

**QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE FORMALDEÍDO  
EM AMOSTRAS DE ALISANTES CAPILARES  
USADOS EM ESCOVAS PROGRESSIVAS**

**QUANTIFICATION OF FORMALDEHYDE  
CONTENT IN SAMPLES OF HAIR LADS  
USED IN PROGRESSIVE BRUSHES**

Ligiane Aparecida Felix<sup>1</sup>

Edna Silva<sup>2</sup>

Vagner Fernandes Knupp<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Formada em Engenharia de Bioprocessos pela Universidade Federal de São João Del Rei, e mestranda no Programa de Pós Graduação em Tecnologia para o Desenvolvimento Sustentável pela mesma Universidade.

<sup>2</sup> Graduanda do curso de Engenharia de Bioprocessos pela Universidade Federal de São João Del Rei.

<sup>3</sup> Professor Doutor adjunto do Departamento de Química, Biotecnologia e Engenharia de Bioprocessos (DQBIO), Campus Alto Paraopeba — CAP, Universidade Federal de São João Del Rei.

**Resumo:** O trabalho teve como objetivo a quantificação do teor de formaldeído em amostras de alisantes capilares destinadas a um tipo de alisamento chamado "escova progressiva". O método de análise utilizado no experimento foi o espectrofotométrico com base na reação do formaldeído com a acetilacetona (Reação de Hantzsch). Foi feito um estudo do tempo que a reação de Hantzsch leva para se completar empregando o aquecimento no micro-ondas. Em seguida, construiu-se uma curva de calibração e obteve-se a equação da reta. Depois, foram analisadas cinco amostras de alisantes usadas em escovas progressivas utilizando o espectrofotômetro UV. Posteriormente foram calculadas as concentrações das amostras analisadas. Dentre as amostras analisadas, as de número 1, 2 e 4 apresentaram valores negativos de absorvâncias. O fato pode ser explicado porque a absorção negativa é fruto de um processo matemático que leva a uma mudança de referencial do zero, quando zeramos o equipamento com o Branco. Com relação a concentração de formaldeído das amostras analisadas, três apresentaram resultados abaixo da faixa em que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) permite como conservante, e duas apresentaram níveis de teor de formaldeído bem acima do permitido como conservante, lembrando que a legislação brasileira não permite o uso do formaldeído como princípio ativo na fabricação de alisantes. Assim, conclui-se que o objetivo proposto no trabalho foi alcançado.

**Palavras chave:** Formaldeído; Cabelo; Alisante.

**Abstract:** The objective of this work was to quantify the formaldehyde content in capillary straightener samples used in a straightener method called "progressive brush". The analysis method used in this experiment was the spectrophotometer based upon the acetylacetone reaction with formaldehyde (Hantzsch reaction). A study regarding the reaction time that Hantzsch takes to complete itself was done with the use of microwave heating. That was followed up by a calibration curve and the result was a straight line equation. After that five straightener samples used on progressive brush with the UV spectrophotometer were analyzed. Then the concentration on the analyzed samples were calculated. Amongst the analyzed samples, 1, 2 and 4 showed negative absorbing figures. This can be explained by the fact that the negative absorption is due to a mathematic process, which takes to a zero reference change when the equipment is set to zero alongside the white. Regarding the analyzed samples formaldehyde concentration, three of them showed results below the Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)

permission threshold for preservative and two showed formaldehyde levels beyond the preservative allowance. It should be noted that the Brazilian production standards does not allow formaldehyde to be used as active ingredient in the straightener manufacture. That said, the main objective of this work was accomplished.

**Keywords:** Formaldehyde; Hair; Smoothing.

**Resumen:** El trabajo tuvo como objetivo la cuantificación del contenido de formaldehído en muestras de productos capilares destinados a un tipo de alisamiento llamado "cepillo progresivo". El método de análisis utilizado en el experimento fue el espectrofotométrico basado en la reacción del formaldehído con la acetilacetona (reacción de Hantzsch). Se hizo un estudio del tiempo que la reacción de Hantzsch lleva para completar empleando el calentamiento e nel horno de microondas. Luego se construyó una curva de calibración y se obtuvo la ecuación de la recta. Después se analizaron cinco muestras de productos usadas en cepillos progresivos utilizando el espectrofotómetro UV. Posteriormente se calcularon las concentraciones de las muestras analizadas. Entre las muestras analizadas las de número 1, 2 y 4 presentaron valores de absorbancias negativas. El hecho puede ser explicado porque la absorción negativa es fruto de un proceso matemático, que lleva a un cambio de referencia desde cero cuando ponemos el equipo con el blanco. Encuanto a la concentración de formaldehído, de las muestras analizadas, tres presentaron resultados por debajo del rango en que la Agencia Nacional de Vigilancia Sanitaria (ANVISA) permite como conservante y dos presentaron niveles de contenido de formaldehído muy por encima de lo permitido como conservante. Recordando que las normas de producción brasileñas no permite el uso del formaldehído como principio activo en la fabricación de productos capilares destinados a un tipo de alisamiento. Así se concluye que el objetivo propuesto en el trabajo fue alcanzado.

**Palabras clave:** Formaldehído; Pelo; Alisante.

## 1 Introdução

O formaldeído ou metanal, é um aldeído simples que possui apenas um carbono carbonílico ligado a dois hidrogênios —  $H_2CO$ , e é obtido pela oxidação do metanol. O formaldeído ou metanal é convencionalmente encontrado em solução aquosa 37% (m/v). Sendo um composto líquido incolor de odor forte e irritante, apresenta inflamabilidade, e é muito reativo e solúvel em água (FERREIRA, 2015).

Segundo a resolução 029/12, a concentração de formol permitida em produtos é de 0,2% em conservantes e endurecedores de unha. Já a resolução 36/09 proíbe o uso do formaldeído com a finalidade de alisar cabelo. O formaldeído então é muito usado em alisantes pela justificativa de que ele proporciona um efeito de alisamento mais prolongado e não provoca alterações na coloração do cabelo, desbotamento da cor (FRANQUILINO, 2013). A exposição a esta substância causa irritação na pele e nas mucosas, ocasionando nos indivíduos expostos e sem proteção dermatite, sintomas relacionados à irritação ocular, nas vias aéreas superiores causa a diminuição da função pulmonar, em concentrações mais elevadas causa infecção das vias aéreas inferiores, tosse entre outros e em casos de exposição por longos períodos pode causar câncer (SBP, 2017; INCA, 2018; MONAKHOVA, 2013). Assim o uso deste produto por cabeleireiros pode gerar sérios problemas de saúde ocupacional (ANVISA, 2018). Como estabelecido pela lei nº 6.437/1977, o uso de formaldeído em concentrações acima do permitido bem como seu acréscimo a produto acabado constitui infração sanitária (PLANALTO, 2018).

