosméticos.²⁶

No entanto, o surfactante lauril sulfosuccinato dissódico¹⁸ (em inglês: *Disodium Lauryl Sulfosuccinate*) é caracterizado por fornecedores deste produto, como: “um agente de desengorduramento, emulsificante e agente de espuma. As moléculas são maiores e não podem penetrar na pele da mesma forma que outros surfactantes. É considerado muito suave na pele e é até adequado para tipos de pele mais sensíveis. É uma substância química comum encontrada em muitas fórmulas "mais verdes" ou mais naturais que é usada para substituir os sulfatos mais duros devido às suas propriedades não irritantes, mas eficazes.”

Tabela 7 | Formulação do champô sólido (processo a quente)

INCI	Conteúdo ativo do produto (matéria prima)	Nº CAS	Conteúdo na formulação do produto	Função
Water	17,50%	7732-18-5	17,24%	Solvente
Glycerin	17,50%	56-81-5	17,24%	Emulsionante
Propylene Glycol	17,50%	57-55-6	17,24%	Humectante, Solvente, Controlador de viscosidade
Sorbitol	14,70%	50-70-4	14,48%	Humectante
Sodium Laureth Sulfate	14,00%	3088-31-1	13,79%	Surfactante
Sodium Laurate	7,50%	68891-38-3	7,39%	Surfactante
Sodium Chloride	7,50%	629-25-4	7,39%	Controlador de viscosidade
Citric Acid	3,00%	7647-14-5	2,96%	Ajuste do pH
Sodium Thisosulfate	0,30%	77-92-9	0,30%	Agente quelante
Pentasodium Pentetate	0,30%	7772-98-7	0,30%	Agente quelante
Tetrasodium Etidronate	0,10%	140-01-2	0,10%	Agente quelante
Fragrance	0,10%	3794-83-0	0,10%	Fragrância
Panthenol	100,00%	7732-18-5	1,00%	Emoliente

Um dos ingredientes adicionados a esta formulação de champô sólido produzido a *hot process*, foi o pantenol (*INCI: Panthenol*), este possui características muito interessantes, uma vez que, é um álcool precursor da vitamina B5 (ácido pantoténico), é considerado um poderoso hidratante, com inúmeros benefícios para a saúde da pele, unhas e cabelo.

No cabelo, o pantenol penetra lentamente através da haste capilar, acumulando-se nos fios e chegando a atingir a raiz dos cabelos, onde se transforma em ácido pantoténico. Desta forma, os principais efeitos deste produto no cabelo são:

- Ajuda a hidratar o cabelo, possui poder regenerador;
- Fortalece a raiz e os fios;
- Protege contra danos externos;
- Reduz a formação de pontas duplas;
- Melhora sintomas de inflamação do couro cabeludo;
- Ajudar a desembaraçar o cabelo e dá mais volume aos cabelos;
- Aumenta o brilho dos cabelos;
- Melhora a textura dos fios, deixando-os mais saudáveis.²⁰

2.8. Processos de produção

Os sabonetes produzidos e comercializados pela empresa *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.* resultam de um dos processos abaixo mencionados (processo a frio e processo a quente) e descritos no subcapítulo seguinte.

2.8.1. Processo a frio (*cold process*)

A primeira etapa de produção de um sabonete em barra, na *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.*, envolve a preparação de uma massa base resultante do processo de saponificação, explicado anteriormente, conhecida comercialmente como *soap noodles*/ base de sabão.

Este processo inicia-se com a pesagem dos *noodles*/base de sabão e todas as restantes matérias-primas que serão adicionadas (corantes, fragrância, enriquecimentos, emolientes, entre outros). De seguida, procede-se à mistura de todas as matérias-primas, que pode demorar até 20 minutos, de forma a obter uma massa homogénea (Figura 14).



Figura 14 | Misturador

Posteriormente avança-se para um processo de laminação, onde, a massa é comprimida e novamente homogeneizada (Figura 15).



Figura 15 | Laminagem

O processo continua com mais etapas que permitem a compactação da massa, designada a extrusão. Após esta fase, a massa já sai transformada em barras de sabão (Figura 16).



Figura 16| Refinamento e Extrusão (Saída da massa em barra)

O processo termina com o corte e cunhagem das barras, em diferentes modelos/formatos e gramagens (Figura 17).



Figura 17| Cunhagem

Após a cunhagem dos produtos, segue-se finalmente, a etapa de embalagem. Existem na *Groupe GM Cosmética Portugal S.A* diferentes tipos de embalagem automático, como, em caixas de cartolina, filmes, plissados, embrulhos em papel e também, em alguns casos, embalagem manual. Desta forma, termina o processo de produção a frio em linha de produção.

2.8.2. Processo a quente (*hot process*)

O processo a quente não está ainda implementado na *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.*, porque se encontra ainda em fase de testes. Este processo inicia-se com uma etapa de derretimento das matérias-primas em simultâneo, num intervalo de temperatura entre 50°C a 70°C. Posteriormente, avança para um processo de mistura, realizado com um agitador encaixado no reator (*pot tipper*- Figura 18). Para finalizar, a massa em estado líquido é transferida para formas com as especificações definidas para o molde final do produto.

Em suma, as três etapas principais são apresentadas em seguida:

- 1) Aquecimento/ Derretimento das matérias-primas
- 2) Mistura
- 3) Moldagem



Figura 18 | Reator (*Pot tipper*)

Foram testados alguns produtos com este tipo de processo, tais como champô sólido, condicionador sólido e hidratante sólido.

1. Champô sólido

O champô testado continha base vegetal com alto teor de glicerina. A esta base sólida de champô, constituída também, por água, propilenoglicol, estearato de sódio, laurato de sódio, lauriléter sulfato de sódio, tiosulfato de sódio, foi adicionada a fragrância e o pantenol (precursor do ácido pantoténico, uma vitamina muito importante para a saúde da pele, unhas e cabelos).²⁰

2. Condicionador sólido

O condicionador sólido testado, consistiu na adição de várias matérias primas, tais como acondicionares, p.e. o cloreto de behentrimónio, o dodecanol, o álcool miristílico, agentes de consistência, p.e. álcool cetearílico também utilizado como emoliente, emolientes como p.e. a manteiga de carité, emulsionantes como p.e. a glicerina, e também, a fragrância e antioxidantes, como p.e. a vitamina E.

Este processo, atualmente não é, para a *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.*, considerado exequível. Existem vários condicionamentos que limitam este processo, nomeadamente, a duração, os moldes necessários, e de certa forma o embalamento. Desta feita, este processo será apenas considerado para situações muito pontuais.

Capítulo 2

Materiais e métodos

1. Controlo de Qualidade

Um dos parâmetros fundamentais para o controlo de qualidade é a avaliação da estabilidade de qualquer produto cosmético, para garantir a validade do produto. Como forma de avaliação da estabilidade do produto são avaliadas as características organoléticas (aspeto, cor, odor) e as características físico-químicas (pH, teor de humidade e perda de água).

O processo de avaliação da estabilidade acelerada tem como objetivo fornecer dados para prever a estabilidade do produto, tempo de vida útil e compatibilidade da formulação com o material de acondicionamento. Estes testes são realizados durante a fase de desenvolvimento do produto (Escala Laboratorial e Piloto de Fabricação), estendendo-se pelas primeiras produções.²⁸ O Controlo de Qualidade realizado aos produtos desenvolvidos e produzidos na empresa *Groupe GM Cosmética Portugal SA* é realizado em 4 condições diferentes de armazenamento, sendo estas:

- em frigorífico a 5°C;
- em câmara climática a 40°C ± 2/ 70% HR±2;
- à temperatura ambiente;
- sob exposição solar.

A exposição dos sabonetes a estas 4 condições decorre durante um período de 90 dias, onde os produtos são avaliados a cada 30 dias. Também é possível avaliar a compatibilidade da formulação com o material de acondicionamento, e.g. verificar se é possível alteração de alguma matéria-prima da formulação e/ou material de embalagem.

Na avaliação dos resultados consideram-se alterações significativas, as seguintes:

- Variação de 20% do valor do parâmetro obtido inicialmente de % de perda de água;
- Uma impureza ou produto de degradação fora da especificação;
- Resultados fora da especificação para aspeto, propriedades físicas (cor, separação de fases);
- pH fora de especificação, ou seja, variação de 10% do valor obtido inicialmente

^{28,29}

1.1. Análises Organoléticas

Nas análises organoléticas aos produtos cosméticos são avaliados pelos órgãos dos sentidos, os parâmetros: aspeto, a cor e o odor.

Para a realização destas análises existem, em laboratório, amostras padrão ou de referência guardadas em “condições ambientais controladas, para evitar modificações nas propriedades organoléticas”. Os padrões utilizados foram definidos pela empresa.

A amostra considerada padrão é a amostra acondicionada a temperatura ambiente, como tal, foi usada para comparação olfativa e visual com as amostras expostas a outras condições (temperaturas e fontes de radiação distintas).

❖ Aspeto

Esta análise é realizada visualmente, em macro escala. Observa-se se a amostra em estudo mantém as mesmas características da amostra de referência (padrão) ou se ocorreram alterações como por exemplo: separação de fases, fissuras, ressecamento, ou retenção de humidade à superfície, ou apresentação de impurezas. Esta análise é realizada no final da linha de produção por um técnico especializado e posteriormente no laboratório de controlo de qualidade da empresa.

❖ Cor

Para a análise de cor efetuada em laboratório é acondicionada uma amostra padrão em condições específicas (temperatura ambiente e isolado da exposição solar). A análise é efetuada visualmente sob condições de luz “branca” natural ou artificial.

❖ Odor

A comparação é realizada olfativamente, analisando se a amostra em estudo apresenta o mesmo odor da amostra de referência (padrão) quando ambas estão acondicionadas em embalagens de mesmo material. Esta análise é feita durante todo o processo de fabricação e, posteriormente, no laboratório de controlo de qualidade.

1.2. Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas avaliam as alterações na formulação que nem sempre são perceptíveis visualmente. Estas análises podem indicar problemas de estabilidade entre os ingredientes ou decorrentes do processo de fabricação. As análises físico-químicas usuais do controlo de qualidade dos produtos sólidos englobam a determinação do valor de pH e teor de humidade.

No desenvolvimento dos novos produtos, champô sólido, hidratante sólido e condicionador sólido, foi realizada também uma análise complementar por cromatografia (HPLC e GC) e uma análise microbiológica.

1.2.1. Análise de perda de água

A perda de água dos produtos sólidos é determinada pelo seu peso fresco, à saída da produção. Posteriormente, é colocada numa câmara climática a 40 °C com 70% HR. Em intervalos regulares de 30 dias fazem-se pesagens do produto. Ao fim de 90 dias regista-se o valor final. A perda de água é dada através do cálculo da Equação 1.

$$\text{Variação de água (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final (após secagem)}}{\text{massa inicial}}$$

Equação 1

Para determinar a humidade de um produto ou matéria-prima que não esteja incluído no procedimento de estabilidade, é utilizada a balança de humidade (Tabela 8).

❖ Materiais e Reagentes

- Balança de Humidade
- Pratos metálicos
- Almofariz e Pilão
- Ralador

Tabela 8 | Características do equipamento

Condições	
Marca do equipamento	VWR
Modelo	MB 160
Máximo da massa permitida	160 g
Input	230V – 50 Hz

❖ **Procedimento****a. Preparação da amostra**

- i. Ralar a amostra e triturar com o almofariz e pilão para homogeneizar (massa = aprox. $(5 \pm 0,01)$ g)

b. Medição

- i. Calibrar a balança (Colocar o círculo no centro)
- ii. Ligar o equipamento
- iii. Verificar se a balança está em: 0,00g
- iv. Colocar o prato e tarar.
- v. Escolher o programa: “Measure”, “PrG Time”, “Select Time”, “Select Temperature”, “ PrH YES”, “Wait”, “Ready”, Abrir a tampa da balança, Colocar a amostra homogeneamente, “Enter”, Anotar o valor de massa inicial, “Enter”.²³

❖ **Responsabilidades**

É da responsabilidade dos técnicos do Laboratório da Groupe GM Cosmética Portugal S.A. o seu cumprimento.