Embora todos os problemas que o uso de formaldeído venham a causar sejam bem documentados (SBP, 2017; INCA, 2018; ANVISA, 2018), o mesmo continua a ser usado indiscriminadamente em produtos para alisamento de cabelo há anos. O que pode ser comprovado pelas diversas publicações ao longo dos anos: CECCATO, 2013; CRIPPA, 2015; FERREIRA, 2015; SILVA, 2013; SBP, 2017; SILVESTRE, 2017. Tal uso indiscriminado expõe fortemente os profissionais da área, pois a aplicação de escovas progressivas não é feita pelo consumidor final e sim em estabelecimentos da área como salões de beleza, clínicas estéticas e outros estabelecimentos destinados à estética.

O presente trabalho como objetivo a quantificação do teor de formaldeído em amostras de alisantes capilares destinados a um tipo de alisamento chamado "escova progressiva". Para atingir tal propósito, procuramos usar o protocolo disponível no guia de controle de qualidade de produtos cosméticos desenvolvido pela ANVISA em 2008, que baseia-se no método de quantificação que aplica a técnica espectrofotométrica com base na reação de Hantzsch, onde a acetilacetona reage com

formaldeído, formando 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL). Este método tem uma etapa demorada em seu processo, que o aquecimento da solução reacional que leva entre 10 e 60 minutos dependendo do tipo de amostra, do protocolo consultado e da. Para melhorar tal processo, a etapa de aquecimento foi adaptada para uma técnica de aquecimento com forno de microondas, o que leva uma melhora significativa do tempo de reação, para menos de 1 minuto. A técnica de micro-ondas é usada em diversas atividades a fim de acelerar processos em que o aquecimento é necessário. É usada como uma forma de transferir de forma mais eficiente (SEDANO, 2012; RIBEIRO, 2011). Assim, dois objetivos podem ser estabelecidos no trabalho: a melhoria do protocolo da ANVISA (2008), e a quantificação de formaldeído em produtos comerciais destinados ao alisamento capilar para verificação da presença de formaldeído.

## 2 Metodologia

### 2.1 Materiais e reagentes

Materiais:

- Balão volumétrico de 100,00 mL;
- Balão volumétrico de 250,0 mL;
- Balão volumétrico de 500,0 mL;
- Bequer de 50 e 100 mL;
- Bureta de 25,00 mL e suporte universal e garras;
- Cubetas de vidro para espectrofotômetro de 1 cm — Shimadzu.
- Erlenmeyer de 50 mL;
- Frasco de vidro escuro de 50,00 mL;
- Pêra;
- Pipetas de 5,00; 10,00; e 25,00;
- Pipetas graduadas de 10 mL;

Equipamentos

- Espectrofotômetro UV Shimadzu, modelo 3000UV;
- Forno micro-ondas Philco;

Reagentes

- Ácido clorídrico PA — Merck;
- Ácido sulfurico PA — Analítica;
- Ácido acético PA — Analítica;
- Acetilacetona PA — Merck;
- Acetado de amônio PA — Merck;
- Álcoolisopropílico PA — Analítica;
- Alcool 1-butanol PA — Analítica;
- Álcoolisoamílico PA — Analítica;

- Água destilada;
- Formaldeído 37-40% PA Merck;
- Sulfato de amônio PA — Analítica;
- Amidosolúvel PA — Analítica;
- Iodeto de potássio PA — Merck;
- Solução de iodeto de potássio 10 %(m/v) preparada pela dissolução de KI previamente seco na estufa a 110°C;
- Solução de iodato de potássio 0,02 mol L<sup>-1</sup>, previamente seco na estufa a 110°C;
- Solução de tiosulfato de sódio;
- Cinco amostras de alisantes comerciais destinados ao alisamento pelo método escova progressiva.

## 2.2 Padronização da solução de formaldeído

A solução padrão de formaldeído utilizada nos experimentos foi padronizada por iodometria com solução padrão de tiosulfato de sódio em concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> (EN 120, 1992; EN 717-2, 1995; EN 717-3, 1996). Esta solução foi padronizada com iodato de potássio adicionando-se iodeto de potássio em meio ácido, utilizando-se solução de amido como indicador no ponto final da titulação (BOLOGNESI, 2010).

Um volume de 20 mL da solução de formaldeído foi misturado com 25 mL de solução de iodo em concentração 0,05 mol L<sup>-1</sup> e 10 mL de solução de hidróxido de sódio em concentração 1 mol L<sup>-1</sup>, levando-se ao abrigo da luz. Após 15 minutos, foram adicionados 15 mL de solução de ácido sulfúrico 1 mol L<sup>-1</sup>. O excesso de iodo foi então titulado com a solução de tiosulfato de sódio em concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizada, utilizando-se solução de amido como indicador próximo ao ponto final. Um Branco foi realizado em paralelo (BOLOGNESI, 2010).

A concentração de formaldeído foi determinada pela equação:

$$C = (V_0 - V) \times 15 \times C_{\text{tiosulfato}} \times 1000/20.$$

Onde:

C é a concentração da solução padrão de formaldeído, em mg L<sup>-1</sup>;

$C_{\text{tiosulfato}}$  é o volume de solução de tiosulfato de sódio obtido no ensaio em branco, em mL;

$V_0$  é o volume de solução de tiosulfato de sódio obtido na titulação no teste, em mL;

V é a concentração da solução de tiosulfato de sódio padronizada, em mol L<sup>-1</sup>.

A padronização da solução foi realizada em triplicata, com validade de sete dias para o uso. Todas as soluções padrões utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir de diluições adequadas da solução padronizada. (BOLOGNESI, 2010).

### **2.3 Curva analítica**

As soluções de padrão externo foram preparadas acrescentando em um Erlenmeyer de 50 mL, 5 mL de solução padrão de formaldeído, 5mL de reagente de acetilacetona, 20 mL de água. Logo após adicionou-se 1g de sulfato de amônio à amostra e agitou-se por 30 segundos. Então, a amostra foi aquecida por 25 segundos, resfriada em banho de gelo por dois minutos. Depois, acrescentou-se ao Erlenmeyer o álcool isopropílico/1-butanol/álcool isoamílico para separar as fases. Depois de separadas as fases, transferiu-se a fase superior para um tubo Falcon, pesa-se o mesmo e um tubo com água, que será o contrapeso e coloca-se o tubo em uma centrífuga a 1000 RPM por cinco minutos. O procedimento é necessário para que as fases aquosa e a do álcool separem-se completamente. A fase orgânica foi então retirada e colocada em uma cubeta para a medida da absorvância. O mesmo procedimento deve ser feito para as soluções de padrão externo de 10, 15, 20 e 25 mL de solução padrão de formaldeído.