1.2.2. Análise do pH

A análise do pH em produtos cosméticos é fundamental, pois é importante conhecer o pH do produto tendo em consideração o pH ideal da região de aplicação.

Uma vez que o pH difere nas diferentes zonas corporais, ou seja, o pH da pele é diferente do pH do couro cabeludo e com o intuito de não ocorrerem danos para estas estruturas com pH diferente influenciadas pelo pH dos cosméticos utilizados, é importante ter conhecimento do pH da zona corporal onde será empregue o produto tal como ter conhecimento do pH do próprio produto. Estão entre os malefícios da utilização de produtos com pH diferente do da zona de aplicação o aumento do frizado nas fibras capilares ou/e o ressecamento da pele.

Para a análise de pH foi seguido o procedimento, orientado sobre a Norma Portuguesa EN1262:1999.

Para a determinação do pH utilizou-se um elétrico de vidro combinado, Figura 19.

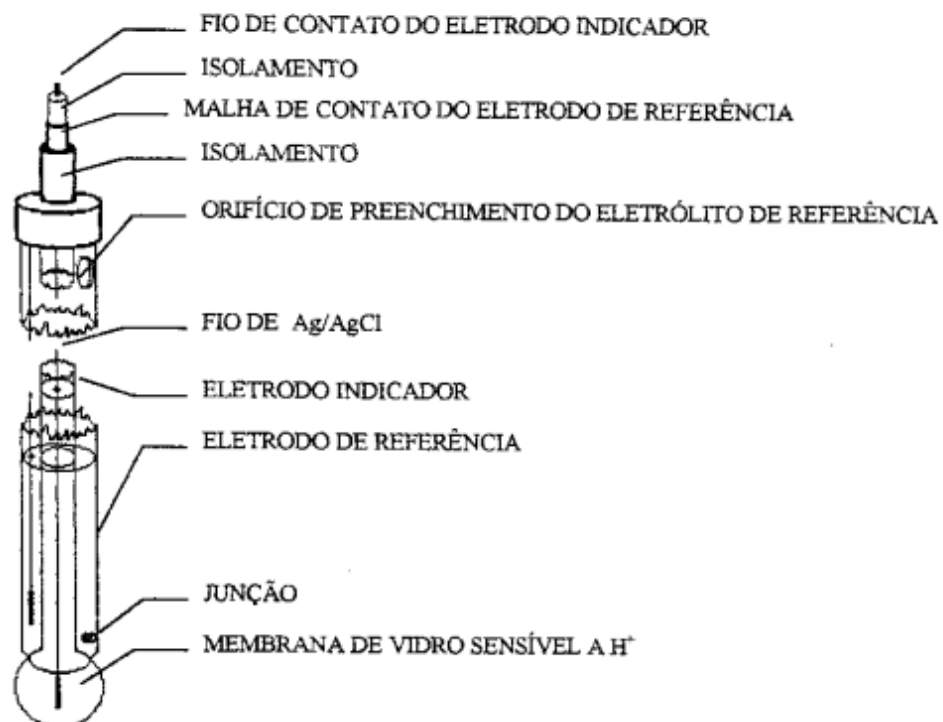


Figura 19 | Eléctrodo combinado de vidro para a determinação do pH.⁵⁰

❖ Calibração

O aparelho é calibrado de acordo com as soluções de calibração tampão de referência. Para que se conclua o ajuste é então, calibrado em dois ou mais pontos. Normalmente utilizam-se tampões de pH 7,0 e 4,0, para a medição de amostras ácida. Para a medição de soluções básicas, utilizam-se para a calibração as solução tampão de pH 7,0 e 10,0. Uma vez calibrado estará pronto a utilizar.

❖ Materiais e Reagentes

- Medidor de pH
- Água destilada
- Soluções-padrão para calibração
- Papel absorvente
- Amostra – sabonete

Tabela 9 | Características do equipamento⁴⁸

Condições	
Marca do medidor	827 pH Lab Metrohm
Marca do Eléctrodo	Primatrode Methrom
Eléctrodo de referência	Ag/AgCl/c(KCl) = 3 mol/L
Tipo de eléctrodo indicador	Eléctrodo combinado de vidro
pH range	0 - 14
Ponto zero do eléctrodo (mV)	± 15

❖ **Procedimento**

a. Preparação da amostra

i. Produtos solúveis em água (Solução de matéria ativa a 1% (m/m), em água)

1. Pesar ($1 \pm 0,01$) g de sabonete e colocar 100 mL de água destilada (quente se não se conseguir a dissolução completa).
2. Homogeneizar até à completa dissolução.

ii. Produtos pouco solúveis ou insolúveis em água (Solução de matéria ativa a 5% (m/m) de uma amostra numa mistura de etanol/água)

1. Pesar ($5 \pm 0,01$)g de sabonete e adicionar ($47,5 \pm 0,01$) g de etanol (96% v/v). Se necessário aquece-se até ao máximo de 50°C para facilitar a dissolução.
2. Adiciona-se ($47,5 \pm 0,01$)g de água destilada;
3. Homogeneizar até à completa dissolução e arrefecer até à temperatura ambiente.

❖ **Medição**

1. Retirar o eléctrodo da solução de KCl, lavá-lo bem com água destilada e enxugá-lo cuidadosamente com o papel macio;
2. Proceder à calibração do instrumento conforme o procedimento-padrão (procedimento do equipamento);
3. Imergir o eléctrodo na amostra de tal modo que o bolbo esteja, no mínimo, 1 polegada abaixo da superfície da solução. As paredes e o fundo do recipiente não deverão ser tocados;
4. Proceder a leitura e aguardar de 10-15 segundos para estabilização;
5. A leitura do valor é direta, sem unidade;
6. Lavar muito bem o eléctrodo e acondicioná-lo novamente no estojo plástico de segurança com a solução de KCl. ^{24,25}

A leitura do aparelho é feita em função da leitura da tensão (usualmente em milivolts) que o eletrodo gera quando submerso na amostra. A intensidade da tensão medida é convertida para uma escala de pH. O aparelho faz essa conversão, tendo como uma escala usual de 0 a 14 pH. As medições de pH são efetuadas à temperatura ambiente para não danificar o eletrodo. Não existe uma unidade para expressão de resultados.

❖ **Cálculos**

Leitura direta no visor do aparelho.

❖ **Responsabilidades**

É da responsabilidade dos técnicos do Laboratório da *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.* o seu cumprimento.

1.2.3. Análises Complementares

Com o intuito de avaliar possíveis alterações na composição química nos novos produtos (champô, condicionador hidratante sólido), amostras destes três produtos foram submetidas a análise de HPLC-UV e GC.

O procedimento adotado para os ensaios foi baseado num trabalho publicado recentemente.⁵⁴ Embora este artigo se baseasse na simulação das possíveis alterações físico-químicas do champô simulando a utilização de um secador e uma prancha de alisamento de cabelo, após a utilização de um champô, foi a fonte seguida para a preparação da amostra de champô, condicionador e hidratante sólido para a análise em HPLC-UV e GC.

As análises foram adaptadas aos equipamentos disponíveis no Departamento de Química da Universidade do Minho e, por essa razão, não realizadas exatamente com os mesmos equipamentos descritos no artigo⁵⁴.

i. Análises por HPLC-UV (*High Performance Liquid Chromatography*)

A cromatografia líquida de alta desempenho (*HPLC- High Performance Liquid Chromatography*) é uma técnica com a capacidade de separar e quantificar os compostos que estão presentes numa mistura.

A análise por HPLC foi realizada com um sistema acoplado de detecção UV/VIS, com uma coluna RP-18, ou seja, a cromatografia utilizada foi uma cromatografia de fase reversa, onde os compostos são separados por partição de moléculas entre a fase estacionária (coluna com sílica modificada, apolar) e a fase móvel polar.

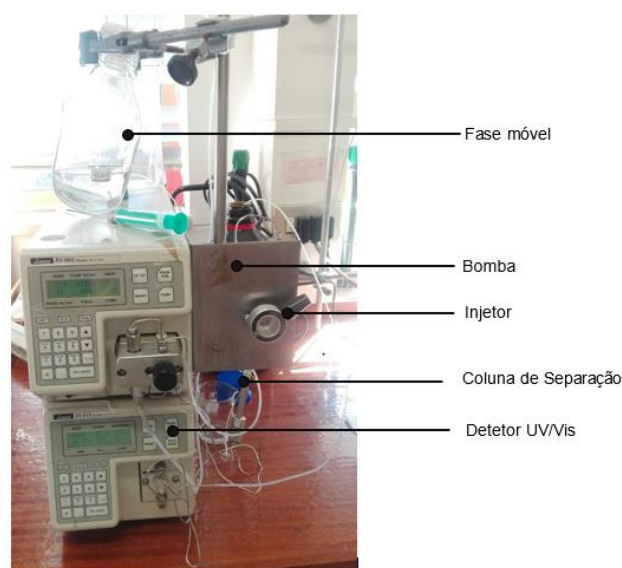
Ao tempo que uma determinada substância, juntamente com a fase móvel, demora a atravessar a coluna e a atingir o detetor, designamos por tempo de retenção (t_r). O cromatograma apresenta para além dos tempos de retenção do composto, também a área de cada pico, sendo esta proporcional à concentração do composto determinado.

❖ **Materiais e Reagentes**

- Goblé de vidro de 50 ml
- Balança analítica
- Pipeta graduada de 10 ml
- Forno de incubação
- Termómetro
- Placa de agitação
- Filtro PTFE
- Metanol

Tabela 10 | Características do equipamento e parâmetros da análise

Condições	
Marca do cromatógrafo	Jasco PU 980 HPLC Pump
Marca do registrador	Shimadzu C-R6A
Tipo de Coluna	RP-18
Fase estacionária	Sílica (Apolar)
Fase móvel (Eluente)	ACN/H ₂ O desionizada (1:1)
Fluxo	0,4 – 0,6 mL/min ± 0,1%
Detetor	UV-975 UV/VIS
Volume de Injeção	20 µL controlada com <i>Loop</i>
Seringa de injeção	50 µL

**Figura 20** | Constituição do sistema de HPLC utilizado.

❖ Procedimento

a. Preparação da amostra

- i. Pesar aproximadamente 1g ± 0,0001g
- ii. Colocar 3 amostras em cada condição (temperatura ambiente, 60 °C e 185 °C), durante 15 min.
- iii. Dissolver todas as amostras em 10 ml de metanol num goblé
- iv. Colocar todas as amostras em agitação até homogeneização⁵⁴

b. Medição

- i. Injetar a amostra no equipamento de cromatografia.

ii. Análises por GC (Gas Chromatography)

Para a análise dos compostos voláteis presentes na amostra de champô sólido foram realizadas análises pela técnica de cromatografia gasosa, com o objetivo de avaliar se haveria alguma alteração na amostra exposta à temperatura de 60 °C e à temperatura de 185 °C por comparação com a exposição à temperatura ambiente. As características do equipamento e os parâmetros utilizados na análise estão apresentados na Tabela 11 e Tabela 12.

Tabela 11 | Características do equipamento

Condições	
Marca do cromatógrafo gasoso	Chrompack CP 9001
Marca/Tipo de Coluna	Teknokroma /Empacotada
Fase estacionária	10% Carbowax 20M T=225°C
Fase móvel	Azoto à pressão de 100 kPa

Tabela 12 | Parâmetros da análise

Condições	
Detetor/ Temperatura do detetor	Ionização de chama (FID)/250°C
Temperatura do injetor	250°C
	Temperatura inicial= 50°C
Programa de temperatura do forno	Temperatura final = 220°C
	Tempo final= 3 minutos
	Velocidade do aquecimento=15°C/min.
Volume de Injeção	1 µL

Capítulo 3

Validação de método

1. Validação de método

A validação de um método analítico é o processo que atesta que o mesmo é adequado ao fim a que se destina. Desta forma, é importante, não só para os laboratórios ou instituições como para os clientes destes, na medida em que é fundamental saber selecionar o método que melhor se adapta a cada análise e assegure a validade dos resultados.^{44,45}

De forma a obter valores de confiança nos testes de estabilidade efetuados, foi necessário validar os métodos.