### **2.4. Quantificação do formaldeído em alisantes.**

Foi preparada a solução da amostra de alisante como anteriormente descrito na parte de preparo de soluções. Após, repetiu-se o processo realizado com os padrões externos em que: adicionou-se 1g de sulfato de amônio a amostra e agitou-se por 30 segundos. Então, a amostra foi aquecida por 25 segundos e resfriada em banho de gelo por dois minutos. Depois acrescenta-se ao Erlenmeyer o álcool isopropílico 1-butanol/álcool isoamílico para separar as fases. Depois de separadas as fases, transferiu-se a fase superior para um tubo Falcon, pesou-se o mesmo e um tubo com água, que será o contrapeso, e colocou-se o tubo em uma centrífuga a 1000 RPM por cinco minutos. O procedimento foi necessário para que as fases aquosa e a do álcool se separem completamente. A fase orgânica foi então retirada e colocada em uma cubeta para a medida da absorvância. As análises foram realizadas em triplicata (ANVISA, 2008).

A amostra com solução testemunha foi analisada, ou seja, medida a sua absorvância. Para o mesmo foram seguidos os mesmos passos em comum realizados nas medidas de absorvância da curva padrão e análises de amostras.

A absorvância final da amostra foi a absorvância da amostra menos a absorvância da solução testemunha.

### 3 Resultados e Discussões

#### 3.1. Estudo do tempo da reação do formaldeído com a acetilacetona através do aquecimento no forno micro-ondas

Para descobrir o tempo da reação da acetilacetona com o formaldeído através do aquecimento no forno micro-ondas, foram realizadas medidas de absorvância das amostras variando o tempo de cinco em cinco segundos até 65 segundos. Os resultados são apresentados a seguir:

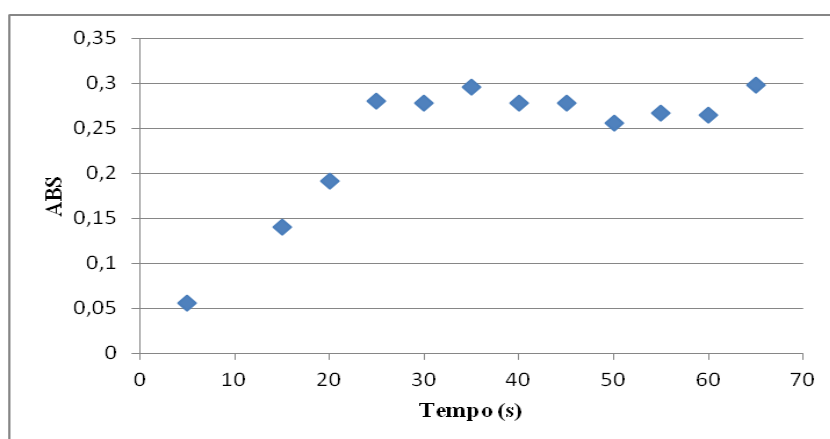


Figura 2: Absorbância do Cromóforo em função do tempo de aquecimento no micro-ondas condições de análise dos outros reagentes iguais às descritas na metodologia. Concentração de formaldeído adicionado de  $100\text{mg.L}^{-1}$ .

Segundo dados da literatura, o tempo em que a reação de Hantzsch o qual o formaldeído reage com amônia e com acetilacetona formando 3,5-diacetil-1,4- dihidrolutidina (DDL) é de cerca de uma hora e quinze minutos, podendo ser diminuído com aumento da temperatura (BOLOGNESI, 2010).

Segundo procedimentos realizados utilizando o banho-maria para aquecimento, o tempo da reação de Hantzsch  $60^{\circ}\text{C}$  é de dez minutos para a quantificação do teor de formol em cosméticos. Não foi encontrado em nossos estudos uma análise do tempo com a mesma reação, com a utilização de um forno micro-ondas, o que justificou o estudo realizado.

Portanto, foram feitas as medidas de absorvância e verificou-se que, a partir de 25 segundos, o valor da variação da absorvância foi pequeno;



concluimos assim, que o tempo para que a reação se complete é de 25 segundos com aquecimento no forno micro-ondas.

### 3.2 Curva analítica

A partir dos dados das concentrações e suas respectivas absorvâncias mensuradas, foi feita a Curva de Calibração, o que pode ser observado na figura.

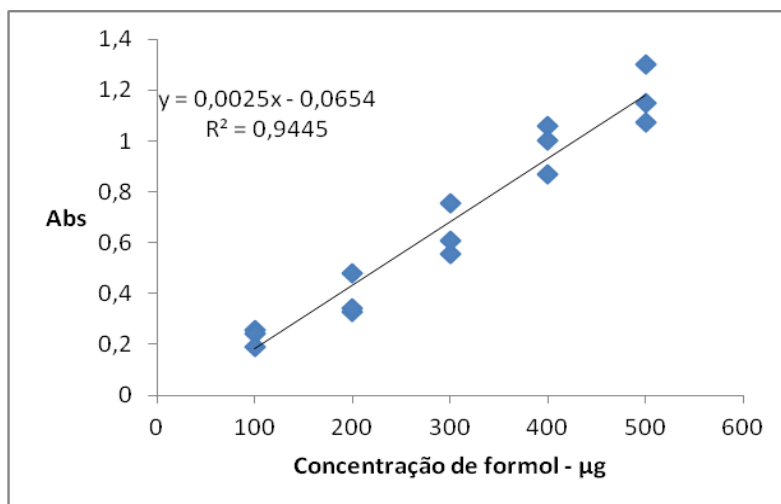


Figura 3 - Gráfico da Curva de Calibração.

A Figura 3 apresenta os valores obtidos dos resíduos, que referem-se ao valores obtidos da subtração entre as absorvâncias teórica e as absorvâncias para cada respectiva concentração.

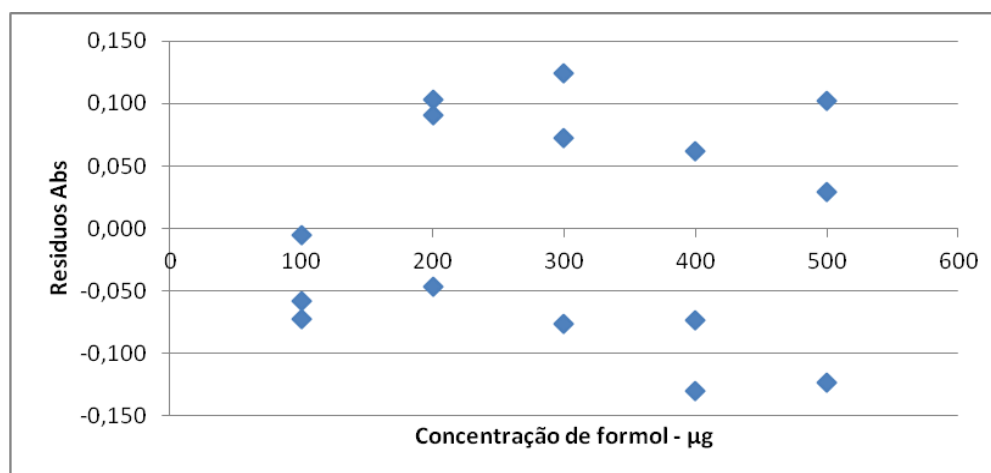


Figura 4 - Distribuição de resíduos versus a concentração de formol

Podemos analisar os resultados obtidos empregando o teste estatístico Q a partir da equação 1.

$$Q_{cal} = |P_p - P_d| f \quad (1)$$

Onde:

- $f = \text{Faixa } f = 0,124 - (-0,130) = 0,254$ .
- $P_d = \text{Ponto duvidoso} = -0,130$ ;
- $P_p = \text{Ponto mais próximo} = -0,123$
- $Q_{cal} = Q \text{ calculado}$

Portanto, como o valor de  $Q(0,0259) < Q_{cal}(0,473 = 95\% \text{ para } n = 15)$ , o conjunto de dados apresenta consistência, não indicando nenhum ponto anômalo. Além disso, podemos observar que não há homostaticidades nos resíduos nem anomalias que justifiquem uma crítica aos ajustes do modelo linear aos dados.

Na Tabela 1 estão descritos os dados obtidos pela análise de variância (ANOVA).

<b>A</b>	0,002486	<b>B</b>	-0,065400
<b>Sa</b>	0,000167	<b>Sb</b>	0,055421
<b>R<sup>2</sup></b>	0,944523	<b>Sr</b>	0,091525
<b>F<sub>calc</sub></b>	221,3317723	<b>GL</b>	13

Tabela 1. Valores obtidos na ANOVA.

A Análise de Variância mostra que o Sa é pequeno em relação à a, cerca de 7%, e que b é estatisticamente 0 (zero), uma vez que Sb é grande o suficiente para englobar o zero. R é 0,94, sendo suficientemente próximo de 1, indicando uma boa correlação entre o modelo e os pontos experimentais. O valor de  $F_{calculado}$  de 221 é 10 vezes maior que o valor de  $F_{tabelado}$ , que corresponde a 34,8, confirmando o ajuste do modelo aos pontos experimentais, bem como os demais dados demonstram o ajuste do modelo.

### 3.3 Resultados obtidos com a quantificação das amostras

Foram avaliadas cinco amostras de produtos usados nas chamadas escovas progressivas. Três dessas amostras eram chamadas de Botox — uma era o alisante convencional usado em escovas progressivas, e um alisante que tinha como princípio ativo a enzima lacase. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos.

<b>ABS</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Amostra 4</b>	<b>Amostra 5</b>
<b>1</b>	-0,217	-0,197	2,109	-0,205	3,445
<b>2</b>	-0,231	-0,188	1,306	-0,21	2,883
<b>3</b>	-0,206	-0,203	1,957	-0,205	2,993
<b>Testemunha</b>	-0,192	-0,208	-0,207	-0,207	-0,912
<b>1- testemunha</b>	-0,025	0,011	2,316	0,005	4,357
<b>2- testemunha</b>	-0,039	0,02	1,513	-0,003	3,795
<b>3- testemunha</b>	-0,014	0,005	2,164	0,002	3,905
<b>Média</b>	-0,026	0,012	1,998	0,001	4,019
<b>Desvio Padrão</b>	0,013	0,008	0,427	0,004	1,769

Tabela 2: Absorbâncias das amostras de alisantes e da solução testemunha.

Com os resultados obtidos na Tabela 2 pode-se verificar que as medidas das absorbâncias das amostras 1, 2, 4 e as respectivas soluções testemunhas deram negativas.

Para explicar esse fato, temos que voltar aos conceitos de transmitância e absorbância.

A transmitância é dada por  $T = P/P_0$ , e a absorbância é dada por  $A = -\log T = \log P_0/P$ . O equipamento de absorção molecular no UV/Vis<sub>z</sub> não mede a luz absorvida e sim a luz transmitida por inferência; ele admite que toda luz perdida na potência do feixe incidente ocorre devido à absorção do cromóforo (SKOOG, 2014).

Quando um feixe de radiação monocromática atravessa uma solução contendo uma espécie padrão absorvedora, gerada por uma reação específica com um reagente que gera cor a partir do analito, uma parte dessa energia é absorvida pelos cromóforos de interesse, parte é refletida e refratada, enquanto o restante é transmitido sendo detectada. Ou seja podemos interpretar a  $Abs_{Total} = Abs_{Cromf} + Abs_{Refl} + Abs_{Refr}$  (2) (SKOOG, 2014).

Ao zerar o equipamento com a cubeta cheia com a solução do Branco, dizemos artificialmente que  $Abs_{Branco} = Abs_{Refl} + Abs_{Refr}$  ou seja e a  $Abs = Abs_{Cromf}$  (3). Estamos artificialmente mudando o zero de posição e descontando os efeitos das perdas por refração e reflexão (SKOOG, 2014).

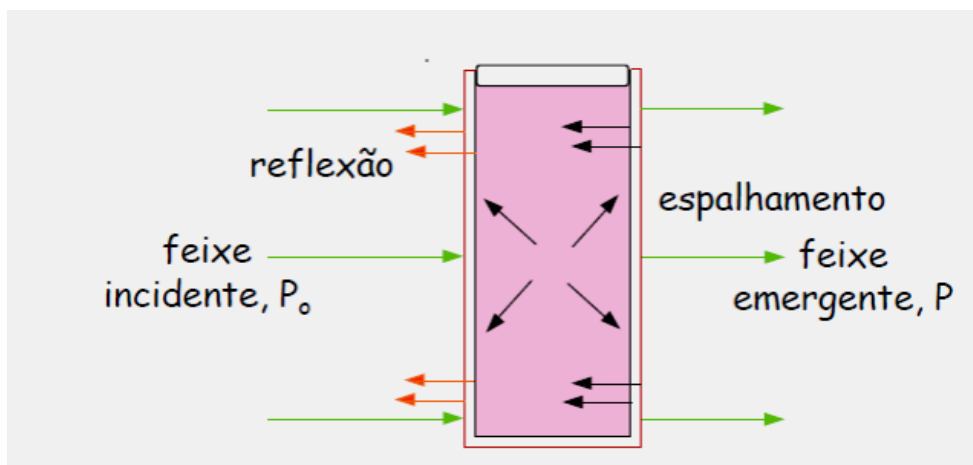


Figura 5 - Esquema mostrando o feixe incidente P<sub>0</sub> e o feixe emergente P.  
 Fonte: DENADAI, 2014.

Portanto, ao analisarmos amostras, acreditamos que o Branco foi feito de forma adequada.

Agora, quando analisamos amostras reais, existem substâncias que não estão presentes no Branco que podem produzir alterações na composição do meio implicando em aumento ou diminuição das reflexões e refrações além de cromóforos interferentes.