1.1. Análises Físico-Químicas

1.1.1. pH

No método analítico de medição de pH foram analisados os parâmetros da linearidade através da análise da curva de calibração, repetibilidade, as incertezas associadas ao método e realizaram-se testes de significância com o objetivo de comparar os valores obtidos no laboratório interno, *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.*, com os resultados obtidos num laboratório externo.

a) Linearidade

A linearidade reflete a capacidade de um método gerar resultados coerentes, sendo linearmente proporcionais à concentração do analito, construindo uma reta linear. A reta linear é traçada com um mínimo de 3 pontos. O fator de correlação (R) avalia o grau de linearidade entre os pontos experimentais e este deve encontrar-se próximo de 0,99 de forma a garantir um melhor ajuste dos resultados.⁴⁵

b) Repetibilidade

O estudo de repetibilidade consiste na aproximação entre resultados de medições sucessivas da mesma mensuranda, realizada nas mesmas condições de análise em curtos intervalos de tempo, isto é, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento e os mesmos reagentes.

Para se determinar a repetibilidade do método efetua-se uma série de medições do ensaio nas condições anteriormente descritas.⁴⁷ Para um nível de confiança de 95%, o limite de repetibilidade (r) é calculado segundo a Equação 2.

$$r = 2,8 \cdot \sqrt{S_{r_i}^2}$$

Equação 2

Onde, $S_{r_i}^2$ corresponde à variância associada aos resultados considerados.

Na prática aceitam-se os resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade se $|X_i - x_{i-1}| \leq r$. Também a partir dos dados obtidos é possível determinar o coeficiente de variação de repetibilidade (CV_r) pelo quociente entre o desvio padrão de repetibilidade e a média dos valores considerados de acordo com a Equação 3.⁴⁵

$$CV_r = \frac{S_{r_i}}{\bar{x}} \cdot 100$$

Equação 3

Geralmente, considera-se a repetibilidade aceitável sempre que o $CV_r \leq 10\%$ para este tipo de amostras.

c) Incertezas

Na prática, a incerteza associada a um resultado provem de várias fontes possíveis, tais como amostragem, interferência da matriz, condições ambientais, incertezas dos

equipamentos de massa e volumétricos, valores de referência, aproximações e suposições incorporadas ao método e ao procedimento de medição.

O cálculo de incertezas é definido como um parâmetro associado ao resultado de uma medição e caracteriza a dispersão dos valores que podem, com razoabilidade, ser atribuídos à mensuranda.

É importante determinar a incerteza para avaliar a confiança de um resultado, ter segurança nas decisões baseadas no seu uso, e comparar resultados de medidas.⁴⁵

Quando a grandeza é obtida através de réplicas da medição, como por exemplo nos métodos volumétricos, a grandeza deve ser apresentada juntamente com o intervalo de confiança tendo como base a Equação 4.

$$c = \bar{c} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

Equação 4

em que, t representa o parâmetro da distribuição estatística t de *Student*, para uma probabilidade de 95% e para um número de graus de liberdade igual a n-1, em que n representa o número de réplicas da medição e s é o desvio padrão.

O desvio padrão (s), indica uma medida de dispersão dos dados em torno da média amostral. Um baixo desvio padrão indica que os pontos dos dados tendem a estar próximos da média ou do valor esperado. Um alto desvio padrão indica que os pontos dos dados estão espalhados por uma ampla gama de valores. O desvio padrão amostral é a raiz quadrada da amostra, de modo a ser uma medida de dispersão que seja um número não negativo e que use a mesma unidade de medida dos dados fornecidos.^{45,46}

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}$$

Equação 5

Nas equações das retas, determinadas pelo método dos mínimos quadrados, considera-se que as incertezas em y são independentes de x. As incertezas associadas ao declive, b, e à

ordenada na origem, a , devem ser determinadas a partir do desvio padrão dos pontos à reta, do desvio padrão do declive (s_b) e do desvio padrão da ordenada na origem (S_a) atendendo às Equação 6, Equação 7 e Equação 8, respetivamente.

$$S_{y/x} \equiv \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}$$

Equação 6

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2}}$$

Equação 7

$$S_a = S_{y/x} \cdot \sqrt{\frac{\sum x^2}{n \times \sum (x - \bar{x})^2}}$$

Equação 8

A equação deve ser apresentada sob a forma da expressão Equação 9, em que t representa o parâmetro de distribuição estatística t de *Student*, para uma probabilidade de 95% para um número de graus de liberdade igual a $n-2$ em que n representa o número de padrões na reta de calibração.

$$y = (b \pm ts_b)x + (a \pm ts_a)$$

Equação 9

d) Veracidade

A veracidade expressa concordância entre o valor médio de um conjunto de resultados analíticos obtidos após a aplicação do método analítico e o valor de referência que é aceite como verdadeiro. A veracidade reúne dois componentes, erros aleatórios e sistemáticos e a esta componente sistemática designa-se de desvio (do inglês, bias). Assim, o desvio de um método analítico define-se como a diferença entre a melhor estimativa dos resultados obtidos após aplicação do método e o valor de referência considerado convencionalmente como verdadeiro e, geralmente, é determinada mediante a realização de ensaios com materiais de referência certificados (MRC), participação em ensaios interlaboratoriais ou através de amostras fortificadas.⁵¹

Uma das mais importantes propriedades de um método analítico é que este seja livre de erros sistemáticos.

Isso significa que o valor que se obtém com o método para a quantidade do analito deve ser o valor verdadeiro.

No entanto, mesmo que não hajam erro sistemáticos, os erros aleatórios tornam muito improvável que o valor medido seja exatamente igual ao valor padrão. Com a finalidade de decidir se a diferença entre as quantidades medidas e padrão pode ser explicada por erro aleatório, um teste estatístico conhecido como teste de significância pode ser aplicado. Como o próprio nome indica, essa abordagem testa se a diferença entre os dois resultados é significativa ou se pode ser explicada apenas por variações aleatórias. Testes de significância são amplamente utilizados na avaliação de resultados experimentais.

Existem vários testes que são particularmente úteis na química analítica. Um dos quais é testar se os valores de um novo método analítico podem ser considerados aceitáveis comparando-os com os valores obtidos usando um segundo método (talvez de referência). Neste caso, existem duas médias \bar{x}_1 e \bar{x}_2 .

Tendo como hipótese nula de que os dois métodos dão o mesmo resultado, ou seja, $H_0: \mu_1 = \mu_2$, é necessário testar se diferem significativamente de zero. Se as duas amostras tiverem desvios padrão ($s_{agrupado}$) que não sejam significativamente diferentes (Equação 10), para uma estimativa agrupada do desvio padrão pode ser calculada a partir dos dois desvios padrão individuais s_1 e s_2 (Equação 5) obtendo-se a variância agrupada $s_{agrupado}^2$ e posteriormente o desvio padrão agrupado $s_{agrupado}$ utilizado na Equação 11.⁴⁵

$$s_{agrupado}^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

Equação 10

Para decidir se a diferença entre duas médias da amostra é significativa, ou seja, para testar a hipótese nula, $H_0: \mu_1 = \mu_2$, é necessário calcular a estatística de teste t (Equação 11).

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

Equação 11

Capítulo 4

Resultados e Discussão

1. Resultados e Discussão

i. Validação de métodos

pH

O pH é um parâmetro característico de uma análise de controlo diário, aplicável à determinação do pH das matérias-primas e do produto final. A sua determinação é realizada através da utilização de um eletrodo de vidro combinado, tal como referido no procedimento supramencionado, obtendo-se os resultados em unidades de pH entre uma escala de valores de 0 a 14.

a) Linearidade

O eletrodo é calibrado diariamente com soluções padrão comerciais (pH 4,01; 7,01 e 10,01). O procedimento de calibração é realizado segundo o descrito no capítulo 2, sendo escolhidos as soluções padrão de acordo com a natureza ácida ou alcalina das soluções a analisar. Para verificar o estado de funcionamento do eletrodo foi traçada uma reta de calibração, obtida à temperatura de 20 °C, apresentada na Figura 21.

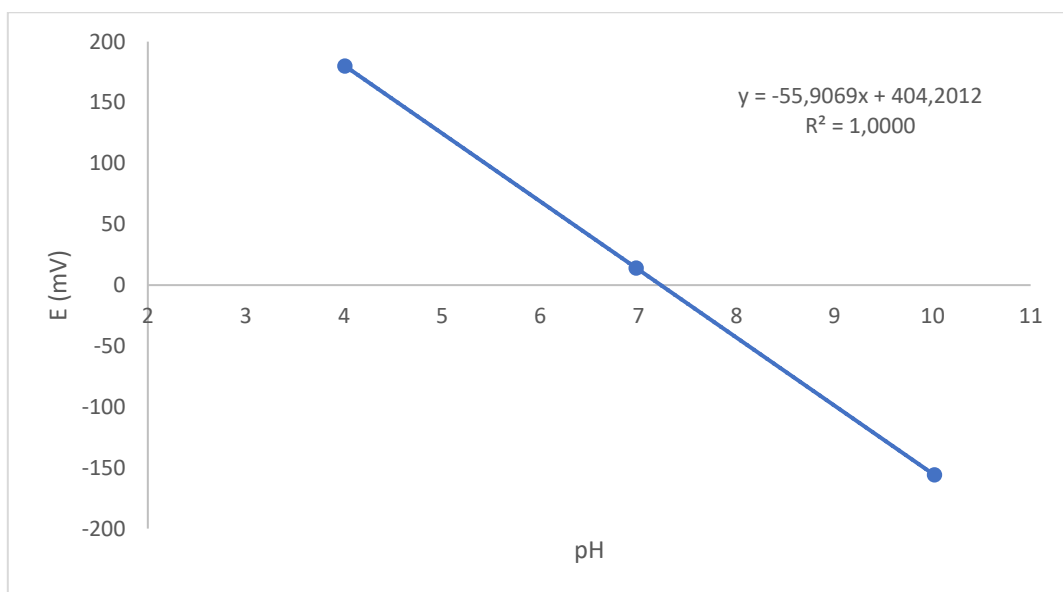


Figura 21 | Reta de calibração da diferença de potencial em função do pH

Desta forma, através das equações Equação 7 e Equação 8 calcularam-se as respetivas incertezas associadas ao declive e à ordenada na origem que são apresentadas em seguida sobre a forma de equação da reta de calibração, em que t representa o parâmetro de distribuição estatística t de *Student*, para uma probabilidade de 95% para um número de graus de liberdade igual a $n-2$ em que n representa o número de padrões na reta de calibração.

$$y = (-55,91 \pm 0,11)x + (404,20 \pm 0,78)$$

Os desvios da ordenada na origem e do declive são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 | Valores da reta de calibração e respetivos desvio, declive e correlação calculados

b (declive)	a (ordenada na origem)	sa	sb	t(n-2) 95%
-55,91	404,21	0,062	0,008	12,71

Desta forma conclui-se que a diferença de potencial varia linearmente com o pH e o declive apresenta um valor de $55,9 \pm 0,11$ mV, que é um valor próximo do valor esperado teoricamente (58,17 mV a uma temperatura de 20°C).⁴⁹

b) Repetibilidade

Um dos parâmetros para a avaliação da precisão do método foi a repetibilidade. Para tal, foram efetuadas 6 medições do pH sucessivas na mesma amostra (Tabela 14), nas mesmas condições de análise em curtos intervalos de tempo, isto é, no mesmo laboratório – *Groupe GM Cosmética Portugal S.A.*, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento e os mesmos reagentes tal como descrito no procedimento apresentado no capítulo 2 e determinou-se a média, desvio padrão (Equação 5), coeficiente de variação (CV) (Equação 3) o limite de repetibilidade (r) (Equação 2) e o intervalo de confiança (Equação 4).