Observe que a nossa curva foi feita sobre a seguinte proposição (SKOOG, 2014):

$$Abs_{Total} = Abs_{Cromf} + Abs_{Refl} + Abs_{Refr} \quad (4)$$

Onde  $Abs_{Refl} + Abs_{Refr} = Abs_{Branco}$  (7) foram compensadas artificialmente. Ou seja, o equipamento faz:

$$Abs_{Cromf} = Abs_{Total} - Abs_{Refl} - Abs_{Refr} \quad (5)$$

Ou

$$Abs_{Cromf} = Abs_{Total} - Abs_{Branco} \quad (6)$$

Mas nossa amostra pode conter substâncias que podem introduzir novas componentes a equação:

$$Abs_{Total} = Abs_{Cromf} + Abs_{Refl} + Abs_{Refr} + Abs_{NovasRefl} + Abs_{NovasRefr} + Abs_{Interf} \quad (7)$$

Onde as substâncias introduzem três novos termos. Assim:

$$Abs_{Cromf} = Abs_{Total} - Abs_{Refl} - Abs_{Refr} - Abs_{NovasRefl} - Abs_{NovasRefr} - Abs_{Interf} \quad (8)$$

Termos	1	2	3	4	5
		6			

Observe que os termos 2 e 3 foram compensados como Branco, mas os novos termos que só aparecem na hora da análise da amostra. Estas alterações devem ser compensadas. Uma forma de compensar estas alterações é com o uso do chamado "Branco Testemunha". O uso do Branco Testemunha "O uso desta análise" só é possível quando a espectrometria de absorção no UV/Vis faz uso de um reagente para formar a cor. Assim, em um determinado comprimento de onda usado na análise para determinar a concentração da espécie cromófora gerada pela reação específica, a amostra, devidamente diluída, irá apresentar uma perda de potência do feixe que corresponde a soma das absorções do cromóforo, mais a perda devido as alterações nos índices de refração e reflexão alterando a refração e reflexão e outras substâncias que absorvam neste comprimento de onda. Se preparamos outra amostra sem adicionar o reagente que gera o cromóforo, iremos poder medir a perda de potencia do feixe referente à perda devido a refração e reflexão e outras substâncias que absorvam neste comprimento de onda (SKOOG, 2014). Assim:

$$Abs_{Branco\ Testemunha} = Abs_{NovasRefl} + Abs_{NovasRefr} + Abs_{interf} \quad (9)$$

$$E\ Abs_{Cromf} = Abs_{Total} - Abs_{Refl} - Abs_{Refr} - Abs_{NovaRefl} - Abs_{NovaRefr} - Abs_{Interf} \quad (10)$$

$$Ou\ Abs_{Cromf} = Abs_{Total} - Abs_{Branco} - Abs_{BrancoTestemunhaRefr} \quad (10)$$

Diminuindo a absorção da amostra da absorção do Branco Testemunha teremos o valor da absorção devido a espécie cromófora e poderemos calcular a concentração do cromóforo (SKOOG, 2014).

### Sinais da absorção.

Os sinais quando construídos adequadamente serão sempre positivos, mas podemos ter sinais de absorção negativa dependendo da situação. Isto não significa uma absorção negativa e sim uma má interpretação dos sinais pelo equipamento.

Observando a equação (SKOOG, 2014):

$$Abs_{Cromf} = Abs_{Total} - Abs_{Refl} - Abs_{Refr} - Abs_{NovaRefl} - Abs_{NovaRefr} - Abs_{Interf} \quad (11)$$

Ou:

$$Abs_{Cromf} = Abs_{Total} - Abs_{Branco} - Abs_{NovaRefl} - Abs_{NovaRefr} - Abs_{Interf} \quad (12)$$

$Abs_{interf}$  sempre irá ter uma contribuição positiva aumentando o sinal  $Abs_{cromf}$  indevidamente e portanto a  $Abs_{cromf}$  sempre terá o sinal negativo na expressão. Mas  $Abs_{NovaRefl}$  e  $Abs_{NovaRefr}$  pode ter um sinal trocado invertendo o sinal na expressão e teremos de somar valores dependendo da situação. A seguir iremos apresentar explicações para melhor esclarecer estas duas condições (SKOOG, 2014).

### Contribuições adicionadas

Imagine que todas as  $Abs$  sejam positivas, contribuindo para o sinal da  $Abs_{Total}$  (SKOOG, 2014).

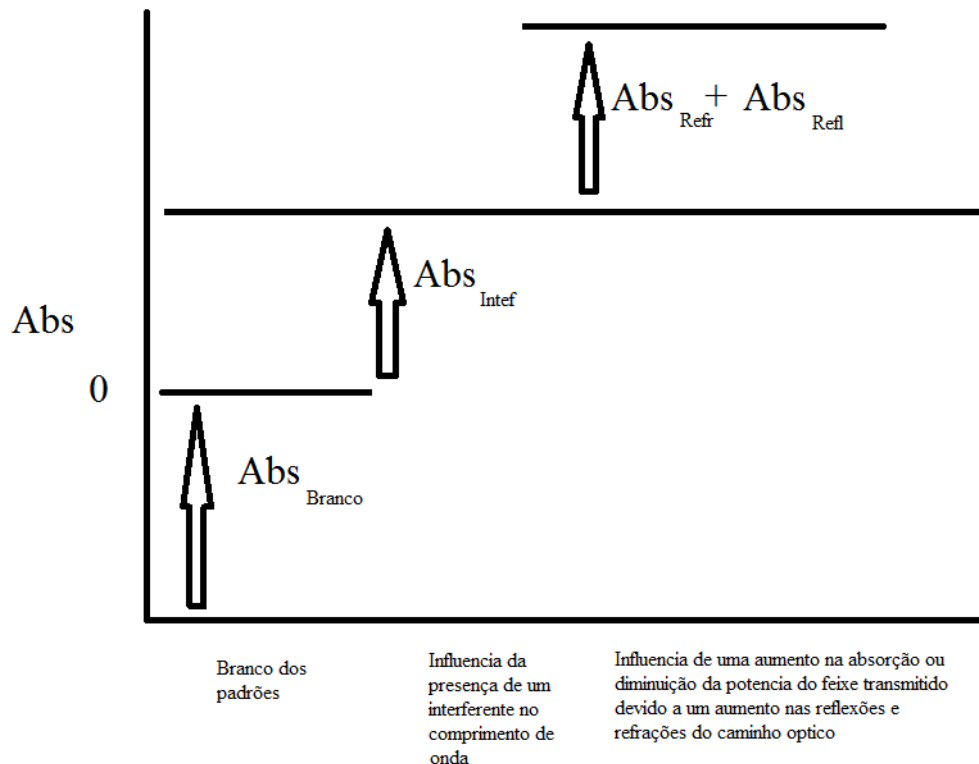


Figura 6 - Contribuições individuais para absorção total.  
Fonte: Próprios autores.

Em uma análise de uma amostra real em contraste com os padrões, o Branco irá compensar apenas os efeitos de refração e reflexão do solvente, e da cubeta e dos reagentes adicionados. Neste caso, os interferentes que podem alterar as condições experimentais são desconhecidos e seus efeitos não podem ser previstos e neutralizados no Branco. Em uma situação como esta, em que os interferentes alteram a absorção real, iremos ter uma absorção referente aos interferentes que

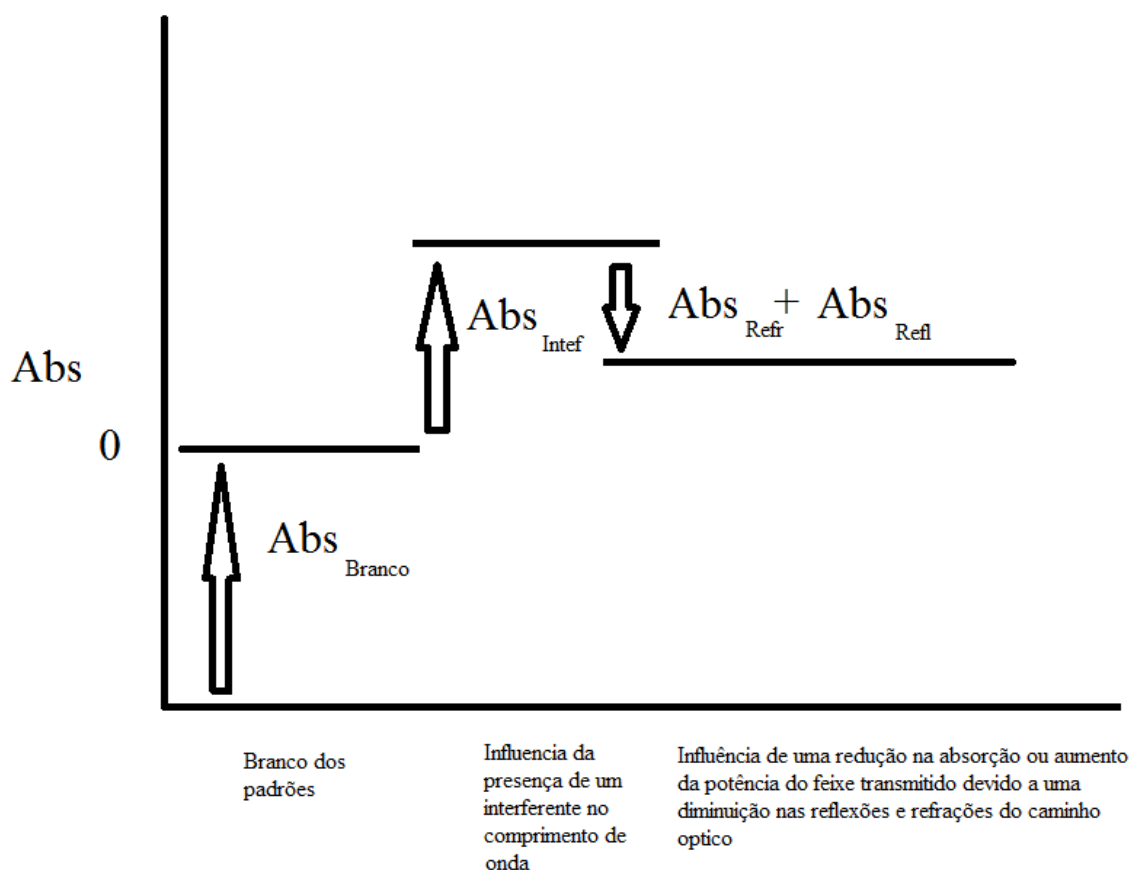
absorvem naquele comprimento de onda, mas teremos também uma componente referente aos interferentes que alteram os índice de refração e reflexão, aumentando, e, por conseqüência, aumentando também as perdas de potência do feixe de luz. O que leva o equipamento a registrar, equivocadamente, esta perda como aumento de Absorbância que identificamos na Figura 10. Como  $Abs_{Refr}$  e  $Abs_{Refl}$  (SKOOG, 2014) .

Observe que, nessa situação, a absorção sempre será maior que o real, e se não for feita a compensação pelo uso do Branco Testemunha, iremos incorrer em resultados maiores que o real (SKOOG, 2014).

A forma de conhecer estas contribuições é preparar o Branco Testemunha, que tem por objetivo medir os efeitos das contribuições da matriz da amostra sobre a absorção no comprimento de onda da análise e a influencia sobre os índices de refração e reflexão do conjunto solvente e cubeta (SKOOG, 2014).

### Contribuições subtraídas

Agora imagine uma situação onde o interferente presente, em vez de aumentar o índice de refração e reflexão, o faça diminuir fazendo com que a potência do feixe transmitido seja maior (SKOOG, 2014).



Fonte: Próprios autores.

Figura 7 - Contribuições individuais para absorção total.

Observe que na situação proposta na Figura 7, embora os interferentes tenham um efeito de melhora nos índices de refração e reflexão, ele irá causar um processo de aumento da incerteza, por não conhecermos seu valor. De qualquer forma, o valor deverá ser corrigido com base na absorção do Branco Testemunha.

Observe que se a  $Abs_{Interf}$  for nula ou tiver valor menor que a  $Abs_{Refl} + Abs_{Refr}$ , o sinal de absorbância irá ter um sinal negativo (Figura 8).

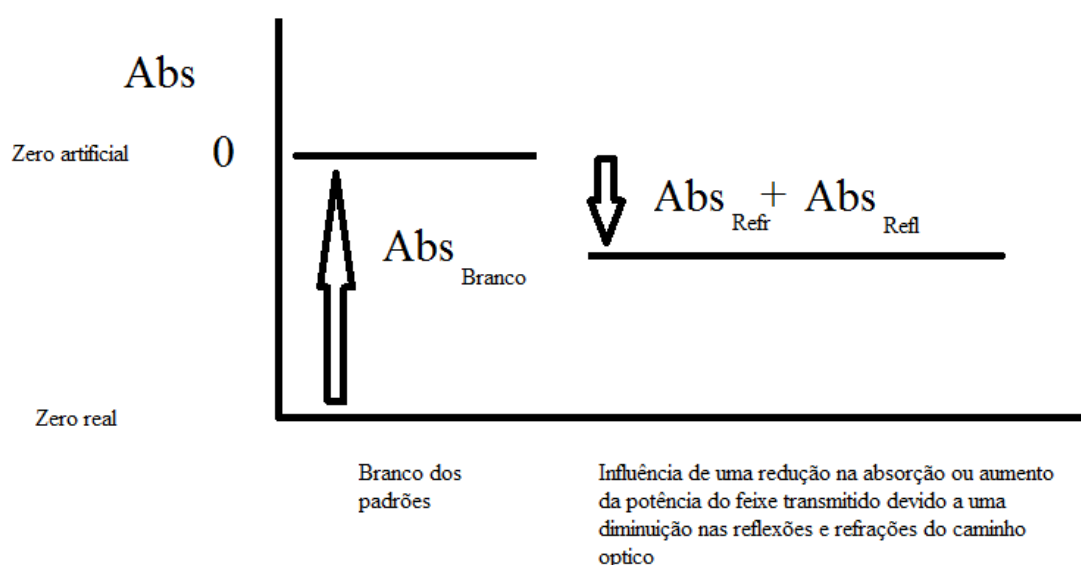


Figura 8 - Contribuições individuais para absorção total.