Tabela 14 | Valores determinados no ensaio de repetibilidade

Ensaio	pH
1	10,55
2	10,47
3	10,37
4	10,43
5	10,47
6	10,50

Tabela 15 | Parâmetros determinados para a repetibilidade

Média	Desvio padrão (s)	Intervalo de Confiança	CV (%)	Limite de repetibilidade (r)
10,465	0,061	10,47 ± 0,064	0,59	0,17

Para um nível de confiança de 95%, o limite de repetibilidade (r) é calculado segundo a Equação 2, obtendo-se os valores apresentados na Tabela 15.

Na prática aceitam-se os resultados de duas determinações efetuadas em condições de repetibilidade se $|X_i - x_{i-1}| \leq r$, ou seja, a diferença absoluta entre duas réplicas independentes não deve ser aceite exceder o limite de repetibilidade.

Geralmente, considera-se a repetibilidade aceitável sempre que o $CVr \leq 10\%$ para este tipo de amostras.

c) Veracidade

Para a avaliação da veracidade considerou-se os resultados de análise fornecidos pelo laboratório externo para a mesma amostra, já que o laboratório não dispõe de materiais de referência (certificados ou não certificados), (Tabela 16).

Tabela 16 | Valores medidos de pH obtidos pelos laboratórios

<i>Groupe GM</i>	Laboratório externo
10,55	10,50

	10,47	10,50
	10,37	10,48
	10,43	10,49
	10,47	10,47
	10,50	10,59
Média (\bar{x})	10,465	10,505
Desvio padrão da amostra (s)	0,061	0,043
Variância (S^2)	0,004	0,002
n (número de réplicas)	6	6

Os valores obtidos através da análise das duas amostras são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 | Valores da análise estatística para aceitar ou rejeitar a hipótese nula

Variância agrupada (s^2)	Desvio padrão agrupado (s)	GL	$t_{(n_1+n_2-2)} 95\%$	t calculado
0,0028	0,053	10	2,23	-1,307

Uma vez que para 10 graus de liberdade, e 95% de confiança, o valor crítico da tabela t de distribuição bi-caudal é 2,23 ($P = 0,05$), ou seja, maior que o valor experimental, podemos concluir que a hipótese nula é aceita $H_0: \mu_1 = \mu_2$, por isso não existem diferenças significativas entre os valores obtidos nos dois laboratórios.

ii. Estabilidade acelerada

a) Champô sólido

O controlo de qualidade dos 3 produtos de champô sólido foi realizado através dos testes de estabilidade acelerada. Foram testados e concluídos 3 produtos de champô sólido:

Produto 1: Amostra piloto em laboratório, testada sem embalagem final, produzido em *Cold Process*.

Produto 2: Amostra em grande escala, testada sem a embalagem final, produzido em *Hot Process*.

Produto 3: Amostra em grande escala, testada com a embalagem final, produzido em *Cold process*.

Parâmetros organoléticos e físico-químicos do produto 1

Tabela 18 | Controle de qualidade do champô sólido produzido em teste piloto a *cold process* no produto 1

Parâmetros		Métodos	Especificações	T ₀ (dias)	T ₃₀ (dias)			T ₆₀ (dias)			T ₉₀ (dias)		
				T _{amb}	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C
Aspectos Organoléticos	Aparência	Visual	Sólido	Conforme	Seco	Seco	Húmido	Seco	Seco	Húmido	Conforme	Conforme	Inchado
	Cor	Visual	Branco	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Ligeiramente alterado	Alterado	Conforme	Conforme	Muito amarelado
	Odor	Visual	Padrão (t _{amb})	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Diminuiu	Conforme	Alterado	Conforme	Diminuição considerável	Alterado
pH		pH meter	± 10% do valor inicial	6,99	6,70	6,74	6,81	7,20	7,31	7,61	7,70	6,92	7,14
Perda de água (%)		40°C±2°C	Variação ≤ 20% do valor inicial	-	-	-	-5,05%	-	-	-2,93%	-	-	-1,97%
		5°C±2°C			-	-1,18%	-	-	-1,49%	-	-	-1,44%	-
		T _{amb} (Temperatura ambiente)			0,20%	-	-	0,15%	-	-	0,20%	-	-

Os resultados obtidos na análise da % de perda de água realizado com 3 réplicas em cada condição, são expressos na Figura 22.

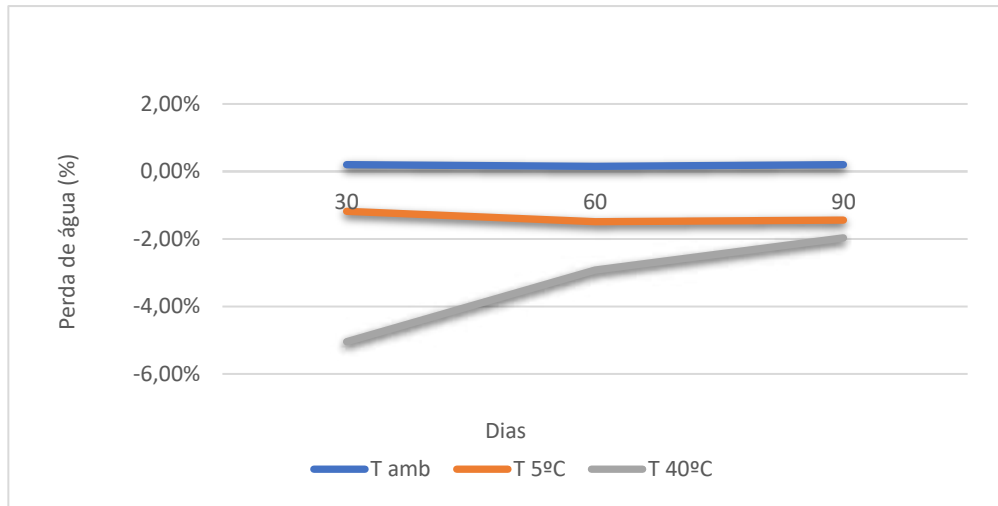


Figura 22 | Perda de água do produto 1 exposto às 3 condições de análise num período de 90 dias.

Verifica-se que as maiores variações de perda de água ao longo de 90 dias em análise, ocorrem na condição de exposição mais extrema, 40 °C e 70% HR. No entanto, mesmo sendo esta a maior variação, não excede os limites estabelecidos pela empresa de variações até 20% do valor inicial.

A determinação do pH foi efetuada sobre a amostra, no momento após a sua preparação, ao final de 30, 60 e também 90 dias. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 23 .

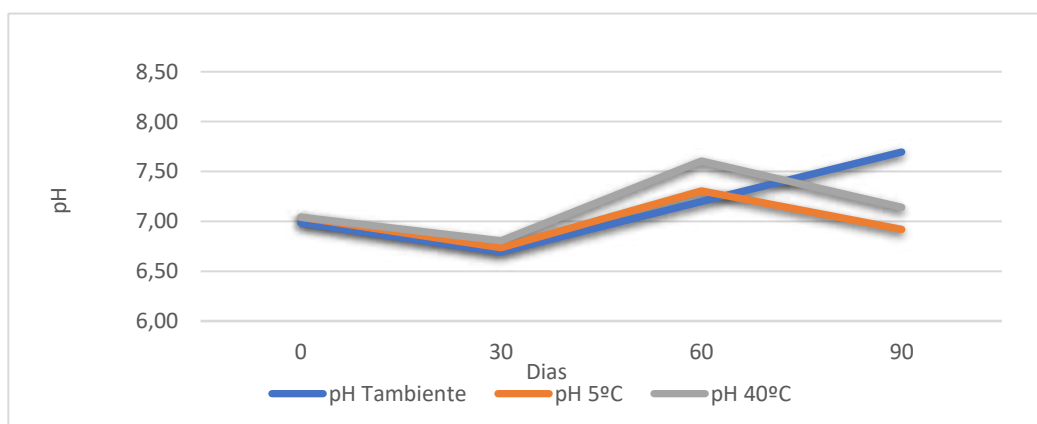


Figura 23 | Variação do pH ao longo do período de controlo de estabilidade acelerada do produto 1.

Na análise da Figura 23, verifica-se a ocorrência de variações de pH de forma constante em todas as condições expostas (temperatura ambiente, de 5 °C e 40 °C), ao final de 30 e 60 dias. Ao final de 90 dias, verifica-se que as amostras expostas à condição de temperatura ambiente aumentaram os seus valores de potencial de hidrogénio. No entanto estas variações encontram-se dentro dos limites estipulados pela empresa, variações < 10% do valor inicial, ou seja, os valores de pH das amostras mantiveram-se entre o 6,5 e 7,5.



Figura 24| Aparência do champô (produto 1) ao final dos 90 dias (Temperatura ambiente, Temperatura= 40 °C e Temperatura = 5 °C, de cima para baixo).

Baseado nos resultados obtidos após 90 dias em estudo, em termos dos parâmetros organoléticos, os champôs demonstram variações de cor sobretudo na condição mais extrema de exposição, temperatura de 40 °C, a que foram sujeitos. No entanto estas variações não foram consideradas significativas, uma vez que estas, poderiam dever-se à embalagem teste utilizada, pois a embalagem sendo de cartão não continha nenhum revestimento que evitasse o contacto direto do champô com o cartão, podendo desta forma ter influenciado as propriedades do champô. Desta forma, foram realizados novos testes de estabilidade com o produto final e embalagem final.

Parâmetros Organoléticos e físico-químicos do produto 2

Tabela 19 | Controle de qualidade do champô sólido produzido em pequena escala a *hot process* no produto 2

Parâmetros		Métodos	Especificações	T ₀ (dias)	T ₃₀ (dias)			T ₆₀ (dias)			T ₉₀ (dias)		
				T _{amb}	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C
Aspectos Organoléticos	Aparência	Visual	Sólido	Conforme	Seco	Formação de bolhas	Seco	Com húmida à superfície.	Formação de bolhas	Conforme	Conforme	Mais seco mas ainda assim húmido	Seco
	Cor	Visual	Branco	Conforme	Conforme	Mais amarelo	Conforme	Conforme	Mais amarelo	Conforme	Conforme	Amarelo	Conforme
	Odor	Visual	Padrão (t _{amb})	Conforme	Conforme	Conforme	Diminuiu	Conforme	Alterado	Conforme	Diminuição	Diminuição	Conforme
pH		pH meter	± 10% do valor inicial	9,92	9,99	10,14	10,47	10,22	9,97	9,85	10,17	10,11	9,68
Perda de água (%)		40°C±2°C	Variação ≤ 20% do valor inicial	-	-	-	-2,21%	-	-	15,10%	-	-	19,92%
		5°C±2°C			-	9,60%	-	-	11,48%	-	-	12,84%	-
		T _{amb} (Temperatura ambiente)			6,27%	-	-	5,54%	-	-	4,81%	-	-

Os valores obtidos na análise da % de perda de água realizado com 3 réplicas em cada condição, são apresentados na Figura 25.

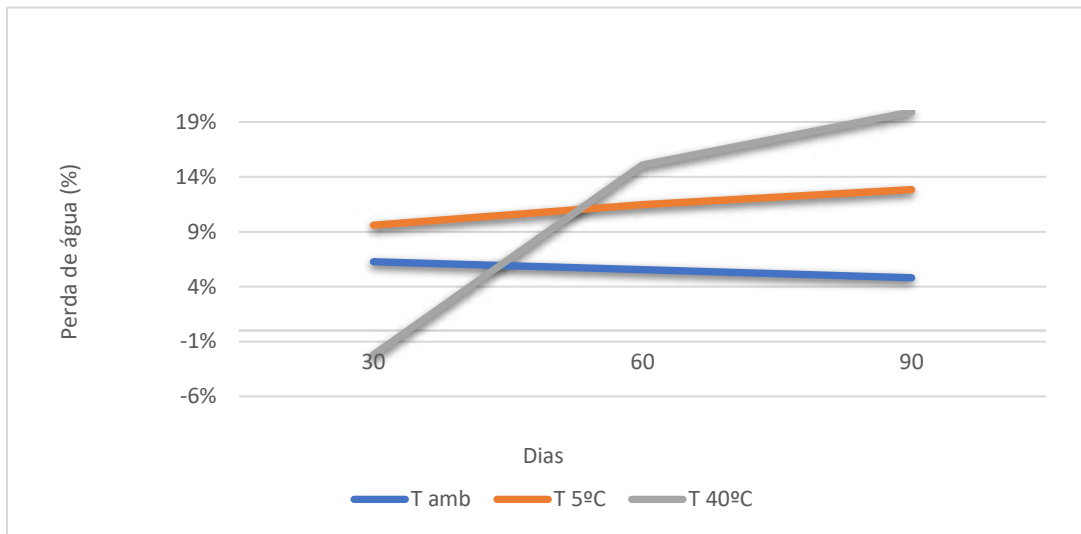


Figura 25 | Perda de humidade do produto 2 exposto às 3 condições de análise num período de 90 dias.

Verificou-se que a maior variação ocorreu na condição de temperatura de 40 °C e 70% HR, ou seja, verifica-se que ao longo das análises, as amostras submetidas a esta condição extrema absorveram a humidade externa. No entanto, consideram-se variações pouco significativas, pois, estão dentro do limite estipulado pela empresa de 20% de variação do valor inicial. Desta forma, a amostra considera-se estável neste parâmetro (% de perda de água).

Relativamente à análise de variação de pH, a Figura 26, representa as variações que ocorreram.

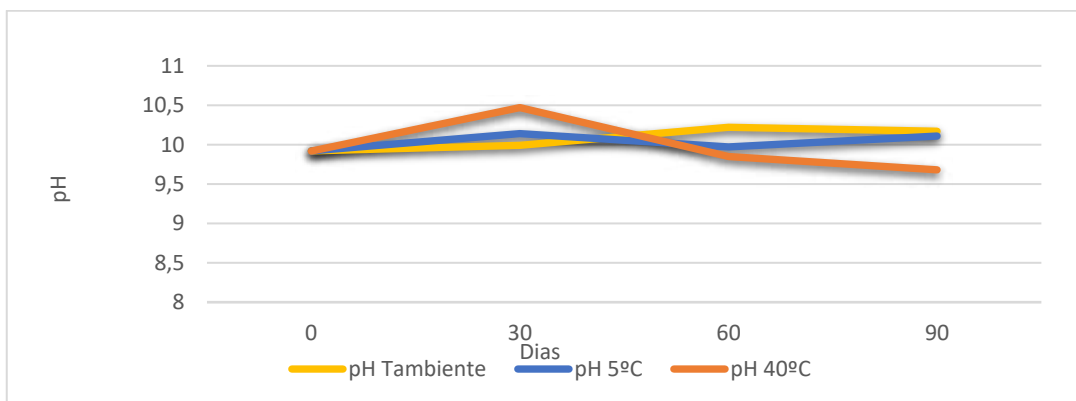


Figura 26 | Variação do pH ao longo do período de controlo de estabilidade acelerada do produto 2.

Nesta amostra de champô sólido verificam-se que os valores de pH estão entre 9 e 11, uma vez que a formulação desta base difere significativamente da base *syndet* do champô desenvolvido no processo a frio. No entanto, as variações foram inferiores a 10% do valor inicial e desta forma, verifica-se que este champô é estável neste parâmetro.



Figura 27 | Aparência do champô (produto 2) ao final dos 90 dias (Temperatura = 5°C Temperatura ambiente e Temperatura= 40°C, de cima para baixo).

Baseado nos resultados obtidos após 90 dias em estudo, o champô demonstra variações significativas, sobretudo na condição de 40 °C, no parâmetro que respeita à aparência, demonstrando-se assim, pouco estável. No entanto estas variações poderiam dever-se à embalagem teste utilizada, uma vez que a embalagem sendo de cartão não continha nenhum revestimento que evitasse o contacto direto do champô com o cartão, podendo assim ter influenciado as propriedades do champô, uma vez que este champô contém na sua formulação uma base com muita glicerina, ou seja, um absorvente de humidade, tendo favorecido o contacto entre o sabonete e a embalagem, tal como a transferência de propriedades entre estes dois meios.

Parâmetros organoléticos e físico-químicos do produto 3

Tabela 20| Controle de qualidade do champô sólido produzido em grande escala a *cold process* no produto 3

Parâmetros		Métodos	Especificações	T ₀ (dias)	T ₃₀ (dias)			T ₆₀ (dias)			T ₉₀ (dias)		
				T _{amb}	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C	T _{amb}	T=5±2° C	T=40±2° C
Aspectos Organoléticos	Aparência	Visual	Oval	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
	Cor	Visual	Bege	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
	Odor	Visual	Padrão (t _{amb})	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme	Conforme
pH		pH meter	± 10% do valor inicial	7,07	7,07	7,07	7,02	7,10	7,08	7,05	7,22	6,95	7,07
Perda de água (%)		40°C±2°C	Variação ≤ 20% do valor inicial	-	-	-	-0,25%	-	-	0,00%	-	-	0,13%
		5°C±2°C			-	0,00%	-	-	0,26%	-	-	-0,13%	-
		T _{amb} (Temperatura ambiente)			0,38%	-	-	0,64%	-	-	0,13%	-	-

Os resultados obtidos na análise da % de perda de água realizado com 3 réplicas em cada condição da análise do champô sólido produzido no processo a frio, a grande escala, são expressos na Figura 28.

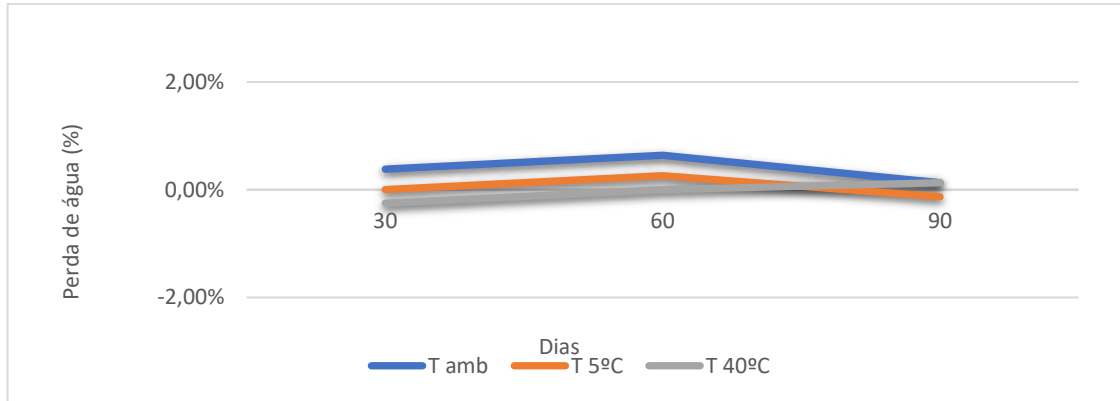


Figura 28| Perda de humidade do produto 3 exposto às 3 condições de análise num período de 90 dias.

Verificam-se variações constantes em ambas as condições de exposição da amostra e todas estas variações inferiores ao limite de variação de 20% do valor inicial. Desta forma, conclui-se que as variações % de perda de água não foram significativas, ou seja, manteve-se o peso inicial da amostra, sem absorção ou perda de água do meio externo, ou seja, a embalagem de armazenamento do produto é adequada.

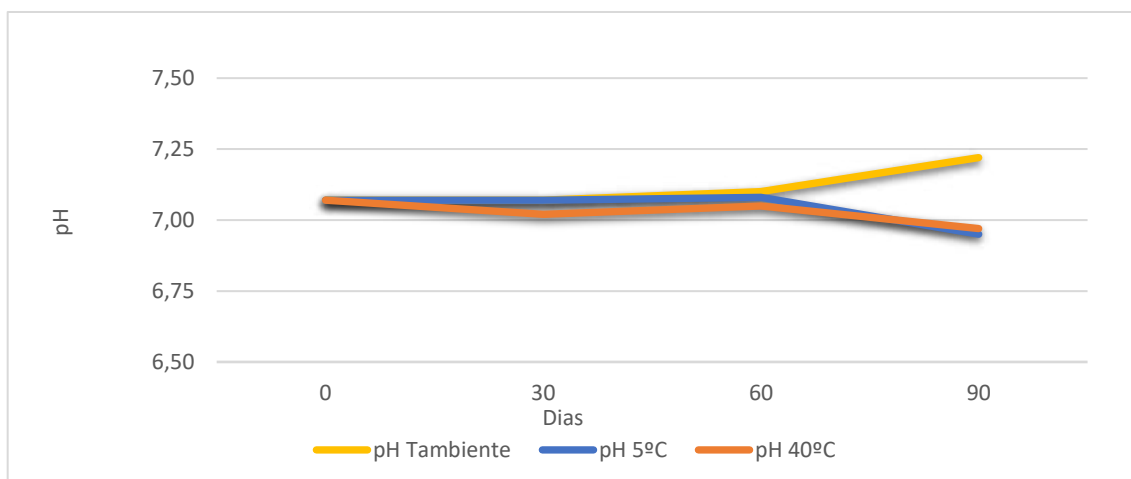


Figura 29| Variação do pH ao longo do período de controlo de estabilidade acelerada do produto 3.

Relativamente às variações de pH, estas não foram consideradas significativas, uma vez que foram variações inferiores a 10% do valor inicial. Concluindo-se que o valor de pH se encontra constante ao longo da análise, ou seja, entre 6,75 e 7,25.



Figura 31 | Aparência do champô (produto 3) após a produção e embalagem (dia da produção).

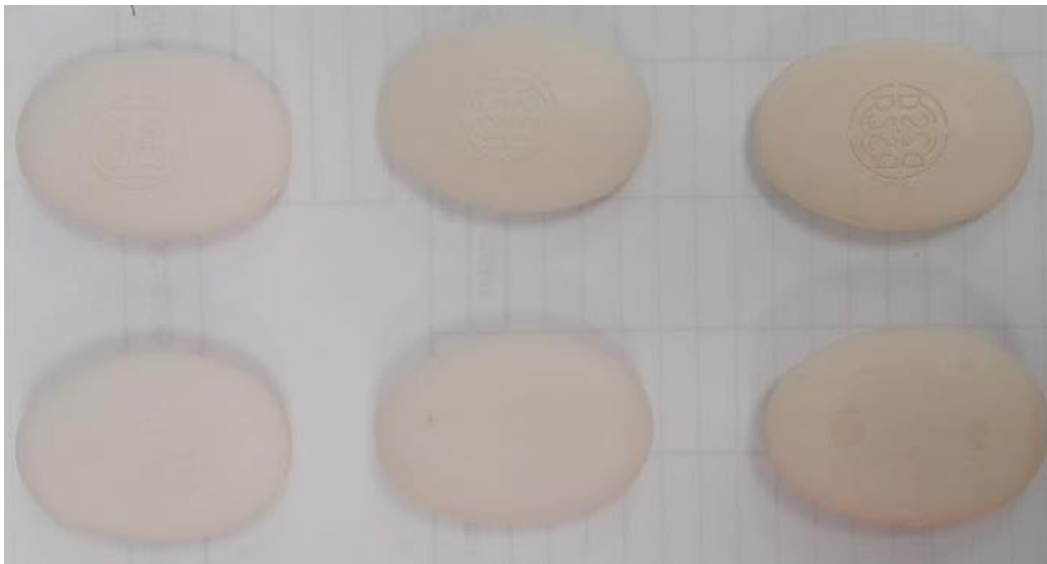


Figura 30 | Aparência do champô (produto 3) ao final dos 90 dias (Temperatura ambiente, Temperatura= 40°C e Temperatura = 5°C, da esquerda para a direita).