Fonte: Próprios autores.

Neste caso, devemos ter o cuidado de lembrar que a absorção negativa é fruto de um processo matemático, pois houve uma mudança de referencial do zero quando zeramos o equipamento com o Branco. Ou seja, dizemos para máquina que aquele valor de perda de potência é o zero. Só que ao introduzirmos uma amostra, esta pode ter substâncias que irão melhorar (diminuir a refração e reflexão) do caminho óptico aumentando a luz transmitida e levando a uma interpretação de que a absorção é negativa em relação ao zero artificial.

Os dados das medidas das absorbâncias menos as respectivas soluções testemunhas foram apresentados na Tabela 3:



Amostras	ABS – Testemunha	Máxima Concentração Permitida ANVISA (%)	Concentração µg	Concentração (P/P)(%)
1	-0,026	0,2	15,76	0,03
2	0,012	0,2	29,36	0,06
3	1,998	0,2	825,36	1,65
4	0,001	0,2	26,69	0,05
5	4,019	0,2	1633,2	3,27

Tabela 3: Medidas obtidas nas análises.

A concentração em µg mostrada na Tabela 6 foi obtida substituindo as absorbâncias obtidas na equação ( $Y = 0,0025 \cdot X - 0,0654$ ) obtida pela curva padrão.

A Figura 9 mostra uma comparação entre as concentrações obtidas experimentais e a máxima concentração permitida pela ANVISA como conservante.

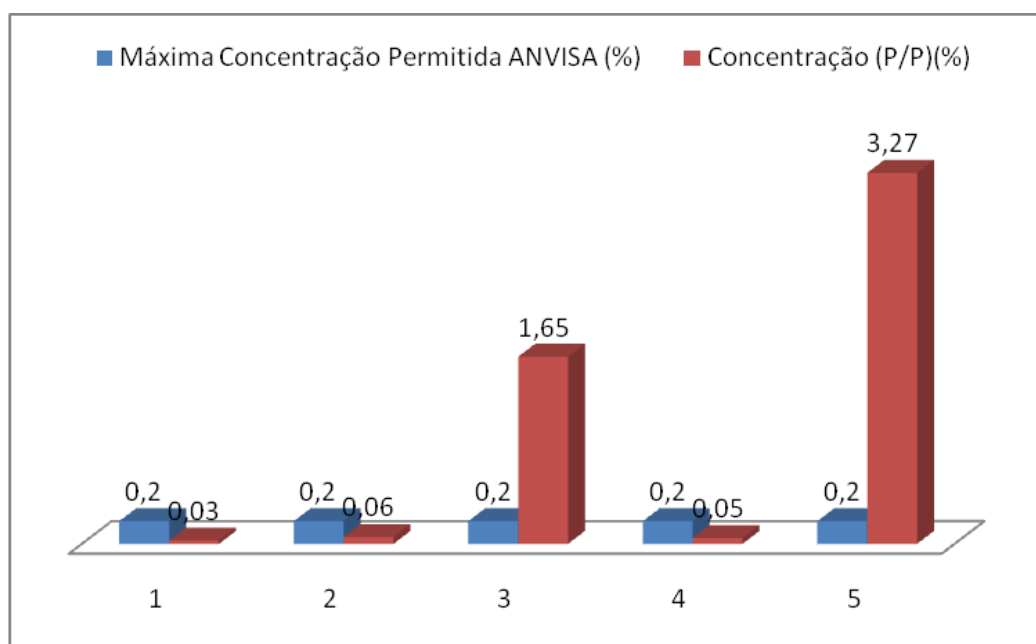


Figura 9 - Comparação entre a concentração máxima permitida pela ANVISA como conservante e a concentração encontrada nos alisantes.

A partir dos dados obtidos pode-se verificar que as amostras 3 e 5 apresentaram teores de formaldeído bem acima do permitido pela ANVISA como conservante, sendo que como princípio ativo em alisantes, não é permitido pela agência de vigilância sanitária. Com relação a amostra 3 já era esperado um grande teor de formaldeído por se tratar de uma

amostra de um alisante composto formaldeído e creme condicionador usado em escovas progressivas. Já a amostra 5, o resultado não condiz com a propaganda do fabricante do produto, que afirma que o mesmo não possui formaldeído. Foi constatado ao abrir o frasco contendo o alisante que o mesmo já apresentava um odor de formaldeído.

Lembrando que uso de cosméticos contendo concentrações de formol acima do permitido, pode causar irritação, coceira, queimadura, inchaço, descamação, vermelhidão do couro cabeludo, queda do cabelo, ardência, lacrimejamento dos olhos, falta de ar, tosse, prematuridade neonatal associada a uma série de complicações como, por exemplo, a própria paralisia cerebral, complicações fetais e para o recém-nascido tão graves como a má formação. Várias exposições podem causar, entre outras reações, câncer nas vias aéreas superiores (nariz, faringe, laringe, traquéia e brônquios), podendo até levar a morte (ANVISA, 2018). Visto que o cabeleireiro é quem fica exposto por um maior período às altas concentrações de formaldeído, reafirma-se a importância de fiscalização desses produtos.

Com relação as amostras 1, 2 e 4, foram informados pelos cabeleireiros que nos forneceram as amostras, que as mesmas não possuíam formaldeído, porém, em análise espectrofotométrica foi constatado pelos dados obtidos uma pequena concentração de formaldeído. No entanto, pelo método usado, a amostra conteria formaldeído se em contato com o reagente de acetilacetona formasse a cor amarela, e esse fato não foi observado visivelmente. Observando que a quantidade de concentração de formaldeído obtida foi muito pequena, e pode-se considerar que possíveis erros levaram a esses valores obtidos.

Devido ao tempo necessário à conclusão da pesquisa, que foi tema de Trabalho de Integralização Curricular, não pudemos avaliar um número maior de amostras.

#### **4 Conclusão**

Com os resultados obtidos de absorvâncias das amostras analisadas, verificou-se que três delas apresentaram absorvâncias negativas. O fato se deve a erros de refração e reflexão que ocorreram no momento das análises. A absorção negativa é fruto de um processo matemático anteriormente descrito, que leva a uma mudança de referencial do zero quando zeramos o equipamento com o Branco. Ou seja, "dizemos" para o espectrofotômetro que aquele valor de perda de potência é o zero, porém, ao introduzirmos uma amostra, esta pode conter substâncias que irão melhorar (diminuir a refração e reflexão) do caminho óptico e, dessa

forma, favorecer a luz transmitida e levar a uma interpretação de que a absorção é negativa em relação ao zero artificial.