Através da análise do controlo de qualidade do produto final, após os 90 dias em estudo, verifica-se que não existem variações significativas no champô sólido 3, embora na condição de temperatura de 40 °C uma vez está é uma condição extrema, se observe uma ligeira variação da cor, esta não é considerada significativa, uma vez que a análise nestas condições se considera uma análise de limite. Desta forma, o champô é considerado estável.

b) Condicionador sólido

Neste produto, embora já se tenham realizado ensaios experimentais, ainda se encontra em fase de testes: de estabilidade do produto, estabilidade do produto com a embalagem, e também ensaios de aplicabilidade e processo produtivo de forma a encontrar o processo produtivo mais apropriado para o desenvolvimento deste produto. Desta forma, ainda não foi possível concluir o controlo de qualidade deste produto realizado no processo a quente (*hot process – melt and pour*) no *pot tipper*.

iii. Análise de HPLC-UV

Para cada uma das análises foram variados os parâmetros de forma a otimizar a análise de HPLC. Todos os parâmetros são apresentados antes da apresentação do cromatograma obtido para cada uma das amostras. Para cada uma das amostras foram realizadas 2 a 3 réplicas para confirmar a reprodutibilidade do método, após a otimização do mesmo.

a) Champô Sólido

Os parâmetros utilizados para a análise do champô sólido como o comprimento de onda (λ), o fluxo do eluente: ACN/H₂O (1:1), a escala de absorvância do detetor (Range) e a escala do eixo dos yy do registador (*Atten*) são apresentados na Tabela 21. É importante referir que para além da preparação da amostra supracitada, também foi necessário para se obter o cromatograma completo com a escala selecionada, nesta amostra, uma diluição da amostra de 1:1 em metanol, obtendo-se uma concentração final de 2 g/ml da amostra a ser injetada.

Tabela 21 | Parâmetros da análise da amostra de champô

λ	Fluxo (ml/min.)	Range	Atten (0)
250	0,4	2,56	0

Os cromatogramas obtidos para as amostras de champô expostas às duas condições (temperatura de 60 °C e 185 °C), tal como a amostra padrão (temperatura ambiente) são apresentados em seguida, sendo a injeção da amostra padrão, amostra a 60 °C e 185 °C realizados em triplicado.

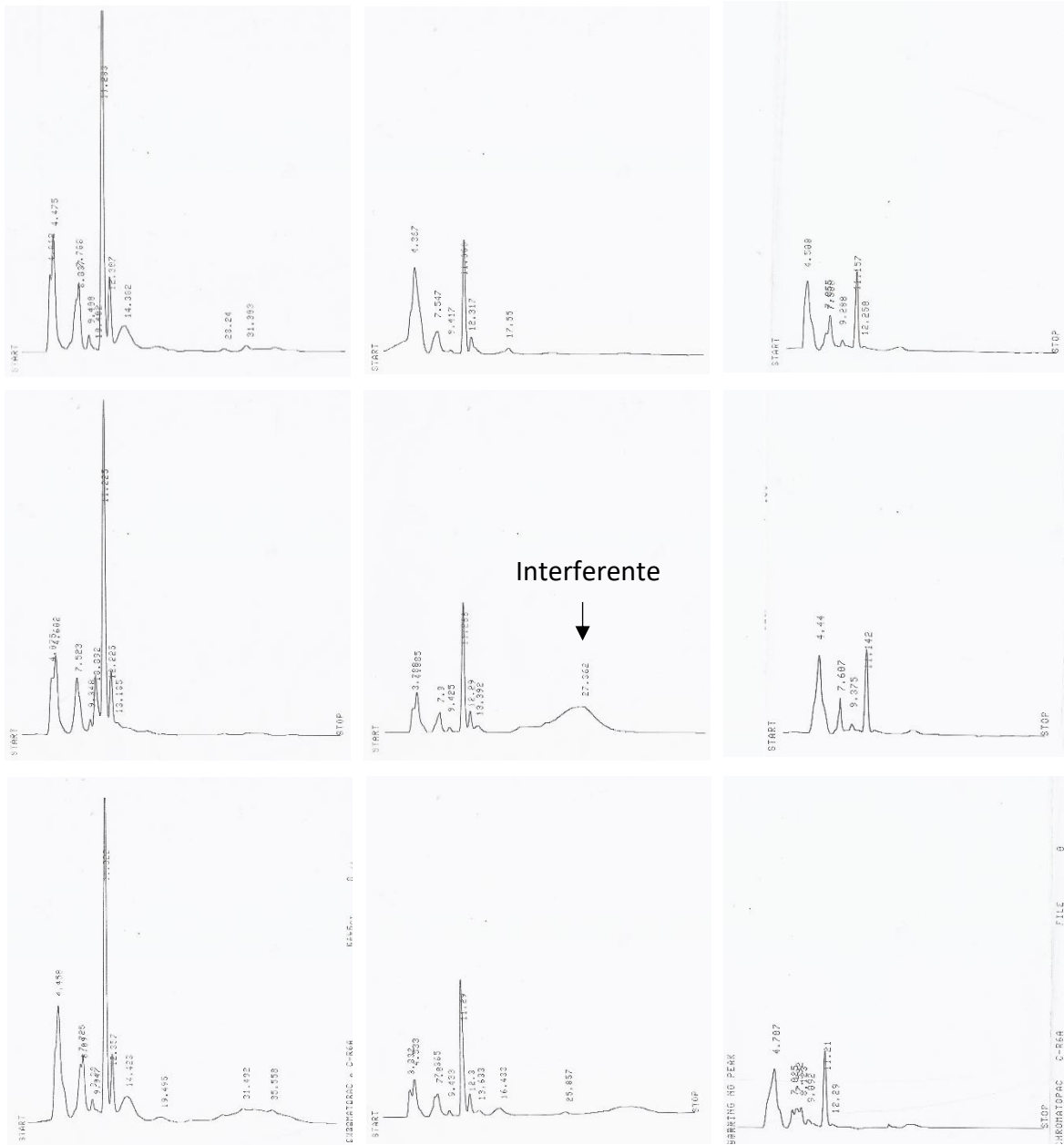


Figura 32 | Cromatogramas HPLC-UV correspondentes à amostra de champô exposta a temperatura ambiente (esquerda), amostra exposta a 60°C (meio) e amostra exposta a 185°C (direita).

O último pico encontrado no cromatograma a temperatura de 60°C é considerado um interferente uma vez que apenas aparece num dos cromatogramas. Todos os outros componentes aparecem em ambos os cromatogramas, mas com áreas inferiores à da amostra padrão.

Numa comparação global dos cromatogramas, verifica-se que todos os cromatogramas das réplicas analisadas nas 3 condições, apresentam visualmente muitas semelhanças relativamente aos tempos de retenção dos componentes nos componentes com maior área, ou seja, maior concentração.

Em relação aos componentes detetados no final da análise cromatográfica (com tempos de retenção maiores), apresentam menos área e desta forma, não é adequado comentar que as áreas são semelhantes, nas 3 réplicas tal como nas 3 condições.

Desta forma, conclui-se através da análise visual que os compostos não se alteraram com o aumento da temperatura, nas duas temperaturas analisadas embora se verificasse uma diminuição das áreas detetadas.

Uma vez que a área é proporcional à concentração, assume-se que ocorreu uma diminuição da concentração de cada componente original, podendo indicar uma decomposição relacionada com o aumento da temperatura.

É importante referir que esta análise por cromatografia não permitiu identificar a natureza dos componentes individuais por se tratar de mistura complexa e para as quais não se possuía os componentes puros isolados que pudessem ser injetados nas mesmas condições. Desta forma, a única análise que pode ser considerada é a análise qualitativa e não quantitativa.

b) Condicionador sólido

Os parâmetros utilizados para a análise de condicionador sólido são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 | Parâmetros da análise da amostra do condicionador sólido.

λ	Fluxo de eluente de ACN/H ₂ O (1:1) (ml/min.)	Range	Atten (0)
250	0,6	0,32	0

Os cromatogramas obtidos para as amostras de condicionador às duas condições (temperatura de 60°C e 185°C), tal como a amostra padrão (temperatura ambiente) são apresentados em seguida, sendo as injeções nas 3 condições realizada em triplicado.

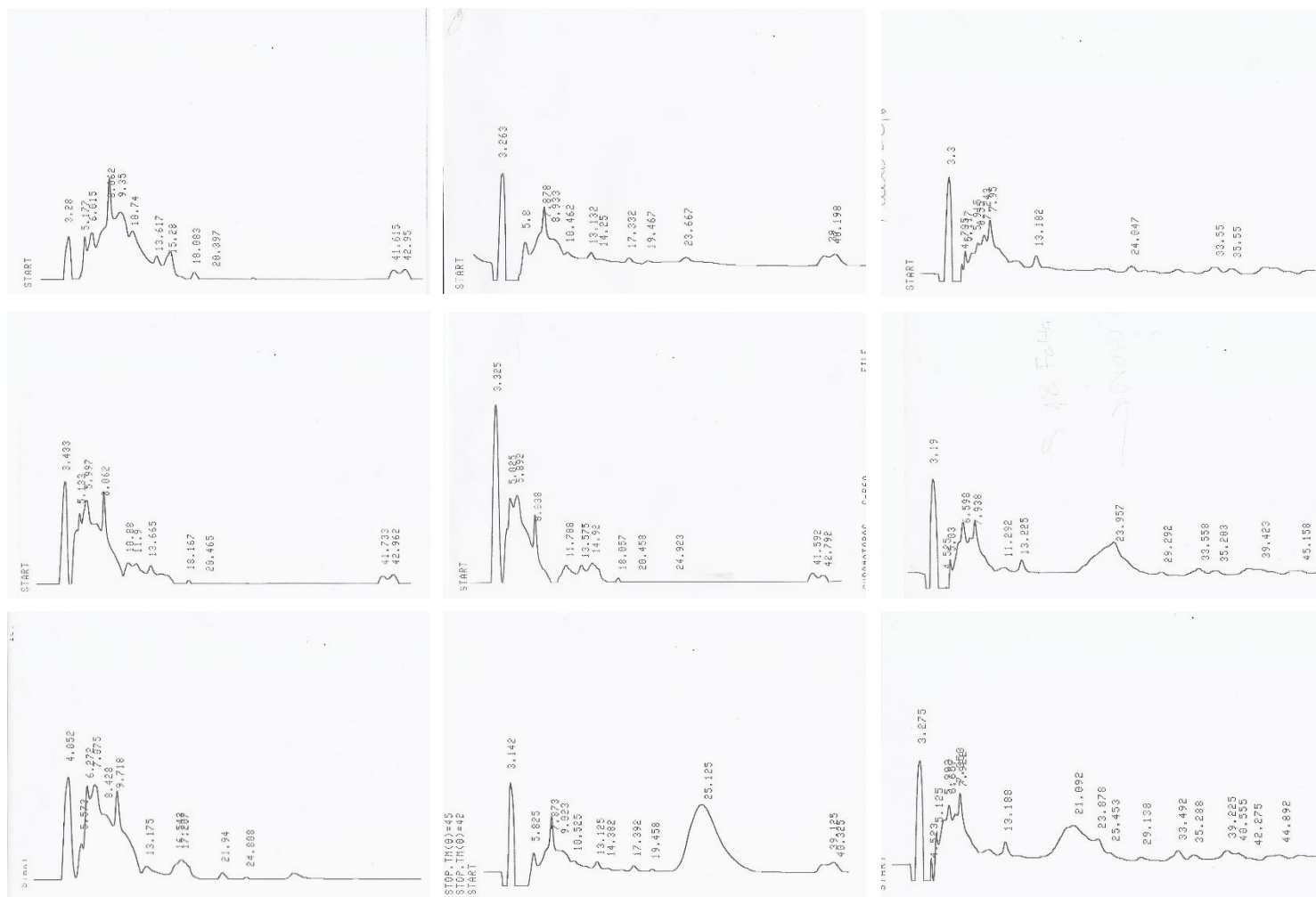


Figura 33 | Cromatogramas HPLC-UV/Vis correspondentes à amostra de condicionador exposta a temperatura ambiente (**esquerdo**), amostra exposta a 60°C (**meio**) e amostra exposta a 185°C (**direita**).

A análise destes cromatogramas sugere que na amostra de condicionador ocorreu realmente degradação dos componentes, uma vez que se verifica uma enorme dispersão dos picos detetados nos cromatogramas.

Por outro lado, uma vez que não é possível identificar os componentes em cada análise, também não é coerente garantir que estes foram realmente alterados, pois as modificações podem dever-se a erros aleatórios e/ou sistemáticos.

c) Hidratante Sólido

Os parâmetros utilizados para a análise do hidratante sólido são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 | Parâmetros da análise da amostra de hidratante sólido

λ	Fluxo de eluente de ACN/H ₂ O (1:1) (ml/min.)	Range	Atten (0)
250	0,4	1,28	0

Os cromatogramas obtidos para as amostras de hidratante sólido às duas condições (temperatura de 60°C e 185°C), tal como a amostra padrão (temperatura ambiente) são apresentados em seguida, sendo a injeção da amostra padrão realizada em triplicado.

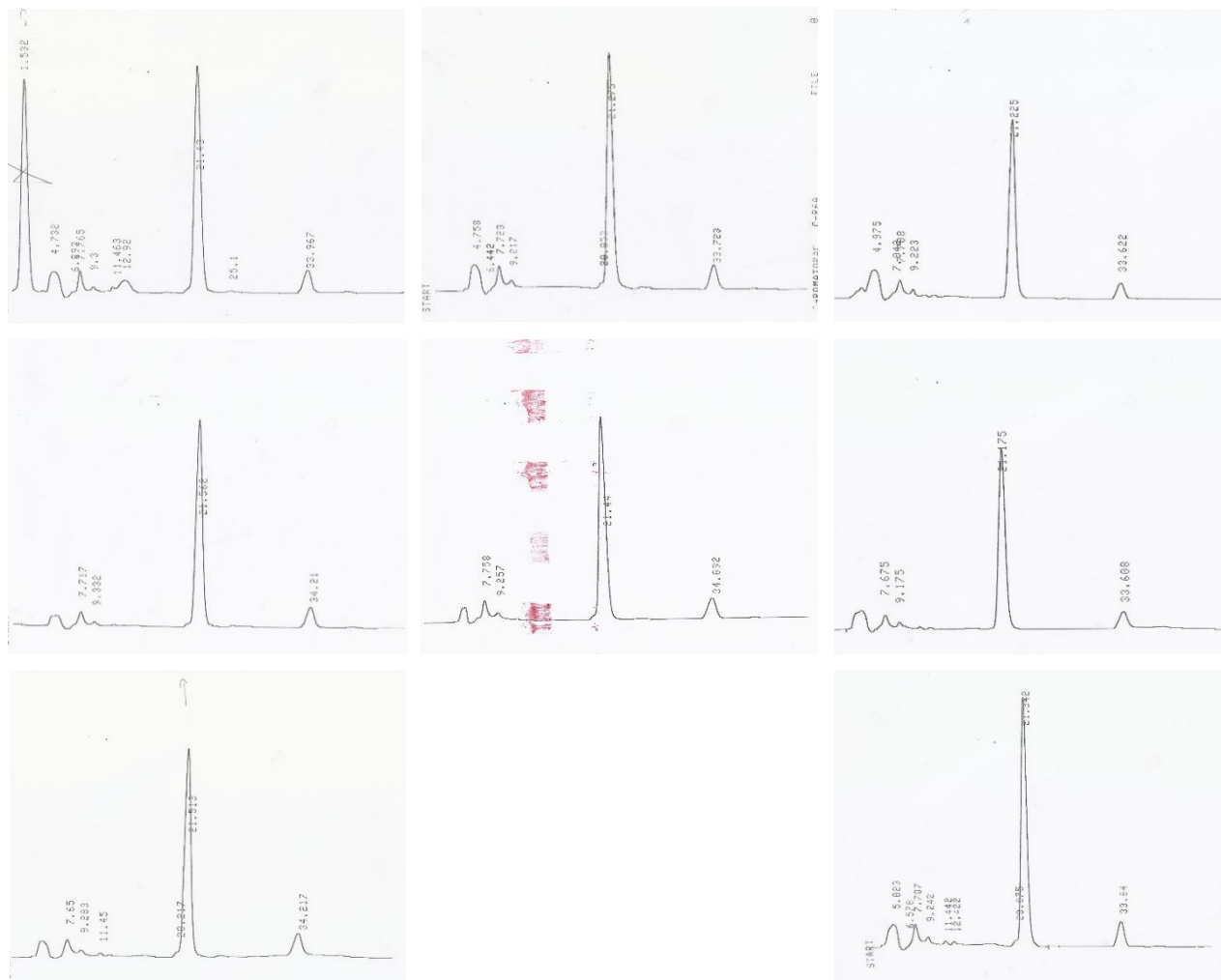


Figura 34 | Cromatogramas HPLC-UV/Vis correspondentes à amostra de hidratante sólido exposta a temperatura ambiente (esquerda), amostra exposta a 60°C (meio) e amostra exposta a 185°C (direita).

Através da análise dos cromatogramas, verifica-se que de uma forma geral todos os picos se mantêm exceto o componente a $t_r = 12,92$ min. à temperatura ambiente, que não se verifica em nenhuma das réplicas dos cromatogramas da amostra preparada a temperatura de 60°C , ou seja, deduz-se que este componente não é estável à temperatura.

Relativamente aos outros componentes, verifica-se que todos são detetados com tempos de retenção semelhantes nas amostras testadas a duas diferentes temperaturas.

Desta forma, podemos concluir que a amostra de hidratante sólido se considera uma amostra estável nestas condições, pois todos os componentes são detetados nos mesmo intervalos de tempos de retenção na sua maioria com variações pouco significativas.

iv. Análise por cromatografia gasosa

a) Champô Sólido

A Figura 35 a, b e c apresenta os cromatogramas obtidos das análises das amostras de champô expostas à temperatura ambiente, 60 e 185° C respectivamente.

Pode-se observar que os picos 2,3,4 são detetados no mesmo tempo de retenção nas 3 condições diferentes, embora se verifique que o pico 2 apresenta uma área maior nos cromatogramas da amostra a temperatura de 60°C e 185°C comparativamente com a amostra exposta à temperatura ambiente. Sabendo que a área do pico é diretamente proporcional à sua concentração pode-se concluir que houve um aumento da concentração deste composto volátil com o aumento da temperatura de exposição.

É também de notar que o pico 1 apenas é detetado na amostra exposta à temperatura de 60° C sugerindo a formação de um novo composto que não se verifica na amostra exposta à 185° C. O cromatograma relativo à amostra exposta a 185° C parece indicar que houve decomposição/ degradação de alguns compostos presentes na amostra.

Não foi possível avaliar os compostos com temperatura de ebulição superior a 220°C, pois a coluna existente (fase estacionária) tem como temperatura máxima de utilização 225° C.

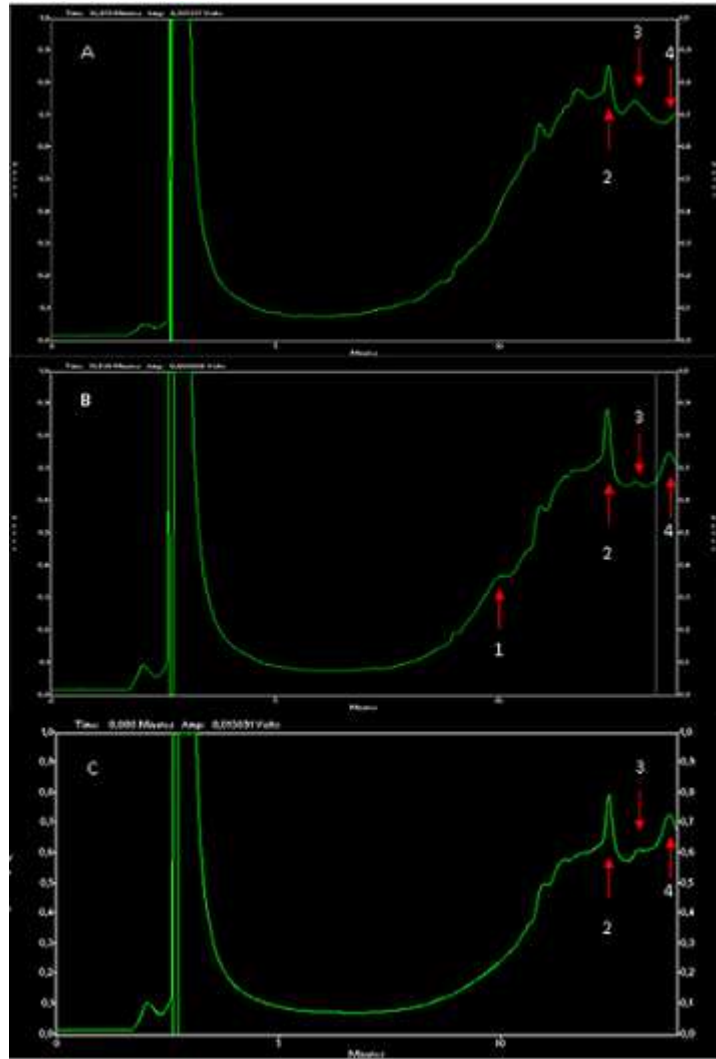


Figura 35 | Representação dos cromatogramas GC-FID correspondentes à amostra exposta a temperatura ambiente (A), aquecida a 60°C (B) e amostra aquecida a 185°C (C).

Capítulo 5

Conclusões

A relevância deste trabalho residiu na capacidade de responder a todos os procedimentos necessários para o desenvolvimento de um cosmético sólido. Para tal foi necessário iniciar-se o processo de identificar o propósito do produto, encontrar as matérias-primas necessários, e respetivos fornecedores. Foram verificadas as fichas técnicas de cada matéria-prima e procedeu-se a ensaios laboratoriais e algumas análises físico-químicas.

Em seguida os produtos desenvolvidos foram cedidos a um painel de avaliação, de forma a ser avaliada a aplicabilidade dos mesmos.

Neste projeto, foram desenvolvidos 3 produtos sólidos com aplicações distintas: um hidratante sólido, um condicionador sólido e um champô sólido.

O controlo de qualidade a partir da estabilidade acelerada foi concluído apenas nos champôs sólidos. Desta forma, foi também relevante comparar a estabilidade destes com o intuito de selecionar o produto mais viável, tendo em consideração tanto a aplicabilidade, a sustentabilidade das matérias-primas como também o processo de fabrico. O produto que se englobou melhor em todos estes parâmetros de avaliação do produto foi o produto 3, por ser o produto com melhor desempenho em todos os parâmetros referidos anteriormente além de ser o champô considerado menos agressivo para o couro cabeludo uma vez que é o produto com o pH mais aproximado ao pH da pele.

Relativamente à estabilidade é ainda importante referir que os equipamentos utilizados em laboratório foram todos calibrados por entidades acreditadas pelo IPAC. Também se considerou relevante validar o método da medição de pH com a propósito de apresentar valores isentos de erros aleatórios e sistemáticos.

Foram ainda realizadas análises microbiológicas ao produto final, uma vez que se trata de um produto totalmente desenvolvido de raiz, e como análise completar considerou-se interessante verificar se todos os produtos desenvolvidos seriam estáveis a temperaturas muito elevadas de 60 °C e 185 °C. No entanto, não foi possível concluir a estabilidade dos produtos através da análise em HPLC uma vez que não foi possível identificar os componentes, pois cada matéria-prima era, por sua vez, constituída por vários componentes. Desta forma, como não foi possível analisar os diversos componentes puros na forma de padrões, apenas foi possível uma análise preliminar qualitativa.