Quanto às concentrações de formaldeído obtidas para as cinco amostras estudadas, das cinco amostras quatro não descreviam no rótulo a presença de tal produto, o que leva a crer que o formaldeído não foi empregado como conservante; logo, pode-se concluir que a presença do mesmo verificada em tais amostras deveu-se à reações químicas que ocorreram entre compostos orgânicos presentes na fórmula química do cosmético, que, em condições de aquecimento e oxidação, liberaram formaldeído. Verificou-se também que, em duas amostras, a concentração de formaldeído excedeu o valor permitido pela ANVISA, que seria de 0,2% como conservante. Estes fatos justificam a necessidade de uma fiscalização mais rigorosa e o desenvolvimento de protocolos mais completos e rápidos para quantificar possíveis compostos orgânicos, que, em determinadas condições físicas e químicas, liberariam formaldeído.

Pode-se constatar que o método espectrofotométrico para a quantificação de formaldeído, utilizando a reação de Hantzsch, foi satisfatório, sendo possível a realização das análises como o esperado. Provou-se eficiente em determinar a concentração de formaldeído em produtos cosméticos destinados ao alisamento capilar, inclusive em produtos que no rótulo se diziam livres de formaldeído, e ainda mostrou que o uso do micro-ondas, no lugar do banho-maria como meio de aquecimento, torna o procedimento mais eficiente por reduzir consideravelmente o tempo das análises.

## Referências

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BR). **Cosméticos – Material de Divulgação – Cartilha Alisantes**. Brasília. DOU. 2007.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BR). **Cosméticos – Formol, Glutaraldeído, Alisante e Escova Capilar**. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/transparencia>. Acessado em 11/01/2016.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BR). **Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos**; Brasília. DOU. 2008.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BR). **Resolução RDC nº 36 de 17 de junho de 2009**. Brasília. DOU. 2009.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BR). **Resolução RDC nº 29 de 01 de Junho de 2012**. Brasília. DOU. 2012.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BR). **Folder Alisantes e formol**. Brasília. DOU. 2016.

Felix, L.A; Silva, E; Knupp, V.F. *Quantificação do teor de formaldeído em amostras de alisantes capilares usados em escovas progressivas*. R. Laborativa, v. 7, n. 2, p. 40-60, out./2018.

BOLOGNESI, L. **Quantificação e formaldeído em extrato aquoso obtido da emissão de painéis de madeira por espectrofotometria acoplada à injeção em fluxo.** Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2010.

BRASIL, **Lei 6437 de 20 de agosto de 1977.** Configura infrações a legislação sanitária federal, estabelece as sanções respectivas e dá outras providências. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l6437.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6437.htm). Acessado em 13/04/2018.

CECCATO D. A. **Determinação da concentração de formaldeído em alisantes capilares e comparação com a legislação vigente para efeitos de prevenção de intoxicação de usuários.** In: XVIII Encontro de Ensino, Pesquisa e Extensão. 2013. Presidente Prudente: Universidade do Oeste Paulista, 2013.

CRIPPA V. O.; TEIXEIRA L. R. F.; REBELLO L. C., **Análise quali-quantitativa de formaldeído em amostras de produtos destinados ao alisamento capilar utilizados em salões de beleza no município de Linhares, ES** — Brasil. v. 27, e 1. a, pp 22-27, 2015.

DENADAI, P. J. **Apostila de Analise Instrumental.** Escola Técnica Estadual Tiguatira. 2014.

FERREIRA, L. A.; BRAGA D. C. Substâncias ativas do alisamento capilar e seus mecanismos de ação. **Electronic Journal of Pharmacy**, vol. XIII, n. 2, p. 56-63, 2016.

FERREIRA V. T. **Avaliação semi-quantitativa da concentração de formaldeído em formulações cosméticas de alisamento progressivo e selantes capilares.** Universidade de Brasília — Faculdade de Ceilândia — Curso de Farmácia. Ceilândia — DF. 2015.

FRANÇA, S. A. **Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/relaxamento e posterior tingimento.** Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. 2014.

FRANQUILINO E. Escovas progressivas: mecanismo de ação, opções ao formol e novidades do mercado. **Cosmetics & Toiletries**, 25(25): 21-25, 2013.

INCA. Instituto Nacional do Câncer. **Formol ou Formaldeído.** Disponível: [http://www1.inca.gov.br/conteudo\\_view.asp?ID=795](http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795). Acesso em 22 de março de 2018.

MONAKHOVA Y. B.; KUBALLA T.; MILDAU G.; KRATZ E.; KECK-WILHELM A; TSCHIRSCH C.; LACHENMEIER, D. W. Formaldehyde in hair straightening products: Rapid H NMR determination and risk assessment. Intern. **J Cosmetic Sci.** 35: 201-206, 2013.

RIBEIRO M. S. **Desenvolvimento de um processo analítico in situ para a determinação de formaldeído livre em biodiesel.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2011.

SBP-SOCIEDADE BRASILEIRA DE PEDIATRIA — Departamento Científico de Aleitamento Materno. **Uso de medicamentos e outras substâncias pela mulher durante a amamentação.** Nº 4, 2017.

SEDANO, M. V. **Micro-ondas como alternativa tecnológica para aumento do rendimento industrial da cana-de-açúcar.** Universidade do Oeste Paulista — UNOESTE: Presidente Prudente, SP, 2012.

Felix, L.A; Silva, E; Knupp, V.F. *Quantificação do teor de formaldeído em amostras de alisantes capilares usados em escovas progressivas.* R. Laborativa, v. 7, n. 2, p. 40-60, out./2018.

SILVA G. L.; PRETE M. C.; GALÃO O. F. **Determinação de formol em amostras de produtos de alisamento capilar.** **Rev. Ciênc. Exat. e Tecnol.**, 34(2): 167-170, 2013.

SILVESTRE, A. L. P.; FAGÁ M.; CHIARI, B. G.; ANDRÉO, B. G. C.; PILON, T. P. F. Análise qualitativa do formaldeído em amostras de alisantes capilares obtidas em salões de beleza de Araraquara-SP. **Rev Ciên Farm Básica Apl.**, v. 38, Supl. 1, Agosto 2017.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica.** 9ª edição, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2014.

VARGAS E. D. W. **Métodos de análise de formaldeído e otimização da Reação de Hantzsch.** Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa.** 6º edição, Rio de Janeiro: LTD, 2012.

Artigo apresentado em: 26/04/2018

Aprovado em: 20/06/2018

Versão final apresentada em: 05 /09/2018