Capítulo 6

Referências

Referências

1. Groupe GM Cosmética Portugal S.A. (2019), *Manual de Acolhimento* (acedido a junho de 2019)
2. ThoughtCo (2019), *Saponification Definition and Reaction*. (acedido a 15 de fevereiro de 2019. Consultar em: <https://www.thoughtco.com/definition-of-saponification-605959>)
3. Justino, A.L.; Lage, M.M.R.; Pereira, T.G.G.; Rodrigues, M.F.; Silva, M.A.; Orlandi, D.; Maia, G.; Sales, A.; Queiroz, B.; Oliveira, J.; Cabral, M.; Epifanio, Y.; Walter, M.E.; Abi-saber; ã. (2011), *A Engenharia de produzir Sabonetes com óleo vegetal: Uma Produção Sustentável*, 4 (2), 28. Belo Horizonte: e-xacta.
4. Ciência na vida – 2º “H” – Ciência dos Surfactantes. (acedido a 15 de março de 2019) Consultar em : <http://www.cemtn.com.br/ciencianavida/?p=185>
5. Matos Aires, L. (2018), *Manual de Cosmética Artesanal*, 1, 316-139. Setúbal: Saúde Actual - LFF, Unipessoal Lda.
6. INFARMED – Direção de Comprovação da Qualidade (2010), *Análise Laboratorial de Produtos Cosméticos e de Higiene Corporal para Branqueamento da Pele*, Consultar em: http://www.infarmed.pt/documents/15786/17838/PCHC_2010_Branqueadores.pdf/2c2dad07-0e7e-4866-aa14-3ad3421d2652
7. RIVM – H.J. Bremmer, L.C.H. Prud’homme de Lodder, J.G.M. van Engelen (2006), *Cosmetics Fact Sheet*, 3720 BA Bilthoven. Consultar em: <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320104001.pdf>
8. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2012), *Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos*, 2. Brasília.
9. CIR – Cosmetic Ingredient Review (2014), *Safety Assessment of Alkyl Betaines as Used in Cosmetics* 1620 L Street NW, Suite 1200, Washington, DC 20036-4702 Consultar em: https://www.cir-safety.org/sites/default/files/alkbet032014final_0.pdf

10. Johnson, W., Heldreth, B., Bergfeld, W., Belsito, D., Hill, R., & Klaassen, C. et al. (2015), *Safety Assessment of Alkyl PEG Sulfosuccinates as Used in Cosmetics*. International Journal Of Toxicology. doi: 10.1177/1091581815594755
11. INFARMED (Documents) - Jornal Oficial da União Europeia (2013), *Decisão de Execução Da Comissão*. Consultar em: http://www.infarmed.pt/documents/15786/1149710/Decisao_Comissao_Orientacoes_a_plicacao_Anexo_I.pdf/9e8012ed-6a11-44e7-be7d-b81b19d94d07?version=1.0
12. REGULAMENTO (CE) nº1907/2006 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 18 de Dezembro de 2006, Consultar em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/pt/TXT/?qid=1532936325230&uri=CELEX:02006R1907-20180509>
13. Boer (2010), *Entendendo e implantando os requisitos da ISO 22716 - Norma de Certificação de Segurança para produtos cosméticos relacionadas às regulamentações Internacionais.*; SGS SA.
14. Cosmetics Europe, <https://www.cosmeticseurope.eu/cosmetics-industry/cosmetics-industry-and-reach/> (acedido a 05 de março de 2019).
15. European Chemicals Agency, <https://echa.europa.eu/web/guest/regulations/reach/legislation> (acedido a 01 de janeiro de 2019).
16. Inovação Cosmética (2014), *O poder dos quelantes componentes eficazes que auxiliam na estabilidade de suas formulações* (acedido a 17 de dezembro de 2018). Consultar em: <https://www.cleberbarros.com.br/quelantes-auxilo-na-estabilidade/>
17. Bondi, C. A., Marks, J. L., Wroblewski, L. B., Raatikainen, H. S., Lenox, S. R., & Gebhardt, K. E. (2015), *Human and Environmental Toxicity of Sodium Lauryl Sulfate (SLS): Evidence for Safe Use in Household Cleaning Products*. *Environmental health insights*, 9, 27–32. doi:10.4137/EHI.S31765
18. CIR - Cosmetic Ingredient Review. (2012). *On the Safety Assessment of Alkyl PEG Sulfosuccinates As Used in Cosmetics*, 1-22. 1101, 17th Street, NW, Suite 412, Washington,

DC 20036-4702. Consultar em https://www.cir-safety.org/sites/default/files/Sulfos032012FR_0.pdf

19. Tensioactivo catiónico. (2019). (acedido a 15 de março 2019) Consultar em: https://es.wikipedia.org/wiki/Tensioactivo_catiónico

20. Beleza e saúde: *Bepantenol ou Pantenol para os Cabelos: você usa?*. (acedido a 13 de fevereiro de 2019) Consultar em: <https://belezaesaude.com/bepantol/>

21. Subramanyan, K., & Ananthapadmanabhan, K. P. (2007). *Personal Cleansing. Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, 257–276. doi:10.1016/b978-044451664-0/50007-3

22. Moreira de Oliveira, Â. (2009). *Desenvolvimento de Formulações Cosméticas com Ácido Hialurónico* (Dissertação de Mestrado em Tecnologia Farmacêutica). Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto.

23. VWR, *Analizador de Umidade, Manual de uso, Version 2* (acedido a 09/09/18)

24. Tarun J, Susan J, Suria J, Susan VJ, Criton S. (2014). *Evaluation of pH of Bathing Soaps and Shampoos for Skin and Hair Care*. Indian J Dermatol, 59(5), 442-444. doi: 10.4103/0019-5154.139861.

25. ASTM D1172-15 (2015) *Standard Guide for pH of Aqueous Solutions of Soaps and Detergents*, ASTM International, West Conshohocken, PA. Consultar em: www.astm.org

26. Baltazar, D. (2018). *Os sulfatos do champô fazem mal à pele?*. Público. (acedido a 17 de março de 2019) Consultar em: <https://www.publico.pt/2018/07/18/culto/opiniao/sulfatos-em-produtos-cosmeticos-de-higiene-sim-ou-nao-1838405>

27. Lambers, H., Piessens, S., Bloem, A., Pronk, H., & Finkel, P. (2006). *Natural skin surface pH is on average below 5, which is beneficial for its resident flora*. International Journal Of Cosmetic Science, 28(5), 359-370. doi: 10.1111/j.1467-2494.2006.00344.x Consultar em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18489300>

28. Pessana Henriques, C., Rubinstein, F., Wanderley Lima, L., Oliva, R. and Costa Travassos da Rosa, V. (2004). *Guia de estabilidade de produtos cosméticos*, 1. Brasília: Editora Anvisa. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/106351/107910/Guia+de+Estabilidade+de+Produtos+Cosm%C3%A9ticos/49cdf34c-b697-4af3-8647-dcb600f753e2>.
29. Cosmetic Europe: the personal care association (2004), *Guidelines on stability testing of cosmetic products* Avenue Herrmann. Debroux 40, 1160 Brussels. Consultar em: https://www.cosmeticseurope.eu/files/5914/6407/8121/Guidelines_on_Stability_Testing_of_Cosmetics_CE-CTFA_-_2004.pdf
30. Ciclo Cosmético: *Emoliente, Umectante e Hidratante: Você sabe o que significa cada um?* (acedido a 18 de fevereiro de 2019) Consultar em: <https://ciclocosmeticos.com.br/blog/emoliente-umectante-e-hidratante/>
31. INFARMED: Autoridade Nacional do Medicamento e Produtos de Saúde, I.P. (2016), *Conservantes e cosméticos*.
32. MARSHALL SORKIN, M., BERTRAM SHAPIRO, B., & GUS S. KASS, B. (1966), *The Practical Evaluation of Shampoos*. J. Soc. Cosmetic Chemist, 539-551. Consultar em: <https://pdfs.semanticscholar.org/0ecc/5d79bad2047886c96c7caf81aadfa7d1e8cd.pdf>
33. Friedman, M. (2016), *Chemistry, Formulation, and Performance of Syndet and Combo Bars*. *Soap Manufacturing Technology*, 73–106. doi:10.1016/b978-1-63067-065-8.50004-9
34. Gubitosa, J., Rizzi, V., Fini, P. and Cosma, P. (2019), *Hair Care Cosmetics: From Traditional Shampoo to Solid Clay and Herbal Shampoo, A Review*. *Cosmetics*, 6(1), 13.
35. Perfitt, R.J.; Carimbocas, C.A.R. (2017). *Dry Shampoo Composition*. Patent US 9801793B2.
36. Constantine, M.J.; Krysztal, S. (1991). *Solid Shampoo Composition in Compact Needle Form with Water as a Binder*. Patent U.S. 4,996,006.
37. Univali - Universidade do Vale do Itajaí. (2008). *Máscaras de Hidratação Capilar utilizadas em um salão de Balneário Camboriú*, 1-12. Santa Catarina.

38. Miranda da Gama, R. (2010). *Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura oxidativa aditivada ou não de substâncias condicionadoras* (Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos). Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas.
39. Infoescola: *Sistema anfifílico*. (acedido a 13 de março de 2019) Consultar em: <https://www.infoescola.com/quimica/sistema-anfifilico/>
40. Central das Essências: *Monoestearato de Glicerina*. (acedido a 13 de março de 2019) Consultar em: <http://www.centraldasessencias.com.br/product/monoestearato-de-glicerila/>
41. Sistema Sensorial (2002): *A pele e o sentido do tato*. (acedido a 20 de março de 2019) Consultar em: <https://afh.bio.br/sistemas/sensorial/10.php>
42. Chargin Vallev, Soap & Salve Company (2017): *What are syndets?* (acedido a 20 de março de 2019) Consultar em: <https://www.charginvalleysoapandsalve.com/blog/posts/what-are-syndets/>
43. Inovação Cosmética: *pH de cosméticos: você dá importância a esse fator?* (acedido a 20 de março de 2019). Consultar em: <https://www.cleberbarros.com.br/ph-de-cosmeticos/>
44. IUPAC (1983), *Standard Methods for Analysis of Oils, Fatcs and Derivatives*, 54(6), 1257—1295. Appl.Chem., P., Ed. Great Britain.
45. Miller, J. and Miller, J. (2005), *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 5, 107-135, 200. Harlow, England: Pearson Prentice Hall
46. Bland, J. Martin; Altman, Douglas G. «Measurement Error» (PDF). BMJ. Consultado em 23 de novembro de 2018
47. Relacre, *Guia 13 (2000). Validação de Métodos Internos de Ensaios em Análise Química*, Relacre. Consultar em: <http://www.relacre.pt/assets/relacreassets/files/commissionsandpublications/Guia%20RELACRE%2013.pdf>

48. Methrom, Products. (acedido a 18 de março de 2019). Consultar em: <https://www.metrohm.com/en/products/60228010>
49. Haider, Christian, Eletrodes in Potentiometry, Methrom AG, CH-9101 Herisau, Switzerland. Consultar em: <https://www.metrohm.com/en/products/60228010>
50. Silva Jr., Ademário Íris da, Araújo Filho, Hiram da Costa, & Silva, Reinaldo Carvalho. (2000), Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. *Química Nova*, 23(4), 512-517. <https://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000400014>
51. Leite, F., (1996) *Validação em Análise Química*, Editora Átomo.
52. Passos, E.A, *Métodos eletroanalíticos – Parte I*. (acedido a 19 de março de 2019). Consultar em: http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalogo/18031016022012Metodos_Instrumentais_de_Analise_-_Aula_06.pdf
53. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. (2007), *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8 ed. Americana. Ed. Thomson; São Paulo.
54. Drechsel, D., Towle, K., Fung, E., Novick, R., Paustenbach, D., & Monnot, A. (2018), *Chemical Stability Analysis of Hair Cleansing Conditioners under High-Heat Conditions Experienced during Hair Styling Processes*. *Cosmetics*, 5(1), 23. doi:10.3390/cosmetics5010023
55. Coelho dos Santos, C. (.2013), *Propriedades interfaciais e de auto-agregação de tensoativos derivados de treonina e suas misturas catiónicas* (Mestrado em Química), Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